Nouvelle Calédonie Mars 2004 session de rattrapage bac 2003

EXERCICE I. CONSTANTE D'ACIDITÉ DE L'ACIDE BENZOÏQUE (4 points)

La littérature donne les constantes d'acidité à 25°C. Cet exercice propose une méthode conductimétrique pour déterminer la constante d'acidité de l'acide benzoïque à 20°C, température usuelle dans les laboratoires.

Cette méthode ne nécessite pas de disposer des valeurs numériques des conductivités molaires ioniques à 20°C, non données dans la littérature.

L'acide étudié est l'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$.

On exploite les résultats des mesures de la conductivité σ de solutions d'acide benzoïque de différentes concentrations préparées par dilution d'une solution S_0 de concentration molaire apportée c_0.

L'acide benzoïque étant difficilement soluble dans l'eau, la concentration molaire apportée c_0 de cette solution n'est pas connue de façon sure à partir de sa préparation. Il faut donc préalablement doser cette solution. On réalise un titrage conductimétrique.

Les deux parties à traiter sont indépendantes.

1. Détermination préalable de la concentration molaire apportée de la solution S_0 d'acide benzoïque par titrage.

Mode opératoire

- *Dans un becher, on introduit un volume V = 100,0 mL de la solution aqueuse S_0 d'acide benzoïque.*
- *On plonge la cellule de conductimétrie dans cette solution.*
- *On verse à l'aide d'une burette graduée une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou soude $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ de concentration molaire apportée $c_b = 1{,}0\times10^{-1}$ mol.L^{-1}, en notant à chaque ajout la conductivité σ de la solution.*

  La figure 1 ci-dessous, représente les valeurs de la conductivité σ pour les différents volumes V_b de soude versés.

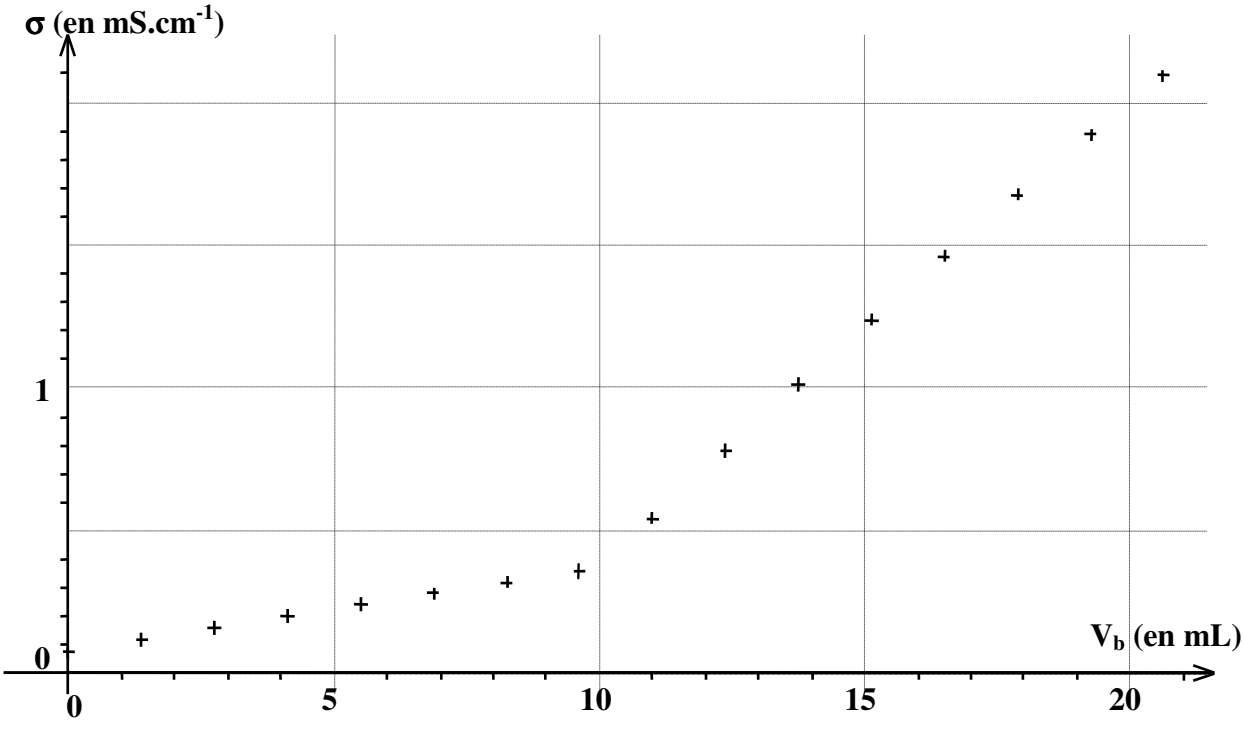


Figure 1

Questions

1.1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation, considérée comme totale, qui se produit au cours de ce dosage.

1.2. En utilisant les résultats expérimentaux et en donnant la définition de l'équivalence, déterminer la concentration molaire c_0 de la solution S_0 en acide benzoïque apporté.

