

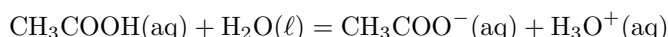
L'objectif du TP est de déterminer l'état final d'une transformation chimique au sein d'un système à l'aide de mesures de conductimétrie et de pHmétrie, et d'en déduire la constante d'équilibre associée. On utilise ensuite une méthode numérique pour déterminer l'état d'équilibre d'une réaction connaissant sa constante d'équilibre.

Matériel à disposition (partagé par 2 binômes)

Conductimètre avec son électrode	Solutions tampons de pH = 4 et pH = 7
Solution étalon de KCl à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Thermomètre
pH-mètre avec son électrode	Béchers contenant des solutions d'acide éthanoïque

Partie A. Mesure de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque (1h)

L'acide éthanoïque CH_3COOH est le soluté principal du vinaigre (d'où son nom commun acide acétique (du latin *acetum* = vinaigre). On cherche à mesurer sa constante d'acidité K_A , c'est-à-dire la constante d'équilibre de sa réaction de dissociation dans l'eau, d'équation :



Soit C la concentration apportée en acide éthanoïque d'une solution aqueuse. On néglige l'autoprotolyse de l'eau.

- (*) Exprimer les concentrations des espèces dissoutes à l'équilibre en fonction de l'avancement volumique d'équilibre x_{eq} . En déduire l'expression de $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}$ et de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}$ en fonction de C et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$.
- (*) Exprimer le taux d'avancement final défini comme le rapport entre l'avancement d'équilibre et l'avancement maximal : $\tau = \frac{x_{eq}}{x_{max}}$, en fonction de C et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$.
- (*) Exprimer la constante d'acidité K_A en fonction de C et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$.

Une mesure de pH permet de calculer directement $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$ et d'en déduire la constante d'acidité. On peut aussi mesurer la conductivité σ de la solution obtenue. Cette dernière est donnée par la **loi de Kohlrausch** (voir fiche méthode).

- (*) Donner l'expression de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations des ions. En déduire l'expression de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$ en fonction de σ et de conductivités molaires ioniques.

On dispose des solutions de concentrations suivantes :

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
$C/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$

□ Pour chacune des méthodes, pHmétrique et conductimétrique :

- étalonner l'appareil de mesure (voir notice) ;
- mesurer successivement les solutions, en n'oubliant pas de rincer et sécher les électrodes entre chaque mesure ;
- calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$, le taux d'avancement final $\tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}/C$, K_A et $\text{p}K_A = -\log K_A$ pour chaque solution ;
- présenter les résultats dans un tableau.

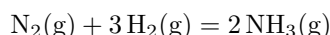
□ Commenter l'évolution du taux d'avancement en fonction de la concentration initiale. Cette évolution est-elle prévisible ?

□ Peut-on considérer $\text{p}K_A$ comme constant ? Déterminer la valeur moyenne de $\text{p}K_A$ avec son incertitude-type pour chaque méthode.

□ Les résultats obtenus avec les deux méthodes sont-ils compatibles ? Quelle est la plus précise ?

Partie B. Détermination d'un état d'équilibre par méthode numérique (1h)

On étudie la réaction de formation de l'ammoniac, d'équation :



On se place à température fixée $T = 673 \text{ K}$ pour laquelle la réaction a pour constante d'équilibre $K^\circ = 6,0 \times 10^{-4}$, et sous une pression fixe p . On cherche à déterminer l'avancement final de la réaction pour des conditions initiales :

$$n_i(\text{N}_2) = n_1 \quad n_i(\text{H}_2) = n_2 \quad n_i(\text{NH}_3) = 0$$

avec n_1 et n_2 quelconques.

- (*) Exprimer les quantités de matière de toutes les espèces en fonction de l'avancement ξ , ainsi que de la quantité de matière totale de gaz.

(*) En déduire l'expression du quotient de réaction Q en fonction de n_1 , n_2 , ξ , p et p° .

(*) Quelle est l'expression générale de l'avancement maximal ?

À l'équilibre du système, l'avancement $\xi = \xi_{eq}$ est tel que $Q(\xi_{eq}) - K^\circ = 0$. Comme $Q(\xi)$ est une fonction strictement croissante, on peut trouver la solution grâce à un algorithme de dichotomie.

Dichotomie

Soit une fonction f continue et monotone sur un intervalle $[a, b]$, telle que $f(a)$ et $f(b)$ sont de signes opposés. f possède alors un unique zéro dans l'intervalle.

La méthode de dichotomie consiste à déterminer de quel côté se trouve le zéro par rapport au milieu de l'intervalle $m = (a + b)/2$:

- si $f(a) \times f(m) \leq 0$ alors $f(a)$ et $f(m)$ ont des signes opposés donc le zéro se trouve dans l'intervalle $[a, m]$;
- sinon il se trouve dans l'intervalle $[m, b]$.

On a ainsi divisé l'intervalle de recherche par 2, et on peut recommencer de façon récursive jusqu'à ce que l'intervalle ait une largeur inférieure à ε correspondant à la précision souhaitée.

- ❑ Dans l'activité numéro **0fc9-2655656** sur le site <https://capytale2.ac-paris.fr>, coder une fonction *dichotomie* prenant comme arguments la fonction f , les bornes a et b de l'intervalle, ainsi que la précision ε souhaitée, et renvoyant la solution de l'équation $f(x) = 0$.
- ❑ Tester l'algorithme avec la fonction $f_{\text{test}}(x) = x^2 - 2$ sur l'intervalle $[0, 2]$ avec une précision de 10^{-6} .
- ❑ Coder maintenant la fonction f renvoyant la valeur de $f(\xi) = Q(\xi) - K^\circ$, prenant comme seul argument ξ (en mol). Les valeurs de K° , ξ , n_1 , n_2 (en mol), et de p (en bar) sont définies de manière globale.
- ❑ Écrire la ligne de commande permettant d'obtenir la valeur de l'avancement à l'équilibre.
- ❑ Déterminer alors l'avancement final pour $p = 1$ bar, $n_1 = 1$ mol, $n_2 = 1$ mol avec une précision $\varepsilon = 10^{-6}$.