

## Détermination d'une constante d'équilibre par conductimétrie

L'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , également appelé acide acétique, réagit de façon limitée avec l'eau

selon l'équation chimique :  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

On mesure, à  $25^\circ\text{C}$ , la conductivité d'une solution d'acide éthanóique de concentration  $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le conductimètre indique :  $\sigma = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

1. On néglige toute autre réaction chimique. Citer les espèces ioniques majoritaires présentes dans cette solution.

Déterminer la quantité de matière initiale d'acide éthanóique  $n_2$ .

Compléter le tableau d'avancement joint en annexe 1 (à rendre avec la copie) en fonction de  $n_2$ , et de  $x_f$ .

Exprimer puis calculer l'avancement maximal théorique noté  $x_{\text{max}}$ . Justifier la réponse.

Donner la relation liant leur concentration molaire.

2. Exprimer la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de cet équilibre chimique.

3. Donner l'expression littérale de la conductivité  $\sigma$  de la solution en fonction des concentrations molaires finales en ions oxonium et en ions éthanóate.

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

Déterminer la valeur de la concentration molaire finale en ions oxonium et éthanóate en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , puis en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

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

5. 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:  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f < \frac{c_1}{50}$

Approximation 2: la concentration molaire finale en acide éthanóique est quasiment égale à la concentration molaire initiale en acide éthanóique:  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f \approx c_1$

5.1. Comparer les valeurs de  $c_1$  et  $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$  (calculée à la question 4.). L'approximation n°1 est-elle justifiée?

5.2. 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.

5.3. En tenant compte de l'approximation n°2, 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  $1,56 \cdot 10^{-5}$ .

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

$$\tau_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f}{c_1}$$

Vérifier, en posant l'opération, que le taux d'avancement final de la réaction  $\tau_2$  est égal à  $1,25 \cdot 10^{-2}$ .

On fait exactement les mêmes mesures mais cette fois pour une solution d'acide éthanóique, de concentration molaire initiale  $c_2 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et de volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

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

6.1. La constante d'équilibre  $K$  dépend-elle de la concentration initiale en acide éthanóique? Justifier la réponse à partir du tableau.

6.2. 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.

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

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 1 (À RENDRE AVEC LA COPIE)

	Avancement	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$			
État initial	$x = 0$		en excès		
État final théorique	$x = x_{\text{max}}$		en excès		
État final expérimental ou état d'équilibre	$x = x_f$		en excès		