2. Constante d'acidité de l'acide benzoïque

Mode opératoire

- *À l'aide de la solution S_0 de concentration molaire apportée c_0, on prépare des solutions diluées de concentrations décroissantes :*
  $5{,}0\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $2{,}5\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $2{,}0\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ;
  $1{,}0\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $6{,}7\times10^{-4}$ mol.L^{-1} ; $5{,}0\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.
- *On mesure la conductivité σ de la solution S_0 et des solutions diluées en plongeant dans chaque solution la même cellule de conductimétrie.*
  Le tableau ci-dessous donne les résultats des mesures :

c (en mol.L^{-1})	$1{,}0\times10^{-2}$	$5{,}0\times10^{-3}$	$2{,}5\times10^{-3}$	$2{,}0\times10^{-3}$	$1{,}0\times10^{-3}$	$6{,}7\times10^{-4}$	$5{,}0\times10^{-4}$
σ (en µS.cm^{-1})	273,4	189,0	132,0	115,0	81,3	61,7	52,1

On négligera l'autoprotolyse de l'eau.

Questions

2.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

2.2. *On considère un volume V de la solution d'acide benzoïque de concentration molaire apportée c.*
Recopier et compléter le tableau descriptif de l'évolution du système.

Équation chimique		$C_6H_5CO_2H$ + ….. = ….. + …..			
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)			
État initial	0	n_0 =			
État intermédiaire	x	n =			
État final ou équilibre	$x_f = x_{éq}$	n_f =			

2.3. Donner, en fonction de la concentration c et du volume V, l'expression littérale du quotient de réaction Q_r et celle de la constante d'acidité K_a de l'acide benzoïque.

2.4. Définir le taux d'avancement final τ de la transformation.

2.5. Montrer que l'avancement final ou avancement à l'équilibre est : $x_f = x_{éq} = \tau.c.V$.

2.6. Exprimer la constante d'acidité K_a en fonction du taux d'avancement final τ et de la concentration c de la solution.

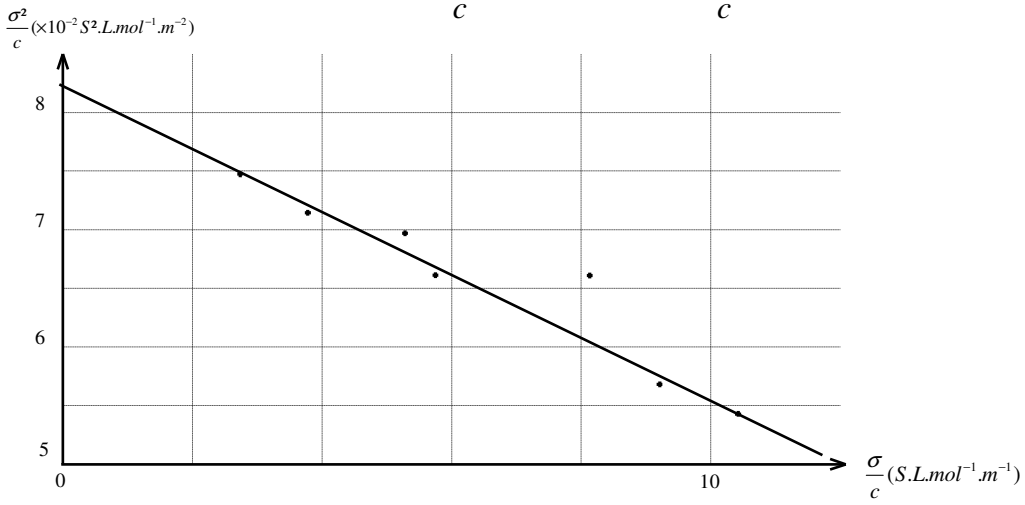
2.7. Donner la relation entre la conductivité σ de la solution et les conductivités molaires ioniques des ions présents $\lambda_{H_3O^+}$ et $\lambda_{C_6H_5CO_2^-}$.

Établir la relation entre la conductivité σ, le taux d'avancement final τ, la concentration c de la solution et un coefficient $a = \lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_6H_5CO_2^-}$.

2.8. *En utilisant l'expression de la constante d'acidité K_a et celle du taux d'avancement final τ obtenues dans les questions précédentes, on obtient la relation 1 suivante :*

$$\frac{\sigma^2}{c} = -K_a.a.\frac{\sigma}{c} + K_a.a^2 \qquad \textbf{relation 1}$$

La figure 2 ci-après représente les variations de $\frac{\sigma^2}{c}$ en fonction de $\frac{\sigma}{c}$ pour les différentes mesures effectuées.



*L'équation de la droite obtenue (**qui n'est pas à établir**) est :*

$$\frac{\sigma^2}{c} = -2,63\times10^{-3}.\frac{\sigma}{c} + 8,15\times10^{-2} \qquad \textbf{relation 2}$$

À partir de la relation 1, donner les expressions littérales du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentée.
Déduire de ces résultats et de la relation 2 la valeur de la constante d'acidité de l'acide benzoïque à la température de l'expérience.