

TS  
Comprendre  
Lois et modèles  
Les réactions acido-basiques  
Activité expérimentale N° 5

## Comment déterminer une constante d'acidité ?

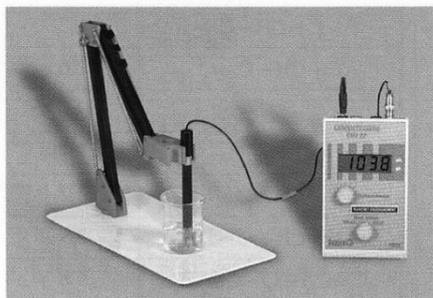


**Objectifs : Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.**

### Document 1

#### Conductimétrie

► Un **conductimètre**, relié à une sonde conductimétrique, est un appareil qui permet de mesurer la **conductivité**  $\sigma$  d'une solution ionique (doc. 1 et doc. 2). Avant d'être utilisé, un conductimètre doit être généralement **étalonné** avec une solution étalon dont la conductivité est connue (doc. 3).



Doc. 1 Conductimètre et sonde conductimétrique.



Doc. 2 Cellule conductimétrique.

Température (°C)	KCl 0,100 mol · L <sup>-1</sup>
	Conductivité (mS · cm <sup>-1</sup> )
18	11,190
19	11,430
20	11,700
21	11,960
22	12,220
23	12,470
24	12,730
25	12,970

Doc. 3 Conductivité d'une solution étalon.

#### ► Étalonnage d'un conductimètre

- Remplir un petit bécher avec la solution étalon.
- En tenant compte de la température de la solution, ajuster la valeur de la conductivité de la solution étalon.
- Ne plus toucher au bouton d'étalonnage du conductimètre.

► **Conductivité** : Une solution ionique diluée, contenant des ions  $X_i$  de concentration  $[X_i]$  et de conductivité molaire ionique  $\lambda_{X_i}$ , a une conductivité  $\sigma$  :

$$\sigma = \sum_i \lambda_{X_i} \cdot [X_i]$$

$S \cdot m^{-1}$        $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$        $mol \cdot m^{-3}$

### Document 2

#### Conductivités molaires ioniques.

Ions	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>
Conductivité molaire ionique ( $\lambda$ ) En S.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>	35,0.10 <sup>-3</sup>	4,09.10 <sup>-3</sup>	5,46.10 <sup>-3</sup>

### Document 3 :

#### Constante d'acidité $K_A$ et $pK_A$

Soit un couple HA(aq)/A<sup>-</sup>(aq), dont l'acide réagit avec l'eau selon la réaction d'équation : HA(aq) + H<sub>2</sub>O(ℓ) ⇌ A<sup>-</sup>(aq) + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(aq)

La constante d'acidité  $K_A$  du couple HA(aq)/A<sup>-</sup>(aq) est la **valeur**

**numérique** du quotient\* :  $K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$

Par définition :  $pK_A = -\log K_A$     soit  $K_A = 10^{-pK_A}$

\* Les concentrations sont exprimées en mol · L<sup>-1</sup>, mais la constante d'acidité  $K_A$  n'a pas d'unité et ne dépend que de la température.  
L'eau H<sub>2</sub>O(ℓ) n'intervient pas dans l'expression de  $K_A$ .

## A : Mesures

- 1) Etalonner votre Conductimètre. (voir indications complémentaires du professeur)
- 2) Réaliser les solutions suivantes et mesurer les conductivités de chacune d'elles, remplir alors le tableau-ci-dessous.

Les solutions à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  seront à préparer, à l'aide du matériel adéquat.

Acide	Méthanoïque		Ethanoïque	
Solution	1	2	3	4
Concentration en soluté apporté ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Conductivité en $\text{mS.cm}^{-1}$	<b>1,765</b>	<b>0,546</b>	<b>0,580</b>	<b>0,168</b>
Conductivité en $\text{S.m}^{-1}$	<b>0,1765</b>	<b>0,0546</b>	<b>0,0580</b>	<b>0,0168</b>

## B : Détermination de concentrations d'ions par conductimétrie.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de chaque acide avec l'eau en sachant que cette réaction conduit à un état d'équilibre.



- 2) Compléter alors le tableau d'avancement suivant pour un litre, on note AH l'acide carboxylique, en employant les expressions littérales

Equation	AH	+ H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ A <sup>-</sup>
Etat initial (x = 0)	<b>C<sub>0</sub> x 1</b>	<b>Solvant</b>		<b>0</b>	<b>0</b>
Etat intermédiaire x	<b>C<sub>0</sub> - x</b>	<b>Solvant</b>		<b>x</b>	<b>x</b>
Etat final X = X <sub>équilibre</sub> OU X <sub>f</sub>	<b>C<sub>0</sub> - xf</b>	<b>Solvant</b>		<b>xf</b>	<b>xf</b>

- 3) Quelle est la relation liant les quantités d'ions  $n(\text{H}_3\text{O}^+)_f$  et  $n(\text{A}^-)_f$ .  
 **$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = n(\text{A}^-)_f = xf$**
- 4) En déduire une relation entre les concentrations  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$  et  $[\text{A}^-]_f$ .  
**Comme le volume est le même pour les deux ions et vaut 1 L**  
 **$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{A}^-]_f = xf/1$**
- 5) En vous aidant des documents, exprimer la conductivité  $\sigma$  en fonction des concentrations des ions dans l'état d'équilibre et des conductivités molaires ioniques.

