

TS
Comprendre
Lois et modèles
Les réactions acido-basiques
Activité expérimentale N° 5

Comment déterminer une constante d'acidité ?

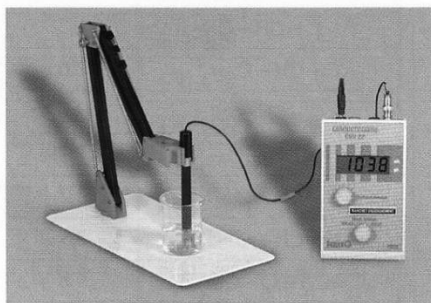


Objectifs : Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.

Document 1

Conductimétrie

► Un **conductimètre**, relié à une sonde conductimétrique, est un appareil qui permet de mesurer la **conductivité** σ d'une solution ionique (doc. 1 et doc. 2). Avant d'être utilisé, un conductimètre doit être généralement **étalonné** avec une solution étalon dont la conductivité est connue (doc. 3).



Doc. 1 Conductimètre et sonde conductimétrique.



Doc. 2 Cellule conductimétrique.

Température (°C)	KCl 0,100 mol · L ⁻¹
	Conductivité (mS · cm ⁻¹)
18	11,190
19	11,430
20	11,700
21	11,960
22	12,220
23	12,470
24	12,730
25	12,970

Doc. 3 Conductivité d'une solution étalon.

► Étalonnage d'un conductimètre

- Remplir un petit bécher avec la solution étalon.
- En tenant compte de la température de la solution, ajuster la valeur de la conductivité de la solution étalon.
- Ne plus toucher au bouton d'étalonnage du conductimètre.

► **Conductivité** : Une solution ionique diluée, contenant des ions X_i de concentration $[X_i]$ et de conductivité molaire ionique λ_{X_i} , a une conductivité σ :

$$\sigma = \sum_i \lambda_{X_i} \cdot [X_i]$$

$S \cdot m^{-1}$ $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ $mol \cdot m^{-3}$

Document 2

Conductivités molaires ioniques.

Ions	H ₃ O ⁺	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻
Conductivité molaire ionique (λ) En S.m ² .mol ⁻¹	35,0.10 ⁻³	4,09.10 ⁻³	5,46.10 ⁻³

Document 3 :

Constante d'acidité K_A et pK_A

Soit un couple HA(aq)/A⁻(aq), dont l'acide réagit avec l'eau selon la réaction d'équation : HA(aq) + H₂O(ℓ) ⇌ A⁻(aq) + H₃O⁺(aq)

La constante d'acidité K_A du couple HA(aq)/A⁻(aq) est la **valeur**

numérique du quotient* : $K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$

Par définition : $pK_A = -\log K_A$ soit $K_A = 10^{-pK_A}$

* Les concentrations sont exprimées en mol · L⁻¹, mais la constante d'acidité K_A n'a pas d'unité et ne dépend que de la température.
L'eau H₂O(ℓ) n'intervient pas dans l'expression de K_A .

A : Mesures

- 1) Etalonner votre Conductimètre. (voir indications complémentaires du professeur)
- 2) Réaliser les solutions suivantes et mesurer les conductivités de chacune d'elles, remplir alors le tableau-ci-dessous.

Les solutions à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ seront à préparer, à l'aide du matériel adéquat.

Acide	Méthanoïque		Ethanoïque	
	1	2	3	4
Solution				
Concentration en soluté apporté (mol.L^{-1})	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Conductivité en mS.cm^{-1}	1,765	0,546	0,580	0,168
Conductivité en S.m^{-1}	0,1765	0,0546	0,0580	0,0168

B : Détermination de concentrations d'ions par conductimétrie.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de chaque acide avec l'eau en sachant que cette réaction conduit à un état d'équilibre.



- 2) Compléter alors le tableau d'avancement suivant pour un litre, on note AH l'acide carboxylique, en employant les expressions littérales

Equation	AH	+ H ₂ O	\rightleftharpoons	H ₃ O ⁺	+ A ⁻
Etat initial (x = 0)	C₀ x 1	Solvant		0	0
Etat intermédiaire x	C₀ - x	Solvant		x	x
Etat final X = X _{équilibre} OU X _f	C₀ - xf	Solvant		xf	xf

- 3) Quelle est la relation liant les quantités d'ions $n(\text{H}_3\text{O}^+)_f$ et $n(\text{A}^-)_f$.
 $n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = n(\text{A}^-)_f = xf$
- 4) En déduire une relation entre les concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ et $[\text{A}^-]_f$.
Comme le volume est le même pour les deux ions et vaut 1 L
 $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{A}^-]_f = xf/1$
- 5) En vous aidant des documents, exprimer la conductivité σ en fonction des concentrations des ions dans l'état d'équilibre et des conductivités molaires ioniques.

