

Correction**Influence de la concentration en acide éthanóïque CH_3COOH** **1. Préparation des solutions aqueuses d'acide éthanóïque**

1) $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ donc $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$

2) On prélève 10,0 mL de solution (A) dans un bécher avec une pipette jaugée de 10 mL puis on verse le contenu dans une fiole jaugée de 100 mL. On ajoute de l'eau distillée aux 3/4 puis on mélange, après on complète jusqu'au trait de jauge avec une pipette et on homogénéise la solution (A').

Faire de même pour préparer (A'') en partant de (A')

2. Mesure de pH

Solutions	A''	A'	A
pH	3,49	3,20	2,74
- log C	3,3	2,3	1,3

3) L'erreur relative est ainsi la plus faible : on transporte une quantité négligeable d'ions oxonium d'une solution à une autre.

4) Le pH et la valeur -log C sont différents : $\text{pH} > -\log c$.

5)

<i>en mol</i>		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$			
état du syst.	avancement				
E.I.	0	$n(\text{CH}_3\text{COOH})_i$		0	0
en cours	x	$C.V - x$		x	x
E.F.	x_{max}	$C.V - x_{\text{max}}$		x_{max}	x_{max}

Si la réaction est totale alors CH_3COOH est le réactif limitant donc $C.V - x_{\text{max}} = 0$

6) Si la réaction est totale alors $x_{\text{max}} = C.V$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = x_{\text{max}} / V$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$

et donc $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C$

7) On devrait avoir un $\text{pH} = -\log C$ et cela n'est pas le cas : cette réaction entre l'acide éthanóïque et l'eau n'est donc pas totale.

8) Il y a donc dans une solution aqueuse d'acide éthanóïque : $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ car la réaction n'est pas totale.

9) concentration molaire en soluté apporté (noté C) : c'est la quantité de matière apportée initialement pour préparer la solution par litre de solution (ici : $C = n(\text{CH}_3\text{COOH})_i / V$)

concentration molaire effective d'une espèce en solution (noté ici $[\text{CH}_3\text{COOH}]$) : c'est la concentration réellement mesurée dans la solution (ici : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - x_f / V$)

10) $x_{\text{max}} = C \times V$

11)

<i>en mol</i>		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$			
état du syst.	avancement				
E.I.	0	$n(\text{CH}_3\text{COOH})_i$		0	0
en cours	x	$C.V - x$		x	x
E.F.	x_{max}	$C.V - x_f$		x_f	x_f

La mesure du pH donne $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$

et $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = n(\text{H}_3\text{O}^+)_f / V = x_f / V$ donc $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V$ soit $x_f = 10^{-\text{pH}} \times V$

12)

Solutions	A''	A'	A
x_{\max} (mmol)	0,05	0,5	5
x_f (mmol)	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
$\tau = x_f / x_{\max}$	64 %	13 %	3,6 %

13) τ augmente quand la concentration C des solutions d'acide éthanóïque diminue. L'ajout d'eau déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation c'est à dire dans le sens de la dissociation de l'acide.

Le pH augmente avec la dilution, les solutions sont de moins en moins acides. Même si la dissociation est favorisée par l'ajout d'eau, la quantité maximale d'ions oxonium espérée x_{\max} diminue puisqu'il y a moins d'acide initialement lorsque la concentration apportée est plus faible. Avoir une augmentation de τ avec une diminution du caractère acide n'est donc pas incompatible.

Remarque 1 : on dit qu'un « acide faible » (c'est-à-dire un acide qui se dissocie partiellement dans l'eau) a un comportement qui se rapproche de celui d'un « d'acide fort » (c'est-à-dire un acide qui se dissocie totalemment dans l'eau) quand son taux d'avancement final τ se rapproche de 1,0.

Remarque 2 : il s'agit ici de la règle de *Le Chatelier* ou règle de modération :

en ajoutant de l'eau (un réactif) on « déplace l'équilibre » dans le sens de la consommation de l'eau, c'est-à-dire dans le sens de la dissociation de l'acide en ion oxonium et éthanóate.

Influence de la nature de l'acide

14) $\text{HCOOH}_{(aq)} / \text{HCOO}^-_{(aq)}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ donc $\text{HCOOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HCOO}^-_{(aq)}$

$\text{NH}_4^+_{(aq)} / \text{NH}_3_{(aq)}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ donc $\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

15) On réalise les mêmes expériences que précédemment, on mesure le pH des solutions B' et C'.

On a $x_{\max} = C \times V$ et $x_f = 10^{-\text{pH}} \times V$

16)

Solutions	A'	B'	C'
x_{\max} (mmol)	0,5	0,5	0,5
x_f (mmol)	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
$\tau = x_f / x_{\max}$	13 %	17,2 %	0,04 %

17) τ dépend de la nature de l'acide pour une même concentration apportée : HCOOH (le cas B) est l'acide qui se dissocie le plus dans l'eau.

Remarque : on dit que HCOOH est un acide plus fort que CH_3COOH lui-même plus fort que NH_4^+ .