Constante d'acidité de l'acide benzoïque

Bac S 2003 Nouvelle-Calédonie rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Écrire l'équation de la réaction support du dosage de l'acide benzoïque par la soude, considérée comme totale.

L'acide benzoïque cède un ion H^+ à la base HO^- :

$$C_6H_5CO_2H\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow C_6H_5CO_2{}^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

COMPRENDRE
L'ion Na^+ est spectateur : il ne figure pas dans l'équation, mais il compte dans la conductivité de la solution.

1.2 À l'aide de la figure 1 et de la définition de l'équivalence, déterminer la concentration molaire c_0 de la solution S_0.

Données utiles $V = 100{,}0$ mL ; $c_b = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; figure 1

Les points de la figure 1 s'alignent sur deux droites de pentes différentes. Leur intersection donne le volume équivalent : $V_{bE} = 10{,}0$ mL.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation du dosage : $n(C_6H_5CO_2H)_{\text{initial}} = n(HO^-)_{\text{versé}}$, soit $c_0\,V = c_b\,V_{bE}$.

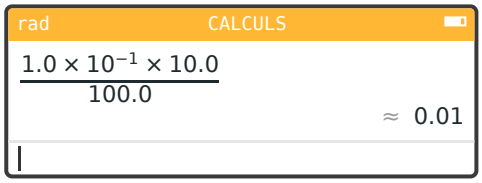
$$c_0 = \frac{c_b\,V_{bE}}{V} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1} \times 10{,}0}{100{,}0}$$

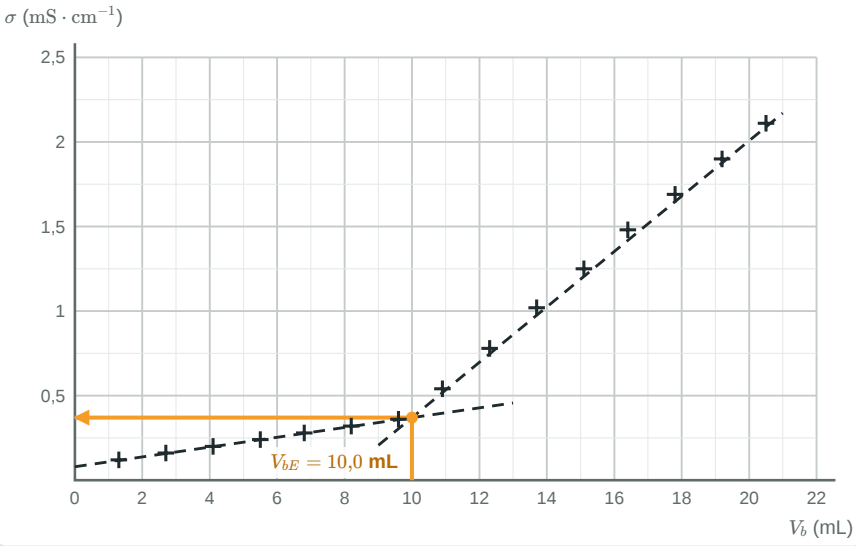
$$c_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

PIÈGE
Les deux volumes sont dans un rapport : inutile de les convertir en litres, à condition de garder la même unité pour V et V_{bE}.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, Na^+ et $C_6H_5CO_2{}^-$ s'accumulent : σ croît lentement. Après, les ions HO^-, très conducteurs, ne sont plus consommés : la pente augmente. Deux chiffres significatifs, comme c_b.

À LA CALCULATRICE





1.2 · Figure 1 du sujet : les deux droites se coupent à l'équivalence

2.1 Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

$$C_6H_5CO_2H\,(aq) + H_2O\,(l) = C_6H_5CO_2{}^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

COMPRENDRE
Le signe « = » de l'ancien programme indique une transformation limitée, qui aboutit à un équilibre. On écrit aujourd'hui la double flèche $\rightleftharpoons$.

2.2 Recopier et compléter le tableau descriptif de l'évolution du système, pour un volume V de solution de concentration apportée c.

État	$C_6H_5CO_2H$	$+ H_2O$	$= C_6H_5CO_2^-$	$+ H_3O^+$
initial ($x = 0$)	$n_0 = cV$	solvant	0	0
intermédiaire (x)	$n = cV - x$	solvant	x	x
final ($x_f = x_{éq}$)	$n_f = cV - x_{éq}$	solvant	$x_{éq}$	$x_{éq}$

$$n_f(C_6H_5CO_2H) = cV - x_{éq} \text{ et } n_f(C_6H_5CO_2^-) = n_f(H_3O^+) = x_{éq}$$

COMPRENDRE
L'autoprotolyse de l'eau étant négligée, la quantité initiale d'ions H_3O^+ est prise nulle : tous ceux de la solution viennent de l'acide.

