

TP 18 bis : Déterminer une constante d'équilibre

Correction

Objectif

- Déterminer la constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$.
- Vérifier que la constante d'acidité est bien indépendante de l'état final.

Les mesures ponctuelles de pH étant assez peu fiables, vous utiliserez la conductimétrie pour déterminer la valeur de la constante d'acidité K_a .

Données :

Conductivités ioniques molaires : $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Réaction	Avancement	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$			
État initial	$x = 0$	c_{AH}	EN EXCES (CAR SOLVANT)	0	0
État intermédiaire	x	$c_{\text{AH}} - x$	EN EXCES	x	x
État final	x_f	$c_{\text{AH}} - x_f$	EN EXCES	x_f	x_f

D'après le tableau : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{A}^-]_f = x_f$; $[\text{AH}]_f = c_{\text{AH}} - x_f$

En fonction de l'avancement volumique à l'équilibre x_f :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f} = \frac{x_f^2}{c_{\text{AH}} - x_f}$$

On en déduit :

$$pK_a = -\log(K_a)$$

La conductivité de la solution : $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda_{\text{A}^-} \cdot [\text{A}^-]_f$

Comme $[\text{A}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_f$, $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) \cdot x_f$ et donc $x_f = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}}$

Exemple de calcul :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{0,163 \cdot 10^{-1}}{35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}} = 4,17 \cdot 10^{-1} \text{ mol.m}^{-3} = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Attention : il faut bien penser à mettre la mesure en S.m^{-1} ($1 \text{ mS.cm}^{-1} = 1 \frac{\text{mS}}{\text{cm}} = 1 \frac{10^{-3} \text{ S}}{10^{-2} \text{ m}} = 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$)

C_i (mol.L ⁻¹)	σ (mS.cm ⁻¹)	$[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{A}^-]_f$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{AH}]_f$ (mol.L ⁻¹)	K_a	pKa
1,00.10⁻²	0.163	4,17. 10⁻⁴	4,17. 10⁻⁴	9,58. 10⁻³	1,82. 10⁻⁵	4,74
2,00.10⁻³	0.068	1,74. 10⁻⁴	1,74. 10⁻⁴	1,83. 10⁻³	1,66. 10⁻⁵	4,78

En conclusion, on dire que la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système étudié est bien une constante (aux incertitudes de mesure près). De plus on retrouve quasiment la valeur théorique du pKa du couple de l'acide éthanoïque à 25°C :

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75.$$