

Durée de l'expérience : < 15' (chaque expérience indépendante)

Réactifs :

- acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (exp. A et B), à 10^{-2} et $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (exp. C)
- acide éthanóïque à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (exp. A et B), à 10^{-2} et $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (exp. C)
- oxalate d'ammonium solide $((\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4))$ (exp. B)
- chlorure de calcium solide (CaCl_2) (exp. B)
- chlorure de potassium (KCl) à 10^{-1} ou $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (exp. C)

Dangers et sécurité : oxalate d'ammonium (**Nocif**), chlorure de calcium (**Irritant**). Porter des gants et des lunettes. Manipuler les solides sous la hotte.

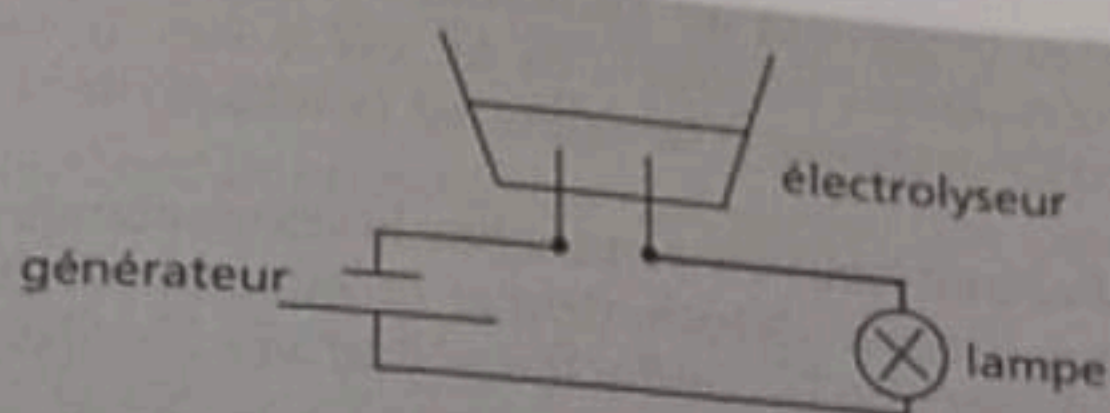
Matériel :

- 1 cuve à électrolyse (exp. A),
- 1 générateur de tension continue 6 V (exp. A),
- 1 petite ampoule (Exp. A),
- 1 conductimètre (exp C),
- béchers, tubes à essais.

Mode opératoire :

A. Comparaison qualitative du caractère conducteur des solutions.

Réaliser le montage ci-dessous. Introduire la solution d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'électrolyseur et appliquer une tension au moins égale à 2 V. Constater que la lampe s'allume et l'apparition de dégagements gazeux aux électrodes. Faire de même avec l'acide éthanóïque à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et constater que cette fois le courant ne passe pas : aucune réaction aux électrodes et la lampe reste éteinte.



B. Réactivité vis-à-vis de la dissolution de l'oxalate de calcium.

Dissoudre une pointe de spatule d'oxalate d'ammonium dans 2 à 3 mL d'eau. Dissoudre une pointe de spatule de chlorure de calcium dans 2 à 3 mL d'eau. Mélanger les deux solutions obtenues de façon à former un précipité blanc d'oxalate de calcium.

Repartir le mélange précédent dans deux tubes à essais. Ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le premier tube et agiter : le précipité disparaît. Ajouter quelques gouttes d'acide éthanoïque à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le second tube et agiter : le solide ne se dissout pas.

C. Comparaison quantitative des coefficients de dissociation.

Mesurer la conductance G_{KCl} d'une solution de chlorure de potassium à 10^{-1} ou $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (ou étalonner le conductimètre avec l'une de ces solutions, voir remarque). Noter la valeur de la température dans la solution.

