

## Acides – Bases

### I. Détermination de constantes d'acidité dans l'eau

#### I.1. Détermination de la constante d'acidité de l'acide acétique par conductimétrie

**OBJECTIFS**

*L'étude de la conductivité de solutions aqueuses d'un acide faible en fonction de sa concentration permet de déterminer la constante de dissociation de cet acide.*



**MATÉRIEL**

- 1 bain thermostaté à 25 °C
- 1 thermomètre
- 1 conductimètre
- 5 fioles jaugées de 100 ml
- 2 pipettes jaugées de 50 ml
- 2 pipettes jaugées de 20 ml
- 2 pipettes jaugées de 10 ml
- 1 pipette graduée de 10 ml
- 5 béchers de 100 ml

**PRODUITS**

- solution titrée d'acide acétique,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , de concentration  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$
- solution de chlorure de potassium,  $\text{KCl}$ , de concentration  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$

## MODE OPÉRATOIRE

Préparer des solutions d'acide acétique de concentrations comprises entre  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  et  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . À titre d'exemple, on pourra faire les dilutions suivantes, en introduisant les volumes indiqués dans une fiole de 100 ml avant de compléter par de l'eau :

- solution 1 : 87,5 ml d'une solution d'acide acétique de concentration  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ ,
- solution 2 : 10 ml de la solution 1,
- solution 3 : 50 ml de la solution 2,
- solution 4 : 20 ml de la solution 3,
- solution 5 : 10 ml de la solution 4.

Verser environ 50 ml de chacune de ces solutions dans des béchers de 100 ml que l'on thermostatera à  $25^\circ\text{C}$ . Lorsque l'équilibre thermique est atteint, mesurer la conductance de chaque solution.

Procéder de la même façon avec une solution de chlorure de potassium de concentration  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  afin de déterminer la constante de cellule (cf. § 1.1.1).

## RÉSULTATS

1. La constante de cellule est définie comme le rapport de la conductance mesurée  $G$  à la conductivité de l'électrolyte  $\sigma$  (cf. § 1.1.1) :  $k = G/\sigma$ . Elle peut être déterminée grâce à la connaissance de la conductivité d'une solution de chlorure de potassium de concentration  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  :  $\sigma = 1,288 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

Une expérience a donné  $k = 0,87 \text{ cm}$ .

2. La conductance de la solution est due aux ions  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de la dissociation de l'acide (on néglige les ions provenant de la dissociation de l'eau) :



Soient  $k$  la constante de cellule exprimée en m,  $\lambda_i$  la conductivité molaire de l'ion  $i$  exprimée en  $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$  et  $c$  la concentration en ions acétate exprimée en  $\text{mol l}^{-1}$ , la conductance  $G$  de la solution exprimée en  $\Omega^{-1}$  est de la forme

$$G = 1000kc(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}).$$

On suppose que la force ionique des solutions reste suffisamment faible pour pouvoir confondre la conductivité molaire de chaque ion avec sa conductivité molaire à dilution infinie :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \approx \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}^\circ = \Lambda^\circ$$

La littérature indique que  $\Lambda^\circ$  vaut, à  $25^\circ\text{C}$ ,  $3,91 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

Soit  $c_0$  la concentration initiale en acide exprimée en  $\text{mol l}^{-1}$  et  $\alpha$  le taux de dissociation de l'acide, on a

$$\alpha = c/\alpha_0 = \Lambda/\Lambda^\circ$$

$$K_a = c_0 \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = c_0 \frac{(\Lambda/\Lambda^\circ)^2}{1-\Lambda/\Lambda^\circ}$$

d'où

$$c_0 \Lambda = K_a \frac{(\Lambda^\circ)^2}{\Lambda} - K_a \Lambda^\circ$$

Plutôt tracer  $c_0 \alpha^2$  en fonction de  $1-\alpha$ , plus logique non ?

Le tracé de la courbe  $c_0 \Lambda$  en fonction de  $1/\Lambda$  permet donc de déterminer, grâce à la pente, la valeur de la constante  $K_a$ .  $\Lambda$  est calculé à partir des mesures de conductances :

$$\Lambda = 10^{-3} \frac{G}{k_G}$$

Dans ce traitement, il est nécessaire de conserver  $c_0$  en  $\text{mol l}^{-1}$  (expression de la loi d'action de masse) et l'on trace donc des valeurs de  $c_0 \Lambda$  en unité  $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ l}^{-1}$  soit  $10^3 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

3. Une expérience a donné les résultats suivants (avec  $k = 0,87 \text{ cm}$ ) :

| $c_0$<br>( $\text{mmol l}^{-1}$ ) | $G$<br>( $\mu\text{S}$ ) | $\Lambda$<br>( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) | $c_0 \Lambda$<br>( $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ l}^{-1}$ ) | $1/\Lambda$<br>( $\Omega \text{ m}^{-2} \text{ mol}$ ) |
|-----------------------------------|--------------------------|--|---|--|
| 175                               | 505                      | 3,32   | $58,1 \cdot 10^{-6}$  | 3 010  |
| 17,5                              | 145                      | 9,53   | $16,7 \cdot 10^{-6}$  | 1 050  |
| 8,8                               | 111                      | 14,60  | $12,8 \cdot 10^{-6}$  | 680  |
| 1,8                               | 46,3                     | 30,41  | $5,3 \cdot 10^{-6}$   | 330  |
| 0,18                              | 13,4                     | 88,60  | $1,5 \cdot 10^{-6}$   | 110  |

On peut vérifier que la force ionique de ces solutions est inférieure à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  ce qui justifie l'approximation  $\lambda_i \approx \lambda_i^\circ$ .

On obtient  $\text{p}K_a = 4,9$ . La littérature fournit la valeur de 4,8.

#### DISCUSSION

1. Théoriquement, la connaissance de  $\Lambda^\circ$  est superflue car l'ordonnée à l'origine vaut  $-K_a \Lambda^\circ$ . Néanmoins, la valeur théorique est trop faible devant les autres mesures pour être déterminée avec une précision suffisante.

2. La prise en compte de la conductance résiduelle de l'eau utilisée ne modifie pas sensiblement les résultats (la courbe est traduite, mais sa pente n'est pas modifiée).