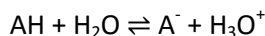


Exercice 1 DM (pour 14/11/2016)

CALCUL DE LA CONSTANTE D'ACIDITE DE L'ACIDE SALICYLIQUE PAR CONDUCTIMETRIE.

On dissout de l'acide salicylique dans l'eau, l'équation de la réaction entre l'acide et l'eau peut être résumée par :



Doc 1 : Relation de conductimétrie

la conductivité d'une solution d'acide carboxylique dans l'eau est liée à la concentration des ions la composant par la relation suivante

$$\sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)} = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]_{eq} + \lambda_{A^-}[A^-]_{eq}$$

Avec les concentrations en mol.m⁻³ et λ en S.m².mol⁻¹.

Doc 2 : Conductivité molaire ionique de quelques ions :

Ions	Salicylate (A ⁻)	H ₃ O ⁺	HO ⁻
λ (S.m ² .mol ⁻¹)	3,62.10 ⁻³	35,5.10 ⁻³	19,8.10 ⁻³

Les résultats pour deux concentrations différentes en soluté apporté ont donné.

C ₀ (AH) en mol.L ⁻¹	1,0.10 ⁻²	1,0.10 ⁻³
σ (mS.cm ⁻¹)	1,022	0,245

- 1) Quelle relation lie les concentrations [H₃O⁺]_{eq} et [A⁻]_{eq} quand l'équilibre est atteint ?

Les deux concentrations sont identiques (Voir équation)

- 2) Calculer ces concentrations en mol.m⁻³ puis en mol.L⁻¹ pour les deux concentrations différentes en soluté apporté.

$\sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)} = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]_{eq} + \lambda_{A^-}[A^-]_{eq}$ or $[H_3O^+]_{eq} = [A^-]_{eq}$

donc $\sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)} = \lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]_{eq} + \lambda_{A^-}[H_3O^+]_{eq}$

ou encore $[H_3O^+]_{eq} = \sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)} / [\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}]$

$\sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)} = \sigma \text{ (mS.cm}^{-1}\text{)} / 10$ car $(\text{mS.cm}^{-1}) = (10^{-3} \text{ S} / 10^{-2} \text{ S}) = (0,1 \text{ S.m}^{-1})$

Pour C₀(AH) = 1,0.10⁻² mol/L on trouve

$[H_3O^+]_{eq} = \sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)} / [\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}] = 0,1022 / (39,12.10^{-3}) = 2,612 \text{ mol/m}^3$

Pour C₀(AH) = 1,0.10⁻³ mol/L on trouve

$[H_3O^+]_{eq} = \sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)} / [\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}] = 0,0245 / (39,12.10^{-3}) = 0,626 \text{ mol/m}^3$

En mol/L on divise par 1000 car un m³ vaut 1000L

soit $[H_3O^+]_{eq} = 2,612.10^{-3} \text{ mol/L}$ et $[H_3O^+]_{eq} = 0,626.10^{-3} \text{ mol/L}$

- 3) Déduire la concentration [AH]_{eq} en acide à l'équilibre dans chaque cas. (on pourra s'aider d'un tableau d'avancement).

Pour $C_0(\text{AH}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L et pour 1 L de solution

		AH	+	H ₂ O	⇌	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
initial	$x = 0$	$10 \cdot 10^{-3}$		excès		0		0
	x	$10 \cdot 10^{-3} - x$		excès		x		x
final	$xf = 2,612 \cdot 10^{-3}$	$7,388 \cdot 10^{-3}$		excès		$2,612 \cdot 10^{-3}$		$2,612 \cdot 10^{-3}$

Pour $C_0(\text{AH}) = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L et pour 1 L de solution

		AH	+	H ₂ O	⇌	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
initial	$x = 0$	$1 \cdot 10^{-3}$		excès		0		0
	x	$1 \cdot 10^{-3} - x$		excès		x		x
final	$xf = 0,626 \cdot 10^{-3}$	$0,374 \cdot 10^{-3}$		excès		$0,626 \cdot 10^{-3}$		$0,626 \cdot 10^{-3}$

4) Calculer alors K_A , et pK_A dans chacun des cas.

Pour $C_0(\text{AH}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L

$$K_A = (2,612 \cdot 10^{-3})^2 / (7,388 \cdot 10^{-3}) = 9,24 \cdot 10^{-4} \quad pK_A = 3,03$$

Pour $C_0(\text{AH}) = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L

$$K_A = (0,626 \cdot 10^{-3})^2 / (0,374 \cdot 10^{-3}) = 10,5 \cdot 10^{-4} \quad pK_A = 2,98$$

5) La valeur du pK_A pour cet acide dans les tables est de 2,98, que peut-on dire des expériences ? Varie-t-il de façon significative avec la concentration en soluté apporté ?

Les valeurs trouvées sont pratiquement les mêmes, les expériences sont bonnes, le pK_A varie pratiquement pas avec la concentration initiale en soluté

6) Dédurre de vos tableaux d'avancement, le taux d'avancement pour les deux cas. Comment varie le taux d'avancement avec la concentration en soluté apporté ?

$$\text{pour } C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \tau_1 = xf/x_{\text{max}} = 2,612/10 = 0,26 \text{ soit } 26 \%$$

$$\text{pour } C_0 = 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \tau_2 = xf/x_{\text{max}} = 0,626/1 = 0,62 \text{ soit } 62 \%$$

Le taux d'avancement augmente quand la concentration en soluté diminue

7) Pourquoi faut-il pour comparer la force de deux acides à partir du taux d'avancement, travailler à la même concentration en soluté apporté ?

Car le taux d'avancement varie avec cette concentration, et un acide suffisamment dilué finira par avoir un taux à 100 %

8) Cette précaution doit-elle être prise si l'on compare la force de deux acides à l'aide de leur pK_A ?

Non car le pK_A ne varie pas avec la concentration.