Rincer la cellule de conductimétrie et mesurer successivement :

- la conductance G_{eth} de l'acide éthanoïque à 10^{-3} puis à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- la conductance G_{HCl} de l'acide chlorhydrique à 10^{-3} puis à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

➤ Remarques concernant l'expérience C

La mesure de G_{KCl} permet de déterminer la constante de cellule (en cm) : $k = \frac{G_{\text{KCl}}}{\sigma_{\text{KCl}}}$ avec σ_{KCl} déterminée, à la température de l'expérience, d'après le tableau suivant :

$\theta (^{\circ}\text{C})$	$\sigma_{\text{KCl}} \text{ à } 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (en mS} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	$\sigma_{\text{KCl}} \text{ à } 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (en mS} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$
15	10,48	1,147
16	10,72	1,173
17	10,95	1,199
18	11,19	1,225
19	11,43	1,251
20	11,67	1,278
21	11,91	1,305
22	12,15	1,332
23	12,39	1,359
24	12,64	1,386
25	12,88	1,413

Certains conductimètres proposent un étalonnage à partir d'une ou plusieurs solutions de KCl de concentrations connues. Si tel est le cas, la valeur affichée après étalonnage correspond directement à la valeur de conductivité σ de la solution.

• En toute rigueur, il faudrait pouvoir retrancher la conductance de l'eau qui a servi à préparer les solutions d'acide chlorhydrique et éthanoïque (selon $G_{\text{aj}} = G_{\text{eau}} + G_{\text{acide}}$) afin de ne déterminer que la conductance due aux ions issus de la dissociation des acides. On le négligera ici.

► Résultats et discussion

Les 3 expériences mettent en évidence que la quantité d'ions H_3O^+ présents dans une solution d'acide chlorhydrique est très supérieure à la quantité d'ions présents dans une solution d'acide éthanoïque de même concentration. La dissociation, qui résulte de la réaction acido-basique de l'acide sur l'eau, est donc plus grande pour l'acide chlorhydrique que pour l'acide éthanoïque. La dernière expérience permet de retrouver un résultat bien connu en montrant qu'elle est quasi totale pour HCl et seulement partielle pour CH_3COOH ce qui implique :

$$\begin{aligned} \text{pour HCl : } (n_{\text{H}_3\text{O}^+})_{\text{libérés par HCl}} &= (n_{\text{AH}})_{\text{initial}} \\ \text{pour CH}_3\text{COOH : } (n_{\text{H}_3\text{O}^+})_{\text{libérés par CH}_3\text{COOH}} &< (n_{\text{AH}})_{\text{initial}} \end{aligned}$$

A. Comparaison qualitative du caractère conducteur des solutions.

Pour que les dégagements gazeux résultant de l'électrolyse de la solution soient observables et pour que la lampe s'allume, il faut que la solution permette le passage d'un courant suffisamment grand ce qui implique également une conductivité ionique suffisante. L'expérience montre donc qu'à concentrations égales, la conductivité de la solution d'acide chlorhydrique est très supérieure à celle de la solution d'acide éthanoïque et permet seule ces observations.

La conductivité de la solution est exprimée par : $\sigma = \sum_i C_i \lambda_i$ où C_i est la concentration de l'ion i et λ_i sa conductivité ionique molaire (voir fiche n° 6 chap. 10). En

négligeant la présence d'éventuels ions dans l'eau utilisée pour réaliser les solutions, on a respectivement pour les acides chlorhydrique et éthanoïque :

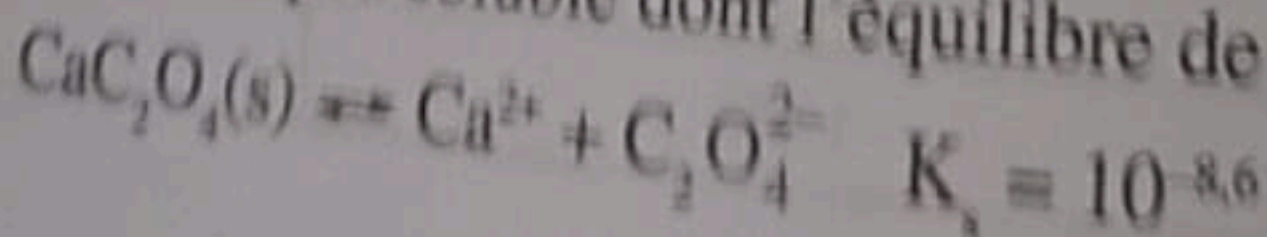
$$\sigma_{\text{HCl}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + [\text{Cl}^-] \lambda_{\text{Cl}^-} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$$

$$\sigma_{\text{eth}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eth}} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eth}} (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

