

TP8. Ch13. Détermination d'une constante d'acidité K_A

Compétence exigible au baccalauréat : Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.

Un couple acide/base est caractérisé par sa constante d'acidité K_A . Comment déterminer cette constante ?

I. DETERMINATION DE CONCENTRATIONS D'IONS PAR CONDUCTIMETRIE

- Étalonner le conductimètre (fiche n° 12, p. 596 et fiche annexe).
- Mesurer la conductivité σ d'une solution aqueuse S d'acide méthanoïque $\text{HCO}_2\text{H}_{(aq)}$ de concentration molaire en soluté apporté $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.



- Convertir la conductivité σ en S.m^{-1} .
- Les couples acide / base mis en jeu dans la réaction étudiée sont $\text{HCO}_2\text{H}_{(aq)} / \text{HCO}_2^{-}(aq)$ et $\text{H}_3\text{O}^{+}(aq) / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.
Écrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau sachant qu'elle conduit instantanément à un état d'équilibre.

3) Reproduire et compléter le tableau d'avancement de la réaction donné ci-dessous :

Équation de la réaction		+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	\rightleftharpoons	+
Etat du système	Avancement							
État initial	$x = 0$			Solvant				
État intermédiaire	x			Solvant				
État final	$(x_f = x_{\text{éq}})$			Solvant				

- Quelles sont les espèces présentes en solution ? Certaines espèces peuvent être négligées ? Justifier.
 - A quel état d'avancement correspond la conductivité ?
 - Quelle relation a-t-on entre les quantités d'ions $n(\text{HCO}_2^{-})_{\text{éq}}$ et $n(\text{H}_3\text{O}^{+})_{\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre ?
 - En déduire une relation entre les concentrations $[\text{HCO}_2^{-}]_{\text{éq}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre.
- Donner l'expression de la conductivité de la solution dans l'état d'équilibre en fonction des conductivités molaires ioniques.
 $\lambda_1 = \lambda(\text{HCO}_2^{-})$ et $\lambda_2 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^{+})$.
 - Montrer que $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_1 + \lambda_2}$ Préciser les unités de chacune des grandeurs.
- Calculer la valeur de $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}$ en mol.m^{-3} puis la convertir en mol. L^{-1} . Données :
 $\lambda_1 = \lambda(\text{HCO}_2^{-}) = 5,46 \times 10^{-3} \text{ S. m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_2 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^{+}) = 35,0 \times 10^{-3} \text{ S. m}^2.\text{mol}^{-1}$.
 - En déduire la valeur de la concentration $[\text{HCO}_2^{-}]_{\text{éq}}$ en mol.L^{-1} .

II. CONSTANTE D'ACIDITE K_A DU COUPLE $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^{-}$

- Exprimer la constante d'acidité K_A associée au couple $\text{HCO}_2\text{H}_{(aq)} / \text{HCO}_2^{-}(aq)$.
- A partir du tableau d'avancement, exprimer la quantité d'acide méthanoïque $n(\text{HCO}_2\text{H})_{\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre en fonction de n_0 et de $n(\text{H}_3\text{O}^{+})_{\text{éq}}$. On note V le volume de la solution d'acide méthanoïque.
En déduire une relation entre les concentrations $[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}$, C et $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}$.
- Exprimer la constante d'acidité K_A uniquement en fonction de C et de $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}$.
- Calculer la valeur de K_A pour le couple étudié.

III. INCERTITUDE SUR LA DETERMINATION DE K_A DU COUPLE $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^{-}$

- Identifier les différentes sources d'incertitudes liées à la détermination de la valeur de la constante d'acidité K_A .
- Mettre en commun l'ensemble des résultats obtenus par les n groupes de la classe

Groupe	1	2	3	4	5	6
K_A						

- Calculer la valeur moyenne $K_{A\text{moy}}$ après suppression des éventuels résultats manifestement aberrants.
- Calculer l'écart type σ_n de la série de mesure avec la machine à calculer. Sur la calculatrice : Stat ; Edit ; Remplir le tableau ; Stat ; Calc ; Stat 1 variable ; L1 ; Entrée. \Rightarrow Moy ; $\sigma_n = \dots\dots$
- L'incertitude de répétabilité $U(K_A)$ associée à série de mesure est : $U(K_A) = k \times \sigma_n / \sqrt{n}$ où k est appelé facteur d'élargissement. Ce facteur dépend du nombre de mesures réalisées et du niveau de confiance choisi. Pour des niveaux de confiance de 95 % et 99 % on a :

n	2	3	4	5	6	7	8	9
$k_{95\%}$	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31
$k_{99\%}$	63,7	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36

Déterminer l'incertitude de répétabilité $U(K_A)$ avec un niveau de confiance de 99 %.

- Ecrire le résultat du mesurage sous la forme $K_{A\text{moy}} \pm U(K_A)$ (Voir fiche n° 3, p. 584). Donner un encadrement de la valeur de K_A .
- A 25 °C, le K_A du couple $\text{HCO}_2\text{H}_{(aq)} / \text{HCO}_2^{-}(aq)$, donné par les tables, est $K_A = 1,8 \times 10^{-4}$.
Cette valeur appartient-elle à l'intervalle de confiance déterminé expérimentalement ?
Conclure quant à la qualité des mesures effectuées.

