

TP4 : Détermination d'une constante d'équilibre par conductimétrie

Objectif : Déterminer la constante d'équilibre K_a° d'une réaction acido-basique.

Capacités travaillées :

- Utiliser les méthodes et le matériel adéquats pour transférer l'intégralité du solide ou du liquide pesé. Utiliser les appareils de mesure (masse, pH, conductance) en s'aidant d'une notice.
- Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire.
- Déterminer une constante d'équilibre.

I Avant-propos

1 Rappels théoriques

La **conductance** G d'un système homogène s'écrit $G = \sigma \frac{A}{l}$ où σ est la **conductivité**, A l'aire de la section du conducteur et l sa longueur. G s'exprime en siemens $S = \Omega^{-1}$. Le quotient $K = l/A$ est appelé *constante de cellule*. La conductance G d'un système est l'inverse de sa résistance électrique R ($G = 1/R$). La mesure de G s'effectue à l'aide d'un conductimètre qui est en fait un ohmmètre.

La conductivité d'une solution contenant un ensemble d'ions indicés par i s'exprime par :

$$\sigma = \sum_{i \text{ ions}} \lambda_i C_i \quad (\text{I.1})$$

où λ_i est la conductivité molaire ionique de l'ion i exprimée en $S.m^2.mol^{-1}$, et où les concentrations sont en mol/m^3 (**prendre garde aux unités**, elles ne sont donc généralement pas tabulées en mol/L).

2 Calibration

La mesure de G dépend fortement de la géométrie de la cellule et de sa hauteur immergée. De plus, la conductivité d'une solution **dépend de la température**. Ainsi, avant une mesure de conductivité d'une solution inconnue, **on calibre (on étalonne)** généralement la constante de cellule K en mesurant la conductivité d'une solution de composition connue à la température ambiante (elle aussi à mesurer).

Les solutions de KCl servent souvent d'étalon de conductimétrie. Afin de déterminer la constante de cellule, il faut connaître la conductivité de la solution-étalon en fonction de la température. La figure en annexe donne la conductivité d'une solution de KCl à 0,1 mol/L.

3 Protocole expérimental d'une mesure par conductimétrie

La méthode s'applique aux solutions suffisamment diluées contenant des ions. La mesure peut s'effectuer en trois étapes :

- Calibration : plonger la cellule dans la solution de KCl. Noter la valeur de la température régler le conductimètre pour qu'il affiche la conductivité réelle de la solution (voir notice de la solution en annexe).
- Rincer le conductimètre à l'eau distillée afin d'éviter qu'il ne subsiste des ions d'une autre solution.

- Plonger la cellule dans la solution à étudier. Choisir un calibre adapté. Il doit y avoir une hauteur de liquide suffisante pour immerger complètement la cellule. Relever la valeur affichée du conductimètre.

Remarques importantes :

- Si on doit effectuer plusieurs mesures d'un ensemble de solutions de même nature mais de concentrations différentes, **il faut effectuer les mesures en commençant par la solution la moins concentrée pour finir par la solution la plus concentrée.**
- Précautions à prendre pour l'utilisation de la cellule de conductimétrie : **ne jamais essayer l'intérieur de la cellule !**

4 Données à 25 ° C

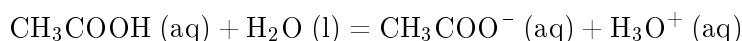
$$\begin{aligned} K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) &= 1,8 \cdot 10^{-5} \\ \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} &= 35 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \\ \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} &= 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

5 Questions de compréhension (en parallèle ou à la maison)

- Quelle est l'unité de la conductivité dans le système international ?
- Pourquoi doit-on étalonner le conductimètre ?
- Quelle conductivité doit-on imposer au conductimètre si on travaille à 19 ° ? (on utilise la solution étalon de l'énoncé).
- On place 0,1g de NaCl dans 100 mL d'eau distillée. On observe la dissolution **totale** du sel suivant la réaction $\text{NaCl}_s = \text{Na}_{aq}^+ + \text{Cl}_{aq}^-$.
 - Donner la concentration en ions sodium et chlorure ($M(\text{NaCl}) = 58 \text{ g.mol}^{-1}$)
 - Donner l'expression de la conductivité de cette solution salée.

