

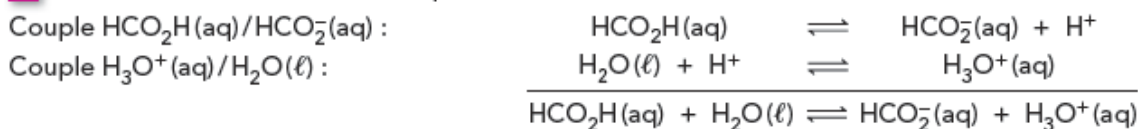
Détermination d'une constante d'acidité

Attention: Lors du travail expérimental réalisé en classe on a utilisé une solution d'acide méthanoïque de concentration $C=1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans cette correction on a utilisé une solution d'acide méthanoïque de concentration $C=5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Toutefois la démarche reste la même

Partie 1 - Détermination de concentrations par conductimétrie

1 $\sigma = 1095 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 1095 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} = 1095 \times 10^{-6} \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 1095 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
 $\sigma = 1,095 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

2 Réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau :



3 Tableau d'avancement :

Équation	$\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	\rightleftharpoons	$\text{HCO}_2^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
État initial ($x = 0$)	$n_0 = C \cdot V$		Solvant		0		0
État intermédiaire (x)	$n_0 - x$		Solvant		x		x
État final ($x_f = 0$)	$n_0 - x_f$		Solvant		x_f		x_f

4 a. Dans l'état final d'équilibre :
 $x_f = n(\text{HCO}_2^-)_{\text{éq}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}}$

b. La relation précédente s'écrit aussi :
 $[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot V = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot V$, donc $[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$

5 $\sigma = \lambda(\text{HCO}_2^-) \cdot [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$
 $= \lambda_1 \cdot [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} + \lambda_2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$

6 a. Comme $[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$:
 $\sigma = (\lambda_1 + \lambda_2) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$

soit : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{\sigma}{\lambda_1 + \lambda_2}$

Comme σ est en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ et λ en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

b. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{1,095 \times 10^{-1}}{5,46 \times 10^{-3} + 35,0 \times 10^{-3}} = 2,71 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 $= 2,71 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c. $[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 2,71 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Partie 2 - Constante d'acidité K_A du couple $\text{HCOOH}_{(aq)}/\text{HCOO}^-_{(aq)}$

7
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

8 a. $n(\text{HCO}_2\text{H})_{\text{éq}} = n_0 - x_f = n_0 - n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}}$

b. La relation précédente s'écrit aussi :

$$[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} \cdot V = C \cdot V - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot V$$

soit, en divisant par V :

$$[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

9
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

10
$$K_A = \frac{(2,71 \times 10^{-3})^2}{5,0 \times 10^{-2} - 2,71 \times 10^{-3}} = 1,55 \times 10^{-4}$$

$$= 1,6 \times 10^{-4}$$

11 a. Les huit groupes d'élèves ont trouvé pour K_A :
 $1,55 \times 10^{-4}$; $1,57 \times 10^{-4}$; $4,19 \times 10^{-3}$; $1,51 \times 10^{-4}$;
 $1,56 \times 10^{-4}$; $1,60 \times 10^{-4}$; $1,56 \times 10^{-4}$; $1,53 \times 10^{-4}$.

La troisième valeur étant manifestement fautive, la valeur moyenne des sept autres valeurs est :

$$K_{A\text{moy}} = 1,55 \times 10^{-4}$$

b. L'écart type de la série de mesures est :

$$2,87 \times 10^{-6} = 2,9 \times 10^{-6}$$

Avec une incertitude de répétabilité de 99 %, un nombre de mesures $n = 7$ et un coefficient de Student égal à 3,71, il vient :

$$U(K_A) = 3,71 \times \frac{2,9 \times 10^{-6}}{\sqrt{7}} = 4,1 \times 10^{-6}$$

Ainsi : $K_A = 1,55 \times 10^{-4} \pm 4,1 \times 10^{-6}$.

c. D'après le résultat précédent, l'intervalle de confiance est $1,509 \times 10^{-4} < K_A < 1,591 \times 10^{-4}$.

On retient : $1,51 \times 10^{-4} < K_A < 1,59 \times 10^{-4}$.

La valeur donnée dans les tables, $K_A = 1,58 \times 10^{-4}$, appartient bien à l'intervalle de confiance déterminé expérimentalement.

12 En diluant dix fois la solution S, on obtient une solution S' telle que $\sigma' = 3,28 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

$$[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}' = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}' = \frac{3,28 \times 10^{-2}}{5,46 \times 10^{-3} + 35,0 \times 10^{-3}}$$

$$= 8,11 \times 10^{-4}$$

$$K_A = \frac{(8,11 \times 10^{-4})^2}{5,0 \times 10^{-3} - 8,11 \times 10^{-3}} = 1,57 \times 10^{-4}$$

On trouve une valeur appartenant à l'intervalle de confiance précédent.

13 Pour un couple acide/base donné, la constante d'acidité K_A du couple ne dépend pas de l'état initial du système chimique étudié.