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda_{\text{A}^-} [\text{A}^-]_f \text{ or } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{A}^-]_f \text{ donc } \sigma = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}]$$

- 6) Déduire de vos calculs la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$, quelle est l'unité de celle-ci ?

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \sigma / [\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}] \quad \text{unité } \frac{\text{S.m}^{-1}}{\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}} = \text{mol.m}^{-3}$$

7) Déduire sa valeur en mol.L⁻¹.

$$\frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ m}^3} = \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ L}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

8) Compléter alors les colonnes C, D, E, F du tableau final.

C : Constante d'acidité d'un couple AH/A-

9) Exprimer la constante d'acidité K_A associée au couple $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}/\text{HCOO}^-_{\text{aq}}$

$$K_A = \frac{[\text{HCOO}^-_{\text{aq}}]_{\text{f}} \times [\text{H}_3\text{O}^+_{\text{(aq)}}]_{\text{f}}}{[\text{HCOOH}_{\text{(aq)}}]}$$

10) A l'aide du tableau d'avancement déduire une relation entre

$[\text{AH}]_{\text{f}}$, C_0 , et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}}$

$$[\text{AH}]_{\text{f}} = C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}}$$

11) Exprimer K_A en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}}$ et C_0 .

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{\text{(aq)}}]_{\text{f}}^2}{[C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}}]}$$

12) Compléter les colonnes H, I et J

13) Mettre en commun les résultats pour K_A dans le fichier Excel du professeur.

Conclusion :

a) Pourquoi parle-t-on de constante d'acidité ? dépend-t-elle de l'état initial ?

Car la valeur est constante, elle ne dépend pas de l'état initial

b) Dépend-t-elle de la nature de l'acide ?

Oui, plus elle est grande plus l'acide est fort

c) Comparer les valeurs obtenues par le groupe et les valeurs que l'on trouve dans les tables.

Elles sont très proches, donc les expériences sont de qualité.

d) Comment varie le taux d'avancement τ , avec la constante d'acidité ?

Le taux augmente quand la constante d'équilibre augmente

e) Comment varie le taux d'avancement avec la concentration initiale de l'acide ?

Le taux augmente quand la concentration initiale de l'acide est plus faible

Colonne	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Acide	Solution	C ₀ (mol/L)	σ (S.m ⁻¹)	[H ₃ O ⁺] _f (mol/m ³)	[H ₃ O ⁺] _f (mol/L)	[A] _f (mol/L)	[AH] _f (mol/L)	τ en %	K _A	pK _A = log(K _A)
Méthanoïque	1	0,1								
Méthanoïque	2	0,01								
Ethanoïque	3	0,1								
Ethanoïque	4	0,01								

Document 4 : Table de pK_A et K_A

acide borique / ion borate	H ₃ BO ₃ / H ₂ BO ₃ ⁻	9,2	6,3.10 ⁻¹⁰
acide hypochloreux / ion hypochlorite	HClO / ClO ⁻	7,3	5,0.10 ⁻⁸
ion dihydrogénophosphate / ion hydrogénophosphate	H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻	7,2	6,3.10 ⁻⁸
ion hydrogénosulfite / ion sulfite	HSO ₃ ⁻ / SO ₃ ²⁻	7,2	6,3.10 ⁻⁸
ion hydrogénosulfure / sulfure de dihydrogène	H ₂ S / HS ⁻	7	1,0.10 ⁻⁷
dioxyde de carbone / ion hydrogénocarbonate	CO ₂ / HCO ₃ ⁻	6,35	4,5.10 ⁻⁷
acide propanoïque / ion propanoate	C ₂ H ₅ COOH / C ₂ H ₅ COO ⁻	4,87	1,3.10 ⁻⁵
acide acétique / ion acétate	CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻	4,75	1,8.10 ⁻⁵
ion anilinium / aniline	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺ / C ₆ H ₅ NH ₂	4,62	2,4.10 ⁻⁵
acide benzoïque / ion benzoate	C ₆ H ₅ COOH / C ₆ H ₅ COO ⁻	4,2	6,3.10 ⁻⁵
acide ascorbique / ion ascorbate	C ₆ H ₈ O ₆ / C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	4,05	8,9.10 ⁻⁵
acide formique / ion formiate	HCOOH / HCOO ⁻	3,75	1,8.10 ⁻⁴