IV. LA CONSTANTE D'ACIDITE K_A DU COUPLE DEPEND-ELLE DE L'ETAT INITIAL DU SYSTEME CHIMIQUE ETUDIE ?

- Diluer dix fois la solution S. Soit S' la solution diluée de concentration molaire en soluté apporté, notée C'.
Reprendre entièrement l'étude précédente pour la solution S'.
Calculer la constante d'acidité K_A pour la solution S'.
Pour un couple acide/base donné, la constante d'acidité K_A du couple dépend-elle de l'état initial du système chimique étudié ?

ETALONNAGE D'UN CONDUCTIMÈTRE

Un **conductimètre**, relié à une sonde conductimétrique, est un appareil qui permet de mesurer la **conductivité** d'une solution ionique. Avant d'être utilisé, un conductimètre doit être étalonné, avec une solution étalon dont la conductivité est connue.

La sonde du conductimètre est un objet **fragile** à manipuler **soigneusement**.

I - ÉTALONNAGE DU CONDUCTIMÈTRE

- Installer le montage. On utilisera les conductimètre Initio (vendus par Jeulin).
- Régler le conductimètre sur le calibre 2 mS.cm^{-1} . Vérifier que : $\sigma (\text{S.m}^{-1}) = \sigma (\text{mS.cm}^{-1}) \times 10^{-1}$.
- La solution étalon est une solution de KCl de concentration $c(\text{KCl}) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dont la conductivité est $1,41 \text{ ms.cm}^{-1}$ à 25°C
- S'assurer que le bouton de réglage de la température est placé sur 25°C .
- Rincer la cellule avec la solution en la trempant dans la solution étalon.
Actionner le bouton de réglage (calibre 2 mS.cm^{-1}) jusqu'à ce que la valeur lue soit égale à la valeur de la conductivité à 25°C indiquée sur le flacon de la solution étalon.
Attendre environ 1 minute pour que l'équilibre thermique s'établisse.
- Régler ensuite le bouton température sur la valeur de la température de la solution à étudier.
- Ne plus toucher au bouton d'étalonnage.



Conductimètre avec sonde

II. EXPRESSION DE LA CONDUCTIVITE :

• La **conductivité** σ est la somme des conductivités dues aux cations $\sigma_{(+)}$ et aux anions $\sigma_{(-)}$.

On écrira :
$$\sigma = \sum \sigma_i = \sigma_{(+)} + \sigma_{(-)}$$

La conductivité caractérise la capacité d'une solution ionique à conduire le courant.

La conductivité dépend de :

- la **nature de l'électrolyte** : plus les ions sont conducteurs, plus la conductivité est grande.
- du **nombre d'ions**; plus il y a d'ions en solution, plus la conductivité est grande.
- de la **température** : plus la température est élevée, plus la conductivité est grande.



Cellule conductimétrique

La conductivité σ (en S.m^{-1}) d'une solution contenant des ions X_i s'écrit:

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i] \quad \text{avec } \lambda_i \text{ la conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ en } \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$[X_i]$ la concentration molaire de l'ion X_i en mol.m^{-3} .

ETALONNAGE D'UN CONDUCTIMÈTRE

Un **conductimètre**, relié à une sonde conductimétrique, est un appareil qui permet de mesurer la **conductivité** d'une solution ionique. Avant d'être utilisé, un conductimètre doit être étalonné, avec une solution étalon dont la conductivité est connue.

La sonde du conductimètre est un objet **fragile** à manipuler **soigneusement**.

I - ÉTALONNAGE DU CONDUCTIMÈTRE

- Installer le montage. On utilisera les conductimètre Initio (vendus par Jeulin).
- Régler le conductimètre sur le calibre 2 mS.cm^{-1} . Vérifier que : $\sigma (\text{S.m}^{-1}) = \sigma (\text{mS.cm}^{-1}) \times 10^{-1}$.
- La solution étalon est une solution de KCl de concentration $c(\text{KCl}) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dont la conductivité est $1,41 \text{ ms.cm}^{-1}$ à 25°C .
- S'assurer que le bouton de réglage de la température est placé sur 25°C .
- Rincer la cellule avec la solution en la trempant dans la solution étalon.
Actionner le bouton de réglage (calibre 2 mS.cm^{-1}) jusqu'à ce que la valeur lue soit égale à la valeur de la conductivité à 25°C indiquée sur le flacon de la solution étalon.
Attendre environ 1 minute pour que l'équilibre thermique s'établisse.
- Régler ensuite le bouton température sur la valeur de la température de la solution à étudier.
- Ne plus toucher au bouton d'étalonnage.



Conductimètre avec sonde

II. EXPRESSION DE LA CONDUCTIVITE :

• La **conductivité** σ est la somme des conductivités dues aux cations $\sigma_{(+)}$ et aux anions $\sigma_{(-)}$.

On écrira :
$$\sigma = \sum \sigma_i = \sigma_{(+)} + \sigma_{(-)}$$

La conductivité caractérise la capacité d'une solution ionique à conduire le courant.

La conductivité dépend de :

- la **nature de l'électrolyte** : plus les ions sont conducteurs, plus la conductivité est grande.
- du **nombre d'ions**; plus il y a d'ions en solution, plus la conductivité est grande.
- de la **température** : plus la température est élevée, plus la conductivité est grande.

La conductivité σ (en S.m^{-1}) d'une solution contenant des ions X_i s'écrit:

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i] \quad \text{avec } \lambda_i \text{ la conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ en } \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$[X_i]$ la concentration molaire de l'ion X_i en mol.m^{-3} .



Cellule conductimétrique