

TS	Chimie	Détermination d'une constante d'acidité par deux méthodes	Exercice résolu
----	--------	---	-----------------

### Enoncé

#### Données :

- Conductivités molaires ioniques :  $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,9 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  et  $\lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

#### A. Première partie : la transformation chimique étudiée

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

1. Dans l'équation ci-dessus, identifier les deux couples acide/base mis en jeu.
2. Exprimer la constante d'acidité  $K_A$  du couple de l'acide éthanóïque.

#### B. Deuxième partie : étude pH-métrique

Une solution de concentration molaire  $c_1 = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en acide éthanóïque apporté et de volume

$V_1 = 100 \text{ mL}$  a un pH de 3,70 à 25°C.

1. Déterminer la valeur de la quantité de matière initiale  $n_1$  en acide éthanóïque.
2. a) Compléter littéralement le tableau d'avancement en annexe.  
b) Déterminer l'avancement maximal théorique  $x_{\text{max}}$ .  
c) Déterminer l'avancement final expérimental  $x_f$ .
3. a) Calculer le taux d'avancement final  $\tau_1$  de la réaction.  
b) La valeur trouvée confirme-t-elle l'information donnée dans la première partie ?
4. a) Déterminer la valeur de la concentration molaire finale  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f$  en acide éthanóïque.  
b) Calculer la valeur de la constante d'acidité  $K_A$  du couple de l'acide éthanóïque.

#### C. Troisième partie : étude conductimétrique

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

1. Faire l'inventaire de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution. Citer les espèces majoritaires (à l'exclusion du solvant).
2. a) Exprimer la conductivité  $\sigma$  de la solution (on négligera l'autoprotolyse de l'eau).  
b) Calculer les concentrations molaires finales des espèces chimiques majoritaires.

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

Approximation 1 : la concentration molaire finale en ions éthanóate est négligeable devant la concentration initiale en acide éthanóique. Ceci se traduit par l'inégalité :  $[CH_3CO_2^-]_f < \frac{c_2}{50}$

Approximation 2 : la concentration molaire finale en acide éthanóique est quasiment égale à la concentration molaire initiale en acide éthanóique:  $[CH_3CO_2H]_f \approx c_2$

a) Comparer les valeurs de  $c_2$  et de  $[CH_3CO_2^-]_f$  : l'approximation n°1 est-elle justifiée ?

b) En supposant que l'approximation n°2 soit vérifiée, que peut-on dire de la dissociation de l'acide ? Conclure.

c) En tenant compte de l'approximation n°2, calculer la valeur de la constante d'acidité  $K_A$  du couple de l'acide éthanóique.

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

$$\tau_2 = \frac{[CH_3CO_2^-]_f}{c_2}. \text{ Calculer } \tau_2.$$

#### D. Quatrième partie : comparaison des résultats

1. La constante d'acidité  $K_A$  du couple de l'acide éthanóique dépend-elle de la concentration initiale en acide éthanóique ?

2. Le taux d'avancement final d'une transformation chimique limitée dépend-il de l'état initial du système chimique ?

3. Un élève propose les deux affirmations suivantes. Préciser sans justifier si elles sont justes ou fausses :

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

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

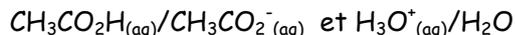
#### Annexe

Date	Avancement	Quantités de matière			
		$CH_3CO_2H$	$H_2O$	$CH_3CO_2^-$	$H_3O^+$
$t_0$	$x = 0$		Excès		
$t_\infty$	$x_{max}$				
	$x_f$				

## Corrigé

## A. Première partie : la transformation chimique étudiée

1. Identifier les deux couples acide/base mis en jeu.



2. Exprimer la constante d'acidité  $K_A$  du couple de l'acide éthanóïque.

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

## B. Deuxième partie : étude pH-métrique

1. Déterminer la valeur de la quantité de matière initiale  $n_1$  en acide éthanóïque.

$$n_1 = c_1 \cdot V_1 \text{ soit : } n_1 = 2,7 \times 10^{-3} \times 100 \times 10^{-3} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

2. a) Compléter littéralement le tableau d'avancement en annexe.

Date	Avancement	Quantités de matière			
		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$
$t_0$	$x = 0$	$n_1$	Excès	0	0
$t_\infty$	$x_{\text{max}} = n_1$	0		$n_1$	$n_1$
	$x_f$	$n_1 - x_f$		$x_f$	$x_f$

Déterminer l'avancement maximal théorique  $x_{\text{max}}$ .

