

Correction. TP8. Ch13. Détermination d'une constante d'acidité K_A **I. DETERMINATION DE CONCENTRATIONS D'IONS PAR CONDUCTIMETRIE**

• Conductivité σ d'une solution aqueuse S d'acide méthanoïque $\text{HCO}_2\text{H}_{(aq)}$ de concentration molaire $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$. Le conductimètre est préalablement étalonné avec une solution étalon de conductivité $1,41 \text{ mS.cm}^{-1}$ (calibre 2 mS.cm^{-1}).

1) On trouve : $\sigma = 1,180 \text{ mS.cm}^{-1}$ (valeur relevée dans un groupe de TP). Convertir la conductivité σ en S.m^{-1} .

$$\sigma = 1,180 \text{ mS.cm}^{-1} = 1,180 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1} = 1,180 \cdot 10^{-3} \cdot 10^2 \text{ S.m}^{-1} = \underline{1,180 \cdot 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}}$$

2) 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		$\text{HCOOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^{-}_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)}$			
État du système	Avancement	Quantités de matière en mol.			
État initial	$x = 0$	$n^0 = c \cdot V$	Solvant	0	0
État intermédiaire	x	$n^0 - x = n(\text{HCOOH})$	Solvant	x	x
État final = État d'équilibre	$(x_f = x_{\text{éq}})$	$n^0 - x_f = n_f(\text{HCOOH})$	Solvant	x_f	x_f

4) a. Quelles sont les espèces présentes en solution ? Certaines espèces peuvent être négligées ? Justifier.

Molécules HCOOH et H₂O (en excès). Ions : HCOO⁻ ; H₃O⁺ et HO⁻. Les ions HO⁻ basiques sont présents puisqu'on est dans l'eau mais sont très minoritaires ; en effet, nous sommes en présence d'une solution acide donc les ions H₃O⁺ sont majoritaires par rapport aux ions HO⁻.

b. A quel état d'avancement correspond la conductivité ? **La conductivité mesurée correspond à l'état final (ou état d'équilibre).**

c. 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 ?

$$\boxed{n(\text{HCOO}^{-}) = n(\text{H}_3\text{O}^{+}) = x_f} \quad \text{Voir le tableau d'avancement.}$$

d. 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.

Pour passer des quantités de matière aux concentrations, il faut diviser par le volume V de la solution (car $[X] = n/V$)

$$\underline{\underline{\frac{n(\text{HCOO}^{-})}{V} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^{+})}{V} = \frac{x_f}{V} \text{ soit } [\text{HCOO}^{-}]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V}}}$$

5) a. Donner l'expression de la conductivité de la solution dans l'état d'équilibre en fonction des conductivités molaires ioniques.

$$\lambda_1 = \lambda(\text{HCO}_2^{-}) \text{ et } \lambda_2 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^{+}).$$

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i] = \lambda_1 [\text{HCO}_2^{-}]_{\text{éq}} + \lambda_2 [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} \text{ or } [\text{HCOO}^{-}]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} \text{ donc on peut mettre } [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} \text{ en facteur.}$$

$$\boxed{\sigma = [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} (\lambda_1 + \lambda_2)}$$

b. Montrer que $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_1 + \lambda_2}$ Préciser les unités de chacune des grandeurs.

$$\text{De l'expression précédente, on tire : } \text{mol. L}^{-1} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_1 + \lambda_2} \begin{matrix} \leftarrow \text{S. m}^{-1} \\ \leftarrow \text{S. m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{matrix}$$

6) a. Calculer la valeur de $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}$ en mol.m^{-3} puis la convertir en mol. L^{-1} . Données :

$$\lambda_1 = \lambda(\text{HCO}_2^{-}) = 5,46 \times 10^{-3} \text{ S. m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda_2 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^{+}) = 35,0 \times 10^{-3} \text{ S. m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{On a trouvé expérimentalement : } \sigma = 1,180 \cdot 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}. \text{ Donc } [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_1 + \lambda_2} = \frac{1,180 \cdot 10^{-1}}{5,46 \cdot 10^{-3} + 35,0 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,180 \cdot 10^{-1} \cdot 10^3}{5,46 + 35,0}$$

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} = 2,92 \text{ mol.m}^{-3} = 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}} \quad (1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}).$$

b. En déduire la valeur de la concentration $[\text{HCO}_2^{-}]_{\text{éq}}$ en mol.L^{-1} .

$$\boxed{[\text{HCOO}^{-}]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} = 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

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

1) Exprimer la constante d'acidité K_A associée au couple $\text{HCO}_2\text{H}_{(aq)} / \text{HCO}_2^{-}_{(aq)}$.

$$K_A = \frac{[\text{base du couple}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}}{[\text{acide du couple}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{HCOO}^{-}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}}}$$

2) 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.

$$n(\text{HCOOH})_{\text{éq}} = n^0 - x_f \text{ (d'après le tableau d'avancement).}$$

En déduire une relation entre les concentrations $[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}$, C et $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}$.