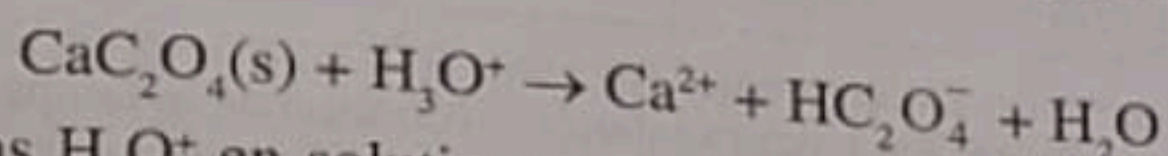
Les conductivités molaires ioniques des ions Cl^- et CH_3COO^- étant du même ordre de grandeur et faibles par rapport à celle de H_3O^+ , la conductivité de la solution est essentiellement due aux ions H_3O^+ et $\sigma_{\text{HCl}} \gg \sigma_{\text{eth}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eth}}$, ce qui confirme que l'acide chlorhydrique est plus dissocié que l'acide éthanoïque.

B. Réactivité vis-à-vis de la dissolution de l'oxalate de calcium.

L'oxalate de calcium est un sel peu soluble dont l'équilibre de dissolution est :



Les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ ayant un comportement de dibase faible (couple $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$ de $pK_{a1} = 1,3$ et couple $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ de $pK_{a2} = 4,3$), la solubilité de l'oxalate de calcium est augmentée en milieu acide, ce que l'on peut traduire par la réaction suivante :

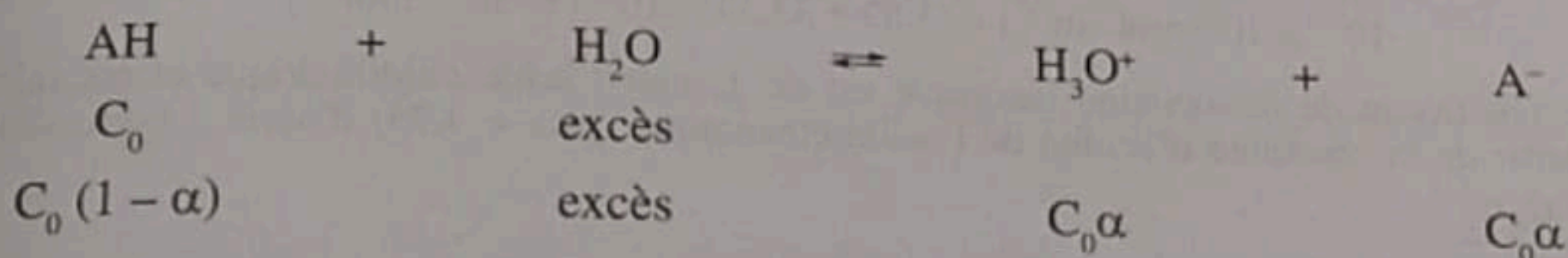


Si la quantité d'ions H_3O^+ en solution est suffisante, le précipité d'oxalate de calcium est dissous. Or seule la solution d'acide chlorhydrique permet de dissoudre le précipité ce qui confirme encore, qu'à concentrations égales, les solutions d'acide chlorhydrique libèrent plus d'ions oxonium que les solutions d'acide éthanoïque.

C. Comparaison quantitative des coefficients de dissociation.

Cette dernière expérience, quantitative, permet de vérifier que l'acide chlorhydrique est totalement dissocié en solution aqueuse alors que l'acide éthanoïque ne l'est que partiellement en déterminant leur coefficient de dissociation.