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda_{\text{A}^-} [\text{A}^-]_f \text{ or } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{A}^-]_f \text{ donc } \sigma = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}]$$

- 6) Déduire de vos calculs la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ , quelle est l'unité de celle-ci ?

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \sigma / [\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}] \text{ unité } \frac{\text{S.m}^{-1}}{\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}} = \text{mol.m}^{-3}$$

7) Déduire sa valeur en mol.L<sup>-1</sup>.

$$\frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ m}^3} = \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ L}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

8) Compléter alors les colonnes C, D, E, F du tableau final.

### **C : Constante d'acidité d'un couple AH/A-**

9) Exprimer la constante d'acidité  $K_A$  associée au couple  $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}/\text{HCOO}^-_{\text{aq}}$

$$K_A = \frac{[\text{HCOO}^-_{\text{aq}}]_{\text{f}} \times [\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}]_{\text{f}}}{[\text{HCOOH}_{\text{aq}}]}$$

10) A l'aide du tableau d'avancement déduire une relation entre

$[\text{AH}]_{\text{f}}$ ,  $C_0$ , et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}}$

$$[\text{AH}]_{\text{f}} = C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}}$$

11) Exprimer  $K_A$  en fonction de  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}}$  et  $C_0$ .

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}]_{\text{f}}^2}{[C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}}]}$$

12) Compléter les colonnes H, I et J

13) Mettre en commun les résultats pour  $K_A$  dans le fichier Excel du professeur.

**Voir page suivante ( Valeurs moyenne groupe A T5 2016)**

### **Conclusion :**

a) Pourquoi parle-t-on de constante d'acidité ? dépend-t-elle de l'état initial ?

**Car la valeur est constante, elle ne dépend pas de l'état initial**

b) Dépend-t-elle de la nature de l'acide ?

**Oui, plus elle est grande plus l'acide est fort**

c) Comparer les valeurs obtenues par le groupe et les valeurs que l'on trouve dans les tables.

**Elles sont très proches, donc les expériences sont de qualité.**

d) Comment varie le taux d'avancement  $\tau$ , avec la constante d'acidité ?

**Le taux augmente quand la constante d'équilibre augmente**

e) Comment varie le taux d'avancement avec la concentration initiale de l'acide ?

**Le taux augmente quand la concentration initiale de l'acide est plus faible**

Acide	Solution	$C_0$	$\sigma$	$[H_3O^+]_f$	$[H_3O^+]_f$	$[A^-]_f$	$[AH]_f$	$\tau$	$K_A$	$pK_A = \log(K_A)$
		(mol/L)	(S.m <sup>-1</sup> )	(mol/m <sup>3</sup> )	(mol/L)	(mol/L)	(mol/L)	en %		
Methanoïque	1	0,1	0,1765	4,362	4,36E-03	4,36E-03	9,56E-02	4,36	1,99E-04	3,70
Methanoïque	2	0,01	0,0546	1,349	1,35E-03	1,35E-03	8,65E-03	13,5	2,11E-04	3,68
Ethanoïque	3	0,1	0,058	1,484	1,48E-03	1,48E-03	9,85E-02	1,48	2,23E-05	4,65
Ethanoïque	4	0,01	0,0168	0,430	4,30E-04	4,30E-04	9,57E-03	4,30	1,93E-05	4,71

#### Document 4 : Table de $pK_A$ et $K_A$

acide borique / ion borate	$H_3BO_3 / H_2BO_3^-$	9,2	$6,3 \cdot 10^{-10}$
acide hypochloreux / ion hypochlorite	$HClO / ClO^-$	7,3	$5,0 \cdot 10^{-8}$
ion dihydrogénophosphate / ion hydrogénophosphate	$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	7,2	$6,3 \cdot 10^{-8}$
ion hydrogénosulfite / ion sulfite	$HSO_3^- / SO_3^{2-}$	7,2	$6,3 \cdot 10^{-8}$
ion hydrogénosulfure / sulfure de dihydrogène	$H_2S / HS^-$	7	$1,0 \cdot 10^{-7}$
dioxyde de carbone / ion hydrogénocarbonate	$CO_2 / HCO_3^-$	6,35	$4,5 \cdot 10^{-7}$
acide propanoïque / ion propanoate	$C_2H_5COOH / C_2H_5COO^-$	4,87	$1,3 \cdot 10^{-5}$
acide acétique / ion acétate	$CH_3COOH / CH_3COO^-$	4,75	$1,8 \cdot 10^{-5}$
ion anilinium / aniline	$C_6H_5NH_3^+ / C_6H_5NH_2$	4,62	$2,4 \cdot 10^{-5}$
acide benzoïque / ion benzoate	$C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$	4,2	$6,3 \cdot 10^{-5}$
acide ascorbique / ion ascorbate	$C_6H_7O_6 / C_6H_6O_6^-$	4,05	$8,9 \cdot 10^{-5}$
acide formique / ion formiate	$HCOOH / HCOO^-$	3,75	$1,8 \cdot 10^{-4}$