Pour passer aux concentrations, on divise par V.

$$\underline{\underline{\frac{n(\text{HCOOH})_{\text{éq}}}{V} = \frac{n^0}{V} - \frac{x_f}{V}. \text{ On sait que } n^0 = c \cdot V \text{ donc : } [\text{HCOOH}]_{\text{éq}} = c - [\text{HCOO}^{-}]_{\text{éq}} = c - [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}} \text{ soit } [\text{HCOOH}]_{\text{éq}} = c - [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}}}$$

3) Exprimer la constante d'acidité K_A uniquement en fonction de C et de $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}$.

$$K_A = \frac{[\text{HCOO}^{-}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}}$$

4) Calculer la valeur de K_A pour le couple étudié.

$$\boxed{K_A = \frac{(2,92 \cdot 10^{-3})^2}{5,0 \cdot 10^{-2} - 2,92 \cdot 10^{-3}} = 1,81 \cdot 10^{-4}}$$

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

1) Identifier les différentes sources d'incertitudes liées à la détermination de la valeur de la constante d'acidité K_A .

Incertitude expérimentale sur l'étalonnage du conductimètre. Incertitude expérimentale sur la lecture de σ , incertitude sur la valeur de la concentration initiale c.

2) Mettre en commun l'ensemble des résultats obtenus par les n groupes de la classe

Groupe	1	2	3	4	5	6
K_A	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$

3) Calculer la valeur moyenne $K_{A\text{moy}}$ après suppression des éventuels résultats manifestement aberrants.

$$K_{A\text{moy}} = \frac{(1,66+1,65+1,81+1,76+1,77+1,80) \cdot 10^{-4}}{6} = 1,74 \cdot 10^{-4}$$

4) 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 ; $\sigma_n = \dots\dots$

En utilisant la calculatrice, on trouve : $\sigma_n = 6,36 \cdot 10^{-6}$

5) 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 %.

Comme on a les valeurs de 6 groupes, on a $n = 6$. Pour $n = 6$, avec un niveau de confiance de 99 %, on lit $k = 4,03$.

$$U(K_A) = \frac{k \cdot \sigma_n}{\sqrt{n}} = \frac{4,03 \cdot 6,36 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{6}} = 1,05 \cdot 10^{-5}$$

6) Ecrire le résultat du mesurage sous la forme $K_{A\text{moy}} \pm U(K_A)$. Donner un encadrement de la valeur de K_A .

$$K_{A\text{moy}} - U(K_A) < K_{A \text{ exp}} < K_{A\text{moy}} + U(K_A)$$

$$1,74 \cdot 10^{-4} - 0,105 \cdot 10^{-4} < K_{A \text{ exp}} < 1,74 \cdot 10^{-4} + 0,105 \cdot 10^{-4}$$

$$1,635 \cdot 10^{-4} < K_{A \text{ exp}} < 1,845 \cdot 10^{-4} \text{ soit } \boxed{1,64 \cdot 10^{-4} < K_{A \text{ exp}} < 1,85 \cdot 10^{-4}}$$

7) A 25 °C, le K_A du couple $\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{HCO}_2^-_{(\text{aq})}$ donné par les tables, est $K_A = 1,8 \times 10^{-4}$.

Conclure quant à la qualité des mesures effectuées.

Cette valeur appartient-elle à l'intervalle de confiance déterminé expérimentalement ?

On voit que la valeur théorique $K_A = 1,8 \times 10^{-4}$ est bien comprise dans l'intervalle. Cela confirme que la valeur de K_A trouvée est bonne.

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'.

Prélever 10,0 mL de solution de HCOOH de $c = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (avec une pipette jaugée de 10,0 mL) et la verser dans une fiole jaugée de 100, 0 mL Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Boucher. Remuer pour homogénéiser. On obtient une solution à $c = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

• Reprendre entièrement l'étude précédente pour la solution S'.

On mesure la conductivité σ' de cette solution diluée ($\sigma' < \sigma$).

On calcule la constante d'acidité K_A pour la solution S'.

On trouve la même valeur que précédemment (aux incertitudes près).

• Pour un couple acide/base donné, la constante d'acidité K_A du couple dépend-elle de l'état initial du système chimique étudié ?

La constante d'acidité K_A est une constante pour un couple donné. Elle ne dépend pas de la concentration des espèces en solution. (Elle ne dépend que la température).