2.3 Exprimer le quotient de réaction Q_r puis la constante d'acidité K_a en fonction de l'avancement, de c et de V.

L'eau, solvant, n'apparaît pas dans le quotient. Avec $[C_6H_5CO_2^-] = [H_3O^+] = \dfrac{x}{V}$ et $[C_6H_5CO_2H] = \dfrac{cV - x}{V}$:

$$Q_r = \frac{[C_6H_5CO_2^-]\,[H_3O^+]}{[C_6H_5CO_2H]} = \frac{x^2}{V\,(cV - x)}$$

La constante d'acidité est la valeur de Q_r à l'équilibre :

$$K_a = Q_{r,éq} = \frac{x_{éq}^2}{V\,(cV - x_{éq})}$$

COMPRENDRE
En toute rigueur chaque concentration est divisée par $c^\circ = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: K_a n'a pas d'unité, les concentrations s'expriment en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.4 Définir le taux d'avancement final τ de la transformation.

C'est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal, celui qui serait atteint si la transformation était totale :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

COMPRENDRE
τ est compris entre 0 et 1. Pour un acide faible, $\tau < 1$; il vaudrait 1 pour une transformation totale.

2.5 Montrer que l'avancement final est $x_f = x_{éq} = \tau\,c\,V$.

Si la transformation était totale, l'acide benzoïque, seul réactif limitant possible (l'eau est en excès), disparaîtrait : $cV - x_{max} = 0$, donc $x_{max} = cV$.

D'après la définition de τ : $x_f = \tau\,x_{max}$.

$$x_f = x_{éq} = \tau\,c\,V$$

2.6 Exprimer K_a en fonction du taux d'avancement final τ et de la concentration c.

On remplace $x_{éq}$ par $\tau\,c\,V$ dans l'expression de la question 2.3 :

$$K_a = \frac{(\tau\,cV)^2}{V\,(cV - \tau\,cV)} = \frac{\tau^2\,c^2\,V^2}{cV^2\,(1-\tau)}$$

$$K_a = \frac{\tau^2\,c}{1-\tau}$$

COMPRENDRE
K_a ne dépend que de la température. Si c diminue, τ doit donc augmenter : plus la solution est diluée, plus l'acide est dissocié.

2.7 Relier la conductivité σ aux conductivités molaires ioniques des ions présents, puis à τ, c et au coefficient $a = \lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_6H_5CO_2^-}$.

Seuls les ions conduisent le courant (loi de Kohlrausch) :

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+}\,[H_3O^+] + \lambda_{C_6H_5CO_2^-}\,[C_6H_5CO_2^-]$$

D'après le tableau, $[H_3O^+] = [C_6H_5CO_2^-] = \dfrac{x_{éq}}{V} = \dfrac{\tau\, c\, V}{V} = \tau\, c$, d'où $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_6H_5CO_2^-})\,\tau\, c$.

$\boxed{\sigma = a\,\tau\, c}$

PIÈGE
L'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ est une molécule neutre : il ne contribue pas à σ. Les ions HO^- sont négligés, comme l'autoprotolyse de l'eau.

2.8 À partir de la relation 1, donner le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de la droite, puis déduire de la relation 2 la valeur de K_a à la température de l'expérience.

Données utiles relation 1 : $\dfrac{\sigma^2}{c} = -K_a\, a\, \dfrac{\sigma}{c} + K_a\, a^2$; relation 2 : $\dfrac{\sigma^2}{c} = -2{,}63 \times 10^{-3}\, \dfrac{\sigma}{c} + 8{,}15 \times 10^{-2}$

La relation 1 est de la forme $y = m\,x + p$ avec $y = \dfrac{\sigma^2}{c}$ et $x = \dfrac{\sigma}{c}$: coefficient directeur $m = -K_a\, a$, ordonnée à l'origine $p = K_a\, a^2$.

Par identification avec la relation 2 : $K_a\, a = 2{,}63 \times 10^{-3}$ et $K_a\, a^2 = 8{,}15 \times 10^{-2}$.

Pour éliminer a, on forme $\dfrac{(K_a\, a)^2}{K_a\, a^2} = K_a$:

$$K_a = \frac{m^2}{p} = \frac{(2{,}63 \times 10^{-3})^2}{8{,}15 \times 10^{-2}}$$

$\boxed{K_a = 8{,}49 \times 10^{-5} \text{ à } 20\ °C}$

COMPRENDRE
Le quotient des deux donne aussi $a = \dfrac{p}{|m|} \approx 31{,}0\ S \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot m^{-1}$. Avec c en $mol \cdot L^{-1}$ sur le graphique, K_a est obtenu directement sans unité.

MÉTHODE
Deux inconnues (K_a et a), deux informations (pente et ordonnée à l'origine). On combine les deux pour faire disparaître a, dont la valeur à 20 °C est inconnue.

À LA CALCULATRICE

