A propos de l'aspirine

Bac S 2004 Métropole (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Déterminer, à l'équilibre, la concentration $[H_3O^+]_{éq}$ en ions oxonium dans la solution S.

Données utiles $pH = 2{,}9$

Par définition du pH : $[H_3O^+]_{éq} = c^\circ \times 10^{-pH}$ avec $c^\circ = 1\ mol \cdot L^{-1}$.

$[H_3O^+]_{éq} = 10^{-2{,}9}$

$$\boxed{[H_3O^+]_{éq} = 1{,}3 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}}$$

COMPRENDRE
Le pH est donné au dixième : la concentration qui en découle n'est fiable qu'à deux chiffres significatifs au mieux. Tous les résultats tirés de ce pH sont donc écrits avec deux chiffres.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$10^{-2.9}$

$\approx$ 0.001258925

1.2 Écrire l'équation de la réaction entre l'acide acétylsalicylique AH et l'eau.

L'acide AH cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base (couples AH/A^- et H_3O^+/H_2O).

$$\boxed{AH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$$

COMPRENDRE
La double flèche annonce une transformation limitée : la suite de l'exercice le confirme, puisque l'avancement final reste inférieur à l'avancement maximal.

1.3 Déterminer l'avancement final x_f de la réaction, en s'aidant éventuellement d'un tableau d'avancement.

Données utiles $pH = 2{,}9$; $V_S = 500{,}0\ mL$

Tableau d'avancement (quantités en mol, l'eau est le solvant, en excès) :

	AH	A^-	H_3O^+
état initial ($x = 0$)	$c_S V_S$	0	0
en cours (x)	$c_S V_S - x$	x	x
état final (x_f)	$c_S V_S - x_f$	x_f	x_f

Dans l'état final, $n(H_3O^+)_{éq} = x_f$, donc $x_f = [H_3O^+]_{éq} \times V_S = 10^{-pH} \times V_S$.

$x_f = 10^{-2{,}9} \times 0{,}5000$

$$\boxed{x_f = 6{,}3 \times 10^{-4}\ mol}$$

PIÈGE
Reprendre la valeur arrondie $1{,}3 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$ donne $6{,}5 \times 10^{-4}\ mol$. Il faut garder $10^{-2{,}9}$ dans le calcul et n'arrondir qu'à la fin.

COMPRENDRE
Les ions oxonium apportés par l'autoprotolyse de l'eau sont négligés : à pH 2,9, ils sont en quantité infime devant ceux produits par l'acide.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$10^{-2.9} \times 0.5000$

$\approx$ 6.294627×10^{-4}

1.4 Déterminer l'avancement maximal x_{max} de la réaction.

Données utiles $c_S = 5{,}55 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_S = 500{,}0\ \text{mL}$

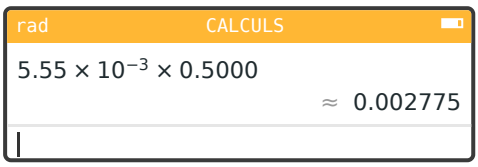
L'eau étant en excès, AH est le réactif limitant. Si la transformation était totale, il disparaîtrait entièrement : $c_S V_S - x_{max} = 0$.

$$x_{max} = c_S \times V_S = 5{,}55 \times 10^{-3} \times 0{,}5000$$

$$\boxed{x_{max} = 2{,}78 \times 10^{-3}\ \text{mol}}$$

PIÈGE
Oublier de convertir V_S en litres : $500{,}0\ \text{mL} = 0{,}5000\ \text{L}$.

À LA CALCULATRICE



1.5 Déterminer le taux d'avancement final τ de la réaction. La transformation étudiée est-elle totale ?

Données utiles x_f (1.3) ; x_{max} (1.4)

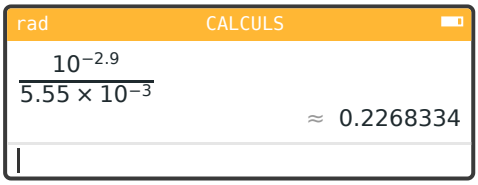
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{10^{-\text{pH}} \times V_S}{c_S \times V_S} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c_S}$$

$$\tau = \frac{10^{-2{,}9}}{5{,}55 \times 10^{-3}} = 0{,}23$$

$\tau = 0{,}23$ soit $23\ \%$; comme $\tau < 1$, la transformation n'est pas totale, elle est limitée.

MÉTHODE
Simplifier l'expression littérale avant de calculer : le volume disparaît, et l'on évite d'utiliser deux valeurs déjà arrondies.

