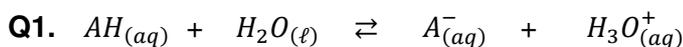


TP 19 : Déterminer une constante d'équilibre

Eléments de correction

Préparation

Travail préliminaire :



Q2.

Réaction	Avancement	$AH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
État initial	$x = 0$	c_{AH}	EN EXCES (CAR SOLVANT)	0	0
État intermédiaire	x	$c_{AH} - x$	EN EXCES	x	x
État final	x_f	$c_{AH} - x_f$	EN EXCES	x_f	x_f

Q3. $x_f = [H_3O^+]_{eq} = c^0 \cdot 10^{-pH}$

Q4. Si la réaction est totale, cela signifie que l'acide est fort $\rightarrow pH = -\log\left(\frac{c_{AH}}{c^0}\right)$

Q5. $K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \cdot c^0} = \frac{x_f^2}{(c_{AH} - x_f) \cdot c^0} \Rightarrow K_a = \frac{c^0 \cdot 10^{-2 \cdot pH}}{c_{AH} - c^0 \cdot 10^{-pH}}$

Si l'acide est faiblement dissocié on peut supposer : $c_{AH} \gg c^0 \cdot 10^{-pH}$ et alors

$$K_a \approx \frac{c^0 \cdot 10^{-2 \cdot pH}}{c_{AH}}$$

On a alors :

$$pK_a = -\log(K_a) \approx 2 \cdot pH + \log\left(\frac{c_{AH}}{c^0}\right)$$

Q6. La conductivité de la solution : $\sigma = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]_f + \lambda_{A^-} \cdot [A^-]_f$

Q7. Comme $[A^-]_f = [H_3O^+]_f = x_f$, $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}) \cdot x_f$ et donc $x_f = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}}$

Q8. $K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \cdot c^0} = \frac{x_f^2}{(c_{AH} - x_f) \cdot c^0} \Rightarrow K_a = \frac{\left(\frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}}\right)^2}{\left(c_{AH} - \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-}}\right) \cdot c^0}$

Acide fort ou acide faible ?

Manipulation :

solution	acide chlorhydrique	acide méthanoïque	acide éthanoïque
pH	2,1	3,0	3,5
Coefficient de dissociation α	79%	10%	3%
K_a		1×10^{-4}	1×10^{-5}
pK_a		4	5

Exploitation :

$$\text{Q9. } \tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot V}{c_{\text{AH}} \cdot V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c_{\text{AH}}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c_{\text{AH}}}$$

Q10. Pour un acide fort : $\tau_f = 1$.

Q11. En tenant compte de l'incertitude associée à la mesure (environ 0,1 pour nos pH-mètres, voir un peu plus si le pH-mètre est mal étalonné), on constate que c'est bien le cas pour l'acide chlorhydrique mais pas pour l'acide méthanoïque et éthanoïque.

Q13. Le pKa est plus élevé pour l'acide éthanoïque que pour l'acide méthanoïque : l'acide méthanoïque est le plus fort des deux (plus grand coefficient de dissociation).

La constante d'acidité est-elle bien constante ?

Exemple de calcul (attention aux unités) :

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

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

Pour l'acide éthanoïque (exemple de mesures) :

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)	Ka
$1,00 \cdot 10^{-2}$	0.163	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$9,58 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	0.115	$2,94 \cdot 10^{-4}$	$2,94 \cdot 10^{-4}$	$4,71 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-5}$
$2,00 \cdot 10^{-3}$	0.068	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$

Pour l'acide méthanoïque (exemple de mesures) :

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)	Ka
$1,00 \cdot 10^{-2}$	0.522	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$8,71 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	0.369	$9,12 \cdot 10^{-4}$	$9,12 \cdot 10^{-4}$	$4,09 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-4}$
$2,00 \cdot 10^{-3}$	0.223	$5,51 \cdot 10^{-4}$	$5,51 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$

En conclusion, on peut dire que la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système.

Loi de dilution d'Oswald

Détermination du taux de dissociation : $\alpha = \tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{x_f}{c_i}$

Exemple de l'acide méthanoïque:

C_i (mol.L ⁻¹)	σ (mS.cm ⁻¹)	x_f (mol.L ⁻¹)	Coefficient de dissociation α
$1,00 \cdot 10^{-2}$	0.163	$1,29 \cdot 10^{-3}$	13%
$5,00 \cdot 10^{-3}$	0.115	$9,12 \cdot 10^{-4}$	18%
$2,00 \cdot 10^{-3}$	0.068	$5,51 \cdot 10^{-4}$	28%

La loi d'Oswald est bien vérifiée : plus un acide faible est dilué dans l'eau, plus la valeur du coefficient de dissociation α augmente.