

**ELEMENTS de CORRECTION du TP de Chimie**  
**Influence de la dilution sur un équilibre acide-base**

On cherche à déterminer des constantes d'équilibre acide-base ( $K_A$ ) par conductimétrie, étudier l'effet de la dilution sur la dissociation d'un acide et vérifier la relation de Guldberg et Waage.

• Partie 1 : L'acide éthanoïque, influence de la dilution

On étudie la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau.

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
El (mol.L <sup>-1</sup> )	C				0		0
EF (mol.L <sup>-1</sup> )	C-x <sub>eq</sub>		excès		x <sub>eq</sub>		x <sub>eq</sub>
EF (mol.L <sup>-1</sup> )	C.(1-α)				Cα		Cα

D'après la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \times \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0$$

$\uparrow$  S.m<sup>-1</sup>       $\uparrow$  mol.m<sup>-3</sup>       $\uparrow$  S.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>

$$\rightarrow \sigma = x_{\text{eq}} (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0)$$

$$\text{or } x_{\text{eq}} = \alpha C$$

$$\rightarrow \sigma = \alpha C (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0)$$

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] C^0} = \frac{(\alpha C)^2}{(1-\alpha) C C^0}$$

$$\rightarrow Q_{r,\text{eq}} = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha) C^0}$$

Exemples de résultats attendus :

Tableau 1 :

Acide éthanoïque

C en mol/L	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
σ en S/m	4,820.10 <sup>-2</sup>	3,474.10 <sup>-2</sup>	1,584.10 <sup>-2</sup>	1,146.10 <sup>-2</sup>	4,885.10 <sup>-3</sup>
α	1,2.10 <sup>-2</sup>	1,7.10 <sup>-2</sup>	3,9.10 <sup>-2</sup>	5,7.10 <sup>-2</sup>	1,2.10 <sup>-1</sup>
Q <sub>r,eq</sub>	1,4.10 <sup>-5</sup>	1,5.10 <sup>-5</sup>	1,6.10 <sup>-5</sup>	1,7.10 <sup>-5</sup>	1,7.10 <sup>-5</sup>
-log(Q <sub>r,eq</sub> )	4,9	4,9	4,8	4,8	4,8

Exploitation :

1) Quelle est l'influence de la dilution sur la dissociation de l'acide ?

Plus l'acide est dilué, plus il est dissocié.

Pour votre culture générale, vous pouvez retenir la **loi de dilution d'Ostwald** (prix Nobel de chimie 1909) : **plus un électrolyte faible est dilué, plus il est dissocié** (plus un acide faible est dilué, plus il se comporte comme un acide fort).

2) Quelle est l'influence de la dilution sur le quotient de réaction à l'équilibre ?  
Le quotient de réaction à l'équilibre reste constant quelle que soit la dilution.

3) Le résultat obtenu est-il compatible avec la valeur du pKa du couple ?  
Conformément à la relation de Guldberg Waage, le quotient de réaction à l'équilibre est égal au pKa du couple. Voir le programme python fourni sur le site pour la détermination d'un z-score par la méthode de Monte-Carlo.

- Partie 2 : comparaison de différents acides faibles

On reprend la manipulation de la partie 1 avec les solutions des différents acides fournis.  
Exemples de résultats obtenus :

Tableau 2 :

Solutions à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>

Acides (HA)	CH <sub>3</sub> COOH	HCOOH	ClCH <sub>2</sub> COOH	Cl <sub>3</sub> CCOOH
$\lambda^\circ(\text{A}^-)$ en S.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>	90,9.10 <sup>-4</sup>	54,6.10 <sup>-4</sup>	38.10 <sup>-4</sup>	30,6.10 <sup>-4</sup>
$\sigma$ en S/m	1,584.10 <sup>-2</sup>	1,67.10 <sup>-1</sup>	1,22.10 <sup>-1</sup>	3,32.10 <sup>-1</sup>
$\alpha$	3,9.10 <sup>-1</sup>	4,1.10 <sup>-1</sup>	3,0.10 <sup>-1</sup>	8,5.10 <sup>-1</sup>
$Q_{r,eq}$	1,6.10 <sup>-5</sup>	2,9.10 <sup>-3</sup>	1,3.10 <sup>-3</sup>	5,2.10 <sup>-2</sup>
$-\log(Q_{r,eq})$	4,8	2,5	2,9	1,2

Exploitation :

1) Le quotient de réaction à l'équilibre dépend-il de l'acide ?  
Le quotient de réaction dépend de l'acide.

2) Les résultats obtenus sont-ils compatibles avec les valeurs des pKa des différents couples ?  
On retrouve des résultats compatibles avec les données du sujet sauf pour l'acide méthanoïque et l'acide trichloroacétique. Le programme python permet de déterminer un z-score.

3) Quelle est l'influence du pKa sur le coefficient de dissociation à l'équilibre ?  
Plus le pKa est bas, plus l'acide faible est dissocié (plus l'acide faible est « fort »).

**Question supplémentaire :**

On considère la stabilité de la base du couple RCOOH/RCOO<sup>-</sup>. Plus elle est stable plus l'équilibre sera favorable, plus le Ka est grand, plus le pKa est petit.

Effet électronique attracteur de R : Cl<sub>3</sub> > CH<sub>2</sub>Cl > H > Me

On retrouve l'ordre des pKa du sujet.