À LA CALCULATRICE



2.1 Exprimer l'avancement final x_f en fonction de σ, des conductivités molaires ioniques utiles et du volume V_S.

D'après le tableau d'avancement, $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}} = n(\text{A}^-)_{\text{éq}} = x_f$, donc

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{A}^-]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V_S}$$

La relation (1) devient : $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-})\,\dfrac{x_f}{V_S}$

$$\boxed{x_f = \frac{\sigma \times V_S}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}}}$$

COMPRENDRE
La réaction forme autant d'ions A^- que d'ions H_3O^+ : c'est cette égalité qui permet de factoriser la relation (1).

2.2 En déduire la valeur de x_f.

Données utiles $\sigma = 44\ \text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$; $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35{,}0\ \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{A}^-} = 3{,}6\ \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $V_S = 500{,}0\ \text{mL}$

Le volume doit être exprimé en m^3 : $V_S = 0{,}5000\ \text{L} = 0{,}5000 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$.

$$x_f = \frac{44 \times 0{,}5000 \times 10^{-3}}{35{,}0 + 3{,}6}$$

$$\boxed{x_f = 5{,}7 \times 10^{-4}\ \text{mol}}$$

PIÈGE
Laisser V_S en litres donne un résultat mille fois trop grand. Avec σ en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ et λ en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, les concentrations sont en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{44 \times 0.5000 \times 10^{-3}}{35.0 + 3.6} \approx 5.699482 \times 10^{-4}$$

COMPRENDRE

Les millisiemens se simplifient entre numérateur et dénominateur, inutile de les convertir. On vérifie que $x_f < x_{max}$, et que la valeur est proche de celle de la question 1.3.

2.3 Calculer les concentrations molaires à l'équilibre des espèces AH, A^- et H_3O^+.

Données utiles $c_S = 5{,}55 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; expression de x_f (2.1)

$$[A^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \frac{x_f}{V_S} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}}$$

$$[A^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \frac{44}{35{,}0 + 3{,}6} = 1{,}1\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1{,}1 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Conservation de la matière : $[AH]_{éq} = \frac{c_S V_S - x_f}{V_S} = c_S - \frac{x_f}{V_S}$

$$[AH]_{éq} = 5{,}55 \times 10^{-3} - 1{,}14 \times 10^{-3} = 4{,}4 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[A^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = 1{,}1 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[AH]_{éq} = 4{,}4 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE

$1\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et non 10^3 : un mètre cube contient mille litres, il y a donc mille fois moins de matière dans un litre.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{44}{35.0 + 3.6} \approx 1.139896$$

$$5.55 \times 10^{-3} - \frac{44}{35.0 + 3.6} \times 1 \times 10^{-3} \approx 0.004410104$$

2.4 Donner l'expression de la constante d'équilibre K associée à la réaction entre l'acide AH et l'eau, puis la calculer.

Données utiles concentrations à l'équilibre non arrondies (2.3)

L'eau, solvant, n'apparaît pas dans l'expression (concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$K = \frac{[A^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}}$$

$$K = \frac{(1{,}14 \times 10^{-3})^2}{4{,}41 \times 10^{-3}}$$

$K = 2{,}9 \times 10^{-4}$

PIÈGE

Calculer avec les valeurs arrondies à deux chiffres ($1{,}1$ et $4{,}4$) conduit à $2{,}8 \times 10^{-4}$. Il faut garder un chiffre de plus dans les calculs intermédiaires.

COMPRENDRE

K est la constante d'acidité K_A du couple AH/A^-. Le sujet donne $pK_A = 3{,}5$, soit $K_A = 10^{-3{,}5} = 3{,}2 \times 10^{-4}$: le résultat est cohérent.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{(1.14 \times 10^{-3})^2}{4.41 \times 10^{-3}} \approx 2.946939 \times 10^{-4}$$

3 Conclure brièvement sur la précision des deux techniques, sans calcul d'erreur relative.

Données utiles pH-métrie : x_f entre $5{,}0 \times 10^{-4}$ et $7{,}9 \times 10^{-4}$ mol ; conductimétrie : x_f entre $5{,}6 \times 10^{-4}$ et $5{,}8 \times 10^{-4}$ mol

Avec le pH-mètre, l'intervalle des valeurs possibles de x_f a une largeur de $2{,}9 \times 10^{-4}$ mol. Avec le conductimètre, cette largeur n'est que de $0{,}2 \times 10^{-4}$ mol.

L'encadrement de x_f est beaucoup plus étroit par conductimétrie : cette technique est ici la plus précise.

COMPRENDRE
Le pH est un logarithme : un écart de 0,1 unité multiplie ou divise la concentration par $10^{0{,}1} \approx 1{,}26$. La conductivité, elle, est proportionnelle à x_f.