

## TP 19 : Déterminer une constante d'équilibre

### Objectif

- Distinguer un acide fort d'un acide faible.
- Déterminer la constante d'acidité d'un couple acido-basique.
- Vérifier que la constante d'acidité est bien indépendante de l'état final.

Les mesures ponctuelles de pH étant assez peu fiables, vous utiliserez la conductimétrie pour déterminer la valeur de la constante d'acidité  $K_a$ .

### Données :

Conductivités ioniques molaires :  $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ;  
 $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .  
 $\lambda(\text{HCOO}^-) = 5,46 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

## I. Préparation

- Q1.** Donner l'équation de la réaction d'un acide  $AH$  (couple  $AH_{(aq)}/A_{(aq)}^-$ ) avec l'eau.
- Q2.** On considère une solution d'acide  $AH$  de concentration en soluté apporté  $c$ . Compléter le tableau d'avancement suivant (on utilise l'avancement volumique) :

Réaction	Avancement				
État initial	$x = 0$				
État intermédiaire	$x$				
État final (équilibre)	$x_f = \dots\dots\dots$				

### Avec le pH :

- Q3.** Exprimer l'avancement final  $x_f$  en fonction du pH de la solution.
- Q4.** Que vaut le pH si la réaction est totale ?
- Q5.** Exprimer la constante d'acidité  $K_a$  en fonction du pH de la solution et de la concentration en soluté apporté  $c$ . En déduire l'expression du  $pK_a$ .

### Avec la conductivité :

- Q6.** Rappelez l'expression de la conductivité de la solution en fonction des concentrations des ions présents et des conductivités ioniques molaires.
- Q7.** En déduire l'expression de l'avancement volumique  $x_f$  en fonction de la conductivité mesurée  $\sigma$ .
- Q8.** Exprimer la constante d'acidité  $K_a$  en fonction de la conductivité de la solution  $\sigma$  et de la concentration en soluté apporté  $c$ . En déduire l'expression du  $pK_a$ .

## II. Acide fort ou acide faible ?

### Manipulation :

- Mesurer le pH une solution d'acide chlorhydrique de concentration en soluté apporté  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Mesurer le pH une solution d'acide méthanoïque de concentration en soluté apporté  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Mesurer le pH une solution d'acide éthanoïque de concentration en soluté apporté  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Reporter vos mesures dans le tableau ci-dessous.

solution	acide chlorhydrique	acide méthanoïque	acide éthanoïque
pH			
Coefficient de dissociation $\alpha$			
$K_a$			
$pK_a$			

### Exploitation

- Q9.** Déterminer à partir de vos mesures le taux d'avancement  $\tau_f$  de la réaction. En déduire le coefficient de dissociation pour chaque acide et compléter le tableau ci-dessus.
- Q10.** Identifier les acides forts et les acides faibles.
- Q11.** Pour chaque couple associé aux acides étudiés, déterminer la constante d'acidité  $K_a$  puis la constante  $pK_a$ . Compléter le tableau.
- Q12.** Parmi les acides faibles, lequel est le plus fort ?

## III. La constante d'acidité est-elle bien constante ?

Les mesures ponctuelles de pH étant peu fiables, on utilise la conductimétrie pour répondre à la question.

### Manipulation :

- A partir de la solution d'acide carboxylique attribué, de concentration  $c_1 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , préparer des solutions de concentrations  $c_2 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $c_3 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Vous préciserez le protocole suivi en indiquant bien, et en justifiant par un calcul, la verrerie utilisée.
- Mesurer la conductivité des 3 solutions. Noter vos résultats dans le tableau ci-dessous.

$C_i$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] <sub>f</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	[A] <sub>f</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	[AH] <sub>f</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	$K_a$	$pK_a$
<b>1,00.10<sup>-2</sup></b>						
<b>2,00.10<sup>-3</sup></b>						
<b>1.00.10<sup>-3</sup></b>						

### Exploitation

- Q13.** A partir de vos mesures, calculez la concentration de  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$  en mol.m<sup>-3</sup> puis en mol.L<sup>-1</sup>. En déduire la valeur de  $[A]_f$  et de  $[AH]_f$ . Compléter le tableau ci-dessus.
- Q14.** Compléter alors les 2 dernières colonnes du tableau.
- Q15.** En conclusion, peut-on dire que la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système étudié est bien une constante ?

## IV. Loi de dilution d'Oswald

### Loi : Loi de dilution d'Oswald

Selon la **loi de dilution d'Oswald**, plus un acide faible est dilué dans l'eau, plus la valeur du coefficient de dissociation  $\alpha$  augmente. Par conséquent, lorsqu'on dilue la solution, le comportement de cet acide faible se rapproche de plus en plus de celui d'un acide fort.

- Q16.** A partir des mesures de la partie précédente, vérifier que la loi de dilution d'Oswald est bien vérifiée.