

## Constante d'acidité de l'acide benzoïque

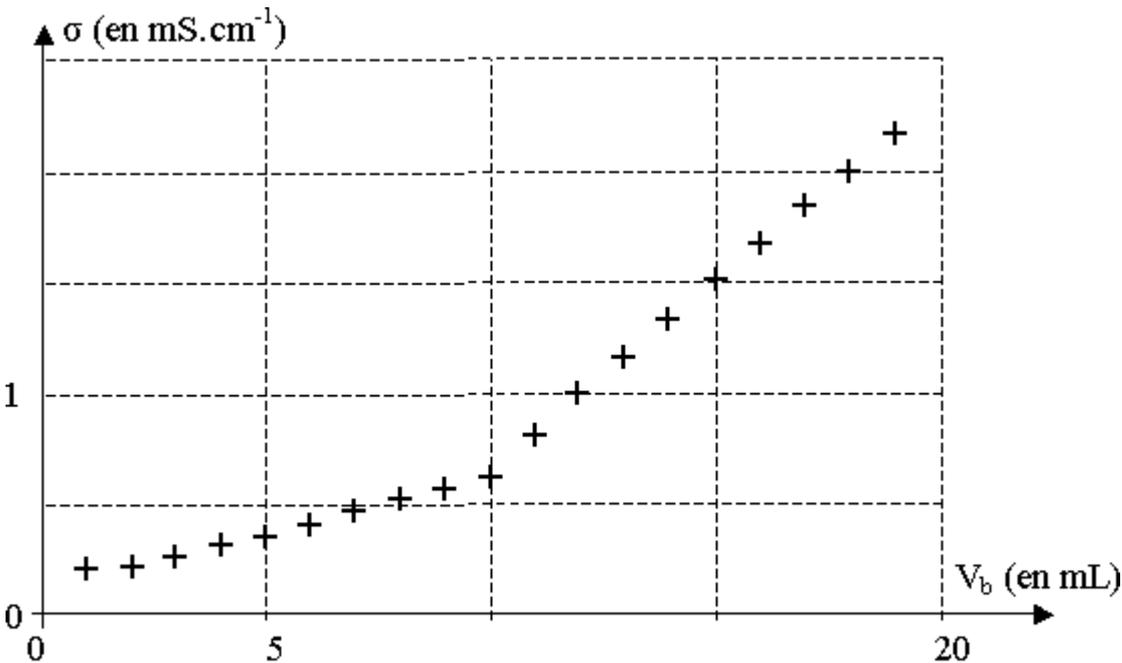
La littérature donne les constantes d'acidité à 25°C. Cet exercice propose une méthode conductimétrique pour déterminer la constante d'acidité de l'acide benzoïque à 20°C, température usuelle dans les laboratoires. Cette méthode ne nécessite pas de disposer des valeurs numériques des conductivités molaires ioniques à 20°C, non données dans la littérature. L'acide étudié est l'acide benzoïque  $C_6H_5CO_2H$ . On exploite les résultats des mesures de la conductivité  $\sigma$  de solutions d'acide benzoïque de différentes concentrations préparées par dilution d'une solution  $S_0$  de concentration molaire  $c_0$ . L'acide benzoïque étant difficilement soluble dans l'eau, la concentration molaire apportée  $c_0$  de cette solution n'est pas connue de façon sûre à partir de sa préparation. Il faut donc préalablement doser cette solution. On réalise un titrage conductimétrique. Les deux parties à traiter sont indépendantes.

**Le taux d'avancement final est le rapport entre l'avancement final  $x_f$  et l'avancement maximal  $x_{max}$  :**

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

### I ) Détermination préalable de la concentration molaire apportée de la solution $S_0$ d'acide benzoïque par titrage :

Mode opératoire: Dans un bécher, on introduit un volume  $V = 100,0$  mL de la solution aqueuse  $S_0$  d'acide benzoïque. On plonge la cellule de conductimétrie dans cette solution. On verse à l'aide d'une burette graduée une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou soude  $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