Si la réaction était totale, on aurait :  $x_{\text{max}} = n_1$  soit :  $x_{\text{max}} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$

c) Déterminer l'avancement final expérimental  $x_f$ .

$$x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V_1 \text{ avec : } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow x_f = 10^{-\text{pH}} \cdot V_1$$

$$\text{Soit : } x_f = 10^{-3,70} \times 100 \times 10^{-3} = 2,00 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

3. a) Calculer le taux d'avancement final  $\tau_1$  de la réaction.

$$\tau_1 = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} \text{ soit : } \tau_1 = \frac{2,0 \times 10^{-5}}{2,7 \times 10^{-4}} = 7,4 \times 10^{-2} \text{ ou } 7,4\%$$

b) La valeur trouvée confirme-t-elle l'information donnée dans la première partie ?

Oui, la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau est très limitée ( $\tau_1 \ll 1$ ).

4. a) Déterminer la valeur de la concentration molaire finale  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f$  en acide éthanóïque.

Conservation de la matière :  $c_1 = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f \Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f = c_1 - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$

$$\text{Or : } [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f = c_1 - 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{Soit : } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f = 2,7 \times 10^{-3} - 10^{-3,7} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

b) Calculer la valeur de la constante d'acidité  $K_A$  du couple de l'acide éthanóïque.

$$K_A = \frac{(10^{-\text{pH}})^2}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f} \text{ soit : } K_A = \frac{(10^{-3,7})^2}{2,5 \times 10^{-3}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

### C. Troisième partie : étude conductimétrique

1. Faire l'inventaire de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution. Citer les espèces majoritaires (à l'exclusion du solvant).

Eau (solvant) :  $\text{H}_2\text{O}$  - Acide éthanóique :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  - Ion éthanóate :  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$  - Ion oxonium :  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  - Ion hydroxyde :  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ . Espèce chimique ultra-majoritaire :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ .  
Espèces chimiques majoritaires :  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ .

2. a) Exprimer la conductivité  $\sigma$  de la solution (on négligera l'autoprotolyse de l'eau).

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}$$

b) Calculer les concentrations molaires finales des espèces chimiques majoritaires.

D'après l'équation modélisant la réaction :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}$

$$\Rightarrow \sigma = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)) \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}$$

$$\text{Soit : } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = \frac{5,00 \times 10^{-2}}{(35,9 + 4,1) \times 10^{-3}} = 1,3 \text{ mol.m}^{-3} \text{ ou } 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. a) Comparer les valeurs de  $c_2$  et de  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$  : l'approximation n°1 est-elle justifiée ?

$$\frac{c_2}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f} = \frac{1,0 \times 10^{-1}}{1,3 \times 10^{-3}} = 77 \Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f < \frac{c_2}{50} : \text{l'approximation n}^\circ 1 \text{ est justifiée.}$$

b) En supposant que l'approximation n°2 soit vérifiée, que peut-on dire de la dissociation de l'acide ? Conclure.

Si  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f \approx c_2$  cela veut dire que l'acide s'est très peu dissocié dans l'eau.

Conservation de la matière :  $c_2 = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f \Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f = c_2 - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$

On en déduit que  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$  est négligeable devant  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f$ .

c) En tenant compte de l'approximation n°2, calculer la valeur de la constante d'acidité  $K_A$  du couple de l'acide éthanóique.

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} \Rightarrow K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{c_2} \text{ soit : } K_A = \frac{(1,3 \times 10^{-3})^2}{1,0 \times 10^{-1}} = 1,7 \times 10^{-5}$$

4. Calculer  $\tau_2$ .

$$\tau_2 = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^{-1}} = 1,3 \times 10^{-2}$$

### D. Quatrième partie : comparaison des résultats

1. La constante d'acidité  $K_A$  du couple de l'acide éthanóique dépend-elle de la concentration initiale en acide éthanóique ?

Non, car avec deux concentrations initiales différentes, on obtient sensiblement la même valeur pour la constante d'acidité.

2. Le taux d'avancement final d'une transformation chimique limitée dépend-il de l'état initial du système chimique ?

Oui, car plus la concentration est importante ( $c_2 > c_1$ ) et plus le taux d'avancement final est petit ( $\tau_2 < \tau_1$ ).

3. Un élève propose les deux affirmations suivantes. Préciser sans justifier si elles sont justes ou fausses :

Affirmation 1 : JUSTE - Affirmation 2 : FAUSSE