Pour un acide faible AH réagissant sur l'eau, on peut écrire en utilisant le coefficient de dissociation $\alpha = [A^-]/C_0$:



La conductivité due aux ions A^- et H_3O^+ issus de la dissociation de l'acide s'écrit (en supposant les solutions suffisamment diluées pour pouvoir assimiler λ_i à λ_i°) :

$$\sigma_{AH} = \lambda_{(A^-)}^\circ \cdot [A^-] + \lambda_{H_3O^+}^\circ \cdot [H_3O^+] = C_0\alpha[\lambda_{(A^-)}^\circ + \lambda_{H_3O^+}^\circ]$$

ce qui implique :

$$(1) \quad \alpha = \frac{\sigma_{AH}}{C_0[\lambda_{(A^-)}^\circ + \lambda_{H_3O^+}^\circ]}$$

σ_{AH} est déterminée à partir des mesures de conductance selon : $\sigma_{AH} = \frac{G_{AH}}{k}$ ou directement obtenue à l'issue d'un étalonnage du conductimètre. k est la constante de cellule dont la valeur aura été déterminée à l'aide d'une solution de KCl (voir remarques concernant l'expérience).

► Exemples de résultats

Pour une constante de cellule k égale à 0,96 cm, à $\theta = 22^\circ C$, une expérience a conduit aux résultats suivants :

Acide	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH	HCl	HCl
C_0 (mol · L ⁻¹)	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻²
G_{AH} (μS)	47,1	149,7	387	3 790

$\sigma_{AH} = G_{AH} / k (\mu S \cdot cm^{-1})$	49,1	156,0	403,1	3 950
α_{exp}^*	0,131	0,042	0,99	0,97
α_{theo}^{**}	0,125	0,041	1	1

* Le coefficient de dissociation expérimental (par exemple pour la première colonne) est calculé selon l'expression (1) en utilisant les valeurs tabulées (fonction de la température) des conductivités molaires ioniques à dilution infinie λ_i° en $mS \cdot m^2 mol^{-1}$ (attention aux unités) :

$\theta (^\circ C)$	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
H_3O^+	30,11	30,60	31,09	31,58	32,07	32,56	33,05	33,54	34,03	34,52	35,01
Cl^-	6,11	6,26	6,42	6,57	6,72	6,88	7,03	7,18	7,33	7,49	7,64
CH_3COO^-	3,19	3,28	3,37	3,46	3,55	3,64	3,73	3,82	3,91	4,00	4,09

$$\alpha_{exp} = \frac{49,1 \times 10^{-6} \times 100 (S \cdot m^{-1})}{10^{-3} \times 10^3 (mol \cdot m^{-3}) \times (3,82 + 33,54) \cdot 10^{-3} (S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})} = 0,131$$

** Le coefficient de dissociation théorique est de 1 pour l'acide chlorhydrique et est calculé à partir de la constante d'acidité de l'acide éthanóïque ($pK_a = 4,75$) d'après l'expression :

$$K_a = \frac{C_0 \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Conclusion : le coefficient de dissociation de HCl tend bien vers 1 alors que celui de CH_3COOH est inférieur à 1. On vérifie en outre que le coefficient de dissociation de ce dernier augmente avec la dilution.

4.2.2 Titrage successif de deux acidités et comparaison des pouvoirs tampon : titrage d'un mélange acide éthanóïque-ammonium par la soude

Durée de l'expérience : 20' environ

Réactifs :

- acide éthanóïque (CH_3COOH) à $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- chlorure d'ammonium (NH_4Cl) à $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- soude ($NaOH$) à $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Matériel :

- 1 pH-mètre,
- 1 burette,
- 1 agitateur magnétique,
- pipettes jaugées de 5 et 10 mL, éprouvette de 10 mL.

Mode opératoire :

Dans un bécher, introduire 10 mL d'acide éthanóïque à $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et 5 mL de chlorure d'ammonium à $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (pipettes jaugées). Ajouter environ 10 mL d'eau distillée (éprouvette).