

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.

	CH_3COOH	+	H_2O	=	CH_3COO^-	+	H_3O^+
El (mol.L ⁻¹)	C				0		0
EF (mol.L ⁻¹)	C-x _{eq}		excès		x _{eq}		x _{eq}
EF (mol.L ⁻¹)	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⁻¹ \uparrow mol.m⁻³ \uparrow S.m².mol⁻¹

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

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

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

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

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

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 ⁻²	3,474.10 ⁻²	1,584.10 ⁻²	1,146.10 ⁻²	4,885.10 ⁻³
α	1,2.10 ⁻²	1,7.10 ⁻²	3,9.10 ⁻²	5,7.10 ⁻²	1,2.10 ⁻¹
Q _{r,eq}	1,4.10 ⁻⁵	1,5.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻⁵	1,7.10 ⁻⁵	1,7.10 ⁻⁵
-log(Q _{r,eq})	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⁻¹

Acides (HA)	CH ₃ COOH	HCOOH	ClCH ₂ COOH	Cl ₃ CCOOH
$\lambda^\circ(\text{A}^-)$ en S.m ² .mol ⁻¹	90,9.10 ⁻⁴	54,6.10 ⁻⁴	38.10 ⁻⁴	36,6.10 ⁻⁴
σ en S/m	1,584.10 ⁻²	1,67.10 ⁻¹	1,22.10 ⁻¹	3,32.10 ⁻¹
α	3,9.10 ⁻¹	4,1.10 ⁻¹	3,0.10 ⁻¹	8,5.10 ⁻¹
$Q_{r,eq}$	1,6.10 ⁻⁵	2,9.10 ⁻³	1,3.10 ⁻³	5,2.10 ⁻²
$-\log(Q_{r,eq})$	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⁻. Plus elle est stable plus l'équilibre sera favorable, plus le Ka est grand, plus le pKa est petit.

Effet électronique attracteur de R : Cl₃ > CH₂Cl > H > Me

On retrouve l'ordre des pKa du sujet.