

REACTION ETUDIEE

Acide méthanoïque en solution aqueuse :



La constante d'acidité s'exprime sous la forme :

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \quad (\text{les trois concentrations sont celles à l'équilibre})$$

Ce quotient de réaction prend t-il une valeur indépendante de la composition initiale ?

METHODE UTILISE

- **Détermination de Ka par Conductimétrie** : La conductance dépend de la concentrations des espèces chargées (ions) en solution donc ici de $\text{HCOO}^-(\text{aq})$ et de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ présent à l'équilibre.
- Elle sera mesurée par une cellule de conductimétrie donnant directement la **conductivité σ en Sm^{-1}** (Siemens par mètre)

EXPERIENCE

1- Préparations de solutions d'acide méthanoïque HCOOH (aq)

But : faire varier la composition initiale de la solution

Matériel : Fioles jaugées, pipettes jaugées, pipettes graduées, bechers

Solutions : acide méthanoïque de concentration $C = 1 \text{ mol/L}$, eau distillée

Concentrations des 6 solutions à préparer :

0.5 mol/L ; 0.1 mol/L ; 0.075 mol/L ; 0.05 mol/L ; 0.02 mol/L ; 0.01 mol/L

2- Mesure de la conductivité σ des solutions préparées :

Utilisation des sondes de conductimétrie. Relever la conductance de chaque solution dans le tableau.

RESULTATS

Compléter le tableau suivant :

| | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|
| C (mol/L) | | | | | | |
| C (mol/m ³) | | | | | | |
| σ (Sm^{-1}) | | | | | | |
| $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol/m ³) | | | | | | |
| Ka | | | | | | |

Questions

1) Compléter le tableau d'avancement de la réaction donné ci-dessous:

| Équation | + | \rightleftharpoons | + |
|---------------------------|-------------|----------------------|---|
| État initial $x = 0$ | $n_0 = C.V$ | Solvant | |
| État intermédiaire x | | Solvant | |
| Etat final x_f | | Solvant | |

2) Quelle relation a-t-on entre les quantités d'ions $n(\text{HCOO}^-)_{\text{éq}}$ et $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre final ?

En déduire une relation entre les concentrations $[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre.

3) Exprimer la conductivité σ de la solution d'acide méthanoïque en fonction des concentrations $[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre et des conductivités ioniques molaires $\lambda_1 = \lambda(\text{HCOO}^-)$ et $\lambda_2 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$.

4) Montrer que $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCOO}^-}}$. Préciser les unités de chacune des grandeurs.

5) On donne : Conductivités molaires ioniques des ions

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3.497 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ; \lambda_{\text{HCOO}^-} = 5.46 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calculer la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ en mol/m³ puis la convertir en mol./L

En déduire la valeur de la concentration $[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}$ en mol/L

CONSTANTE D'ACIDITE K_A DU COUPLE $\text{HCOOH}(\text{aq}) / \text{HCOO}^-(\text{aq})$

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

2) À partir du tableau d'avancement, exprimer la quantité d'acide méthanoïque $n(\text{HCOOH})_{\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre en fonction de n_0 et de $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}}$. On note V le volume de la solution d'acide éthanoïque.

En déduire une relation entre les concentrations $[\text{HCOOH}]_{\text{éq}}$, C et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.

3) Exprimer la constante d'acidité K_A uniquement en fonction des concentrations C et de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.

4) Calculer la valeur de K_A dans le tableau.

5) **Conclusion** : pour un couple acide / base donné, la constante d'acidité K_A du couple dépend-elle de l'état initial du système chimique étudié ?

6) incertitudes

a) Identifier les différentes sources d'incertitudes liées à la détermination de la valeur de la constante d'acidité K_A .

b) mettre en commun l'ensemble des résultats obtenus par les n groupes de la classe puis calculer la valeur moyenne $K_{A\text{moy}}$ après suppression des résultats manifestement aberrants.

| groupe | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K_A | | | | | | | | | |

c) Calculer l'écart-type σ_{n-1} de la série de mesure, avec la machine à calculer.

d) L'incertitude de répétabilité $U(K_A)$ associée à série de mesure est : $U(K_A) = k \times \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$ où k est appelé

facteur d'élargissement. Ce facteur dépend du nombre de mesures réalisées et du niveau de confiance choisi. Pour des niveaux de confiance de 95 % et 99% on a

| n | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $k_{95\%}$ | 12,7 | 4,30 | 3,18 | 2,78 | 2,57 | 2,45 | 2,37 | 2,31 | 2,26 | 2,23 | 2,20 | 2,18 | 2,16 | 2,15 | 2,13 |
| $k_{99\%}$ | 63,7 | 9,93 | 5,84 | 4,60 | 4,03 | 3,71 | 3,50 | 3,36 | 3,25 | 3,17 | 3,11 | 3,06 | 3,01 | 2,98 | 2,95 |

Déterminer l'incertitude de répétabilité $U(K_A)$ avec un niveau de confiance de 99%.

e) Écrire le résultat sous la forme $K_{A\text{moy}} \pm U(K_A)$.

f) À 25°C, la constante K_A du couple $\text{HCOOH}(\text{aq}) / \text{HCOO}^-(\text{aq})$ donnée par les tables, est $K_A = 1,78 \times 10^{-5}$.

Cette valeur appartient-elle à l'intervalle de confiance déterminé expérimentalement ?