

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 $[X] = n/V$)

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

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

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

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

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

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

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

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 :

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

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

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

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.

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

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.

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

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).