II Détermination expérimentale d'une constante d'acidité

On souhaite déterminer la constante d'acidité K_a de l'acide éthanoïque CH_3COOH . Pour cela, on effectue la mesure de la conductivité de la solution, pour différentes concentrations introduites c en acide (pour améliorer la précision de mesure de K_a). La seule réaction à envisager ici est :



	CH_3COOH	H_2O	CH_3COO^-	H_3O^+
état initial (mol/L)	c	solvant	0	0
état final (mol/L)	$c - x$	solvant	x	x

où x est l'avancement volumique à l'équilibre.

Les concentrations à l'équilibre sont liées à la valeur de la constante d'acidité par la relation :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = \frac{x_{\text{eq}}^2}{c - x_{\text{eq}}} \quad (\text{II.1})$$

où les concentrations sont nécessairement exprimées en mol/L car on a omis l'écriture de la concentration standard de référence $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$.

D'après la formule I.1, la conductivité est reliée à l'avancement par (en négligeant la présence d'autres ions) :

$$\sigma = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \times x + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times x = (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+})x \quad (\text{II.2})$$

Protocole

Matériel : une solution mère d'acide éthanoïque à $c_0 = 10^{-1} \text{ mol/L}$, de deux pipettes jaugées de 20 et 50 mL, d'une fiole jaugée de 100 mL et de plusieurs béchers.

On souhaite préparer différentes solutions de concentration initiale c valant 10^{-1} mol/L , 5.10^{-2} mol/L , 2.10^{-2} mol/L , 10^{-2} mol/L , 5.10^{-3} mol/L et 10^{-3} mol/L .

6. Proposer un protocole expérimental d'élaboration de ces solutions, sachant d'une part que la mesure de conductivité d'une solution nécessite au moins 50 mL, et d'autre part vous n'avez pas envie de refaire plusieurs fois la même solution.

Protocole pour $c_0 = 10^{-1} \text{ mol/L}$

-

Protocole pour $c_3 = 10^{-2} \text{ mol/L}$

-

-

Protocole pour $c_1 = 5.10^{-2} \text{ mol/L}$

-

-

Protocole pour $c_4 = 5.10^{-3} \text{ mol/L}$

-

-

Protocole pour $c_2 = 2.10^{-2} \text{ mol/L}$

-

-

Protocole pour $c_5 = 10^{-3} \text{ mol/L}$

-

-

Mesures :

c (mol/L)	10^{-3}	5.10^{-3}	10^{-2}	2.10^{-2}	5.10^{-2}	10^{-1}
Conductivité σ_{eq} (S/m)						

7. Exprimer la constante d'acidité K_a en fonction de la conductivité σ_{eq} .

8. Recopier et compléter le tableau suivant :

c (mol/L)	10^{-3}	5.10^{-3}	10^{-2}	2.10^{-2}	5.10^{-2}	10^{-1}
Constante d'acidité K_a (S/m)						

4. Estimer l'incertitude-type sur la constante d'acidité en utilisant une incertitude de type A.
 5. Exprimer le résultat de la mesure de K_a .
 6. Conclure.

Annexe .

Température (°C)	conductivité (mS/cm)
10	9,33
11	9,56
12	9,79
13	10,02
14	10,25
15	10,48
16	10,72
17	10,95
18	11,19
19	11,43
20	11,67
21	11,97
22	12,15
23	12,39
24	12,64
25	12,88
26	13,13
27	13,37
28	13,62
29	13,87
30	14,12

FIGURE II.1 – Conductivité d'une solution aqueuse de KCl à 0,1 mol/L en fonction de la température.