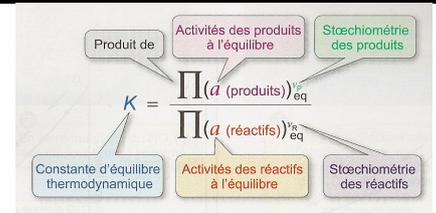


# DETERMINATION D'UNE CONSTANTE D'EQUILIBRE CHIMIQUE PAR CONDUCTIMETRIE



## OBJECTIFS

- ✓ Déterminer la constante d'équilibre de la réaction d'un acide avec l'eau
- ✓ Montrer l'invariance de la constante d'équilibre vis à vis des concentrations initiales
- ✓ Mesurer des conductivités
- ✓ Faire des dilutions

## MATERIEL

- ✓ Centrale d'acquisition Eurosmart + logiciel Latis-Pro
- ✓ Cellule de conductivité + transmetteur conductimètre
- ✓ Verrerie usuelle (cf. annexe 2)

## 1. PRINCIPE DE LA CONDUCTIMETRIE

**Un conductimètre est un ohmmètre qui mesure la résistance  $R$  ou la conductance  $G = 1/R$  d'une portion d'électrolyte comprise entre deux plaques de platine (la cellule conductimétrique) de surface  $S$ , distantes de  $\ell$ , plongeant dans la solution :**

$$R = \frac{\ell}{S} \times \rho$$

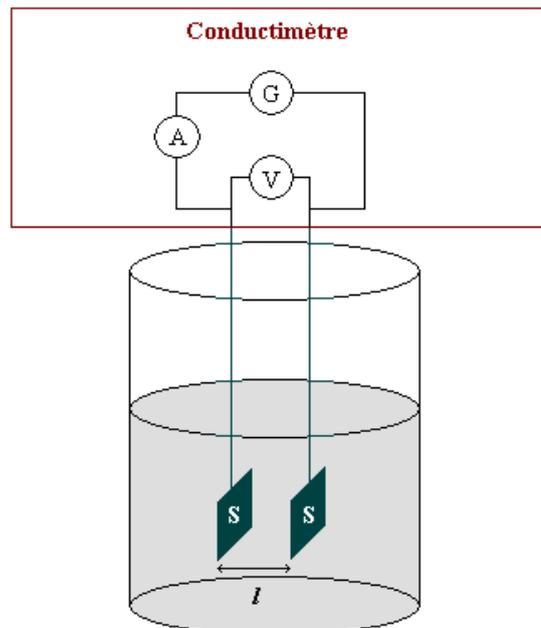
$\rho$  = résistivité en  $\Omega.m$  et

$G$  la conductance en S (siemens),  $1 S = 1 \Omega^{-1}$ .

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\ell} \times \sigma = \frac{\sigma}{k_{cell}}$$

$k_{cell} = \frac{\ell}{S}$  constante de cellule en  $m^{-1}$  et

$\sigma = 1/\rho$  conductivité en  $S.m^{-1}$ .



Dans une solution, la conductivité est assurée par la **présence d'ions** qui sont les porteurs de charge mobiles et **non par les électrons**. La conductivité dépend de tous les ions en solution (loi de Kohlrausch):

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i |z_i|$$

$\lambda_i$  = **conductivité molaire équivalente** de l'ion  $i$  en  $S.m^2.mol^{-1}$ ,  $C_i$  = concentration de l'ion  $i$  en  $mol.m^{-3}$ , et  $z_i$  = nombre de charge de l'ion  $i$ . Il est important de noter que :

$$\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{HO^-} > \lambda_{ions\ multichargés} > \lambda_{ions\ monochargés}$$

Nous allons utiliser la cellule de conductivité (à étalonner) de la société **Eurosmart**, couplée à la centrale d'acquisition de la même société, et le logiciel **Latis-Pro**.



### Note sur l'étalonnage

La lecture dans les tables, à température de travail, nous donne accès à  $\sigma$  de la solution étalon (en général du  $KCl$  à  $10^{-2} mol.L^{-1}$ ). La lecture de l'appareil de mesure nous donne accès à  $G$ . Ainsi comme  $G = \frac{\sigma}{k_{cell}}$ , on a accès à  $k_{cell}$ . En général,  $k_{cell}$  est compris entre 0,8 et 1. Sur les appareils de mesure, il existe un bouton qui permet de régler la constante de cellule, ainsi si on règle  $k_{cell} = 1$ , on lit directement  $G = \sigma$ .

## 2. REFLEXIONS PREALABLES

### 2.1 Etude de la réaction d'un acide carboxylique avec l'eau

Le système étudié correspond à un volume  $V$  de la solution obtenue en dissolvant  $n_i$  mol d'acide carboxylique  $RCOOH_{(aq)}$  (noté  $AH_{(aq)}$ ) dans l'eau. La solution a pour concentration  $C = n_i/V$ .

1)  Ecrire l'équation chimique de la réaction de l'acide avec l'eau.

2)  Compléter le tableau d'avancement.

	Avancement	Quantité de matière en mol			
À l'état initial	0				
En cours de transformation	$\xi$				
À l'état final, état d'équilibre	$\xi_f$				

**3)**  Dans l'état d'équilibre final, exprimer en fonction de  $\xi_f$ ,  $n_i$  et  $V$  les concentrations finales suivantes :  $[H_3O^+]_f$ ,  $[A^-]_f$ ,  $[AH]_f$ .

**4)**  Exprimer la constante d'équilibre  $K$  en fonction de  $[H_3O^+]_f$  et de  $C$ .

## **2.2 Mesures conductimétriques**

La mesure de la conductivité  $\sigma$  de la solution permet d'accéder aux concentrations des ions présents et donne de ce fait accès à la composition de la solution dans l'état final.

**1)**  Exprimer  $\sigma$  en fonction des concentrations molaires des ions présents et de leurs conductivités molaires ioniques.

2)  Donner l'expression de  $\xi_f$  en fonction de  $\sigma$ .

3)  Pourquoi peut-on affirmer que les mesures effectuées concernent l'état final ?  
Doit-on se soucier de la température ?  
Est-il indispensable d'opérer avec de l'eau distillée ?  
Pourquoi est-il indispensable de bien rincer et essuyer la cellule entre deux mesures successives ?

### 3. DETERMINATION DE $K$ POUR L'ACIDE ETHANOÏQUE

#### 3.1 Mesure et détermination de $K$

On s'intéresse à la réaction de **l'acide éthanoïque**  $CH_3COOH$  avec l'eau. La conductivité des différentes solutions est obtenue à l'aide d'un conductimètre qui donne directement la valeur de  $\sigma$  exprimée en  $mS \cdot cm^{-1}$ . Agiter légèrement la sonde avant la mesure afin de déloger une bulle d'air éventuelle. On rincera la sonde entre deux mesures.

1)  Mesurer la conductivité de la solution de  $CH_3COOH$  à  $C_1 = 10^{-1} mol \cdot L^{-1}$ .  
 $\sigma =$   $S \cdot m^{-1}$

2)  Calculer l'avancement final  $\xi_{1f}$  et en déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K$  puis la comparer à la valeur théorique  $K = 1,74 \times 10^{-5}$ .  
Données :  $\lambda(CH_3COO^-) = 4,1 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$  et  $\lambda(H_3O^+) = 35,0 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

### **3.2 Invariance de la constante d'équilibre**

On veut montrer que la constante  $K$  ne dépend que de la réaction concernée et pas des concentrations initiales. Dans ce but, on prépare deux solutions de  $CH_3COOH$  de concentration  $C_2 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $C_3 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1)**  On part d'une solution mère de  $CH_3COOH$  à  $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  pour préparer  $V_2 = 50 \text{ mL}$  de solution de concentration  $C_2$   
Quel volume  $V_1$  de solution-mère faut-il prélever ? quel matériel faut-il utiliser ?

- 2)**  Même question pour la solution de concentration  $C_3$ .

- 3)**  Préparer la solution diluée à  $C_2 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et mesurer la conductivité de la solution.  
 $\sigma =$   $\text{S.m}^{-1}$



4) Calculer l'avancement final  $\xi_{2f}$  et en déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K$ .  
Conclure.



5) Préparer la solution diluée à  $C_3 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et mesurer la conductivité de la solution.

$\sigma =$   $\text{S.m}^{-1}$



6) Calculer l'avancement final  $\xi_{3f}$  et en déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K$ .  
Conclure.