

DS N°3-PARTIE CHIMIE

Durée : 1H15**CALCULATRICE NON AUTORISEE****Détermination d'une constante d'équilibre par deux méthodes :****20pts**

Quelques valeurs numériques pouvant aider à la résolution des calculs :

$\log(2,0 \cdot 10^{-4}) = -3,7$	$\frac{2}{2,3} = 0,87$	$\frac{2}{2,7} = 0,74$	$\frac{2}{3} = 0,67$	$(10^a)^b = 10^{ab}$
$1,0 \cdot 10^{-3} = 10 \cdot 10^{-4}$	$(1,25)^2 = 1,56 \approx 1,6$	$\frac{4}{2,5} = 1,6$	$\frac{5}{4} = 1,25$	$\frac{100}{1,25} = 80$

1. La transformation chimique étudiée :

L'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, également appelé **acide acétique**, réagit de façon limitée avec l'eau selon l'équation chimique : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

- 1.1. Donner la définition d'un acide selon Brønsted. *0.5pt*
- 1.2. Dans l'équation ci-dessus, identifier puis écrire les deux couples acide/base mis en jeu. *0.5pt*
- 1.3. Exprimer la constante d'équilibre K associée à l'équation de cet équilibre chimique. *1pt*

2. Étude pH-métriques :

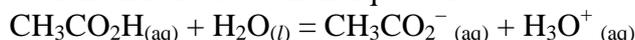
Une solution d'acide éthanoïque, de concentration molaire initiale $c_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ a un pH de 3,70 à 25°C.

- 2.1. Déterminer la quantité de matière initiale d'acide éthanoïque n_1 . *1pt*
- 2.2. Compléter le tableau d'avancement **joint en annexe 1 (à rendre avec la copie)** en fonction de n_1 , x_{max} ou x_f . Exprimer puis calculer l'avancement maximal théorique noté x_{max} . Justifier la réponse. *2pts*
- 2.3. Dédurre, de la mesure du pH, la concentration molaire finale en ions oxonium de la solution d'acide éthanoïque.
Exprimer puis calculer l'avancement final expérimental de la réaction noté x_f . *2pts*
- 2.4. Donner l'expression littérale du taux d'avancement final τ_1 de la réaction. Vérifier, en posant l'opération, que τ_1 est égal à $7,4 \cdot 10^{-2}$.
La transformation étudiée est-elle totale ? Justifier la réponse. *1.5pts*
- 2.5.1. Exprimer puis calculer la concentration molaire finale en ions éthanoate $\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$. *0.5pt*
- 2.5.2. Exprimer la concentration molaire finale effective de l'acide éthanoïque $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f$.
Calculer sa valeur. *1pt*
- 2.6. Vérifier, en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de cet équilibre chimique est égale à $1,6 \cdot 10^{-5}$. *1pt*

3. Étude conductimétrique :

On mesure ensuite, à 25°C, la conductivité d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le conductimètre indique : $\sigma = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.

On rappelle l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau :



- 3.1. On néglige toute autre réaction chimique. Citer les espèces ioniques majoritaires présentes dans cette solution.
Donner la relation liant leur concentration molaire. *1pt*

3.2. Donner l'expression littérale de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations molaires finales en ions oxonium et en ions éthanoate. **0.5pt**

3.3. Donner l'expression littérale permettant d'obtenir les concentrations molaires finales ioniques en fonction de σ , $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$, $\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}$. **1pt**

Déterminer la valeur de la concentration molaire finale en ions oxonium et éthanoate en mol.m^{-3} , puis en mol.L^{-1} . **1pt**

Données : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ $\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

3.4. L'expérimentateur affirme que dans le cas présent, la solution d'acide éthanoïque est suffisamment concentrée pour pouvoir faire les approximations suivantes:

Approximation 1: la concentration molaire finale en ions éthanoate est négligeable devant la concentration initiale en acide éthanoïque. Ceci se traduit par l'inégalité: $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f < \frac{c_2}{50}$

Approximation 2: la concentration molaire finale en acide éthanoïque est quasiment égale à la concentration molaire initiale en acide éthanoïque: $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f \approx c_2$

3.4.1. Comparer les valeurs de c_2 et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$ (calculée à la question 3.3.). L'approximation n°1 est-elle justifiée? **1pt**

3.4.2. En supposant que l'approximation n°2 soit vérifiée, que peut-on dire de la dissociation de l'acide? En déduire si la transformation chimique est totale, limitée ou très limitée. Justifier la réponse. **1pt**

3.4.3. En tenant compte de l'approximation n°2, vérifier, en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre K_2 associée à l'équation de cet équilibre chimique est égale à $1,56 \cdot 10^{-5}$. **1pt**

3.4.4. Le taux d'avancement final pour la solution considérée est donné par l'expression:

$$\tau_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f}{c_2}$$

Vérifier, en posant l'opération, que le taux d'avancement final de la réaction τ_2 est égal à $1,25 \cdot 10^{-2}$. **0.5pt**

4. Conclusion :

On vient d'étudier deux solutions d'acide éthanoïque de concentrations initiales différentes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	Concentration molaire initiale d'acide éthanoïque	Constante d'équilibre	Taux d'avancement final
Étude pHmétrique	$c_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$	$\tau_1 = 7,40 \cdot 10^{-2}$
Étude conductimétrique	$c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	$K_2 \approx 1,6 \cdot 10^{-5}$	$\tau_2 = 1,25 \cdot 10^{-2}$

4.1. La constante d'équilibre K dépend-elle de la concentration initiale en acide éthanoïque? Justifier la réponse à partir du tableau. **0.5pt**

4.2. Le taux d'avancement final d'une transformation chimique limitée dépend-il de l'état initial du système chimique? Justifier la réponse à partir du tableau. **0.5pt**

4.3. Un élève propose les deux affirmations suivantes. Préciser si elles sont justes ou fausses, une justification est attendue. **1pt**

Affirmation 1: Plus l'acide est dissocié et plus le taux d'avancement final τ est grand.

Affirmation 2: Plus la solution d'acide éthanoïque est diluée, moins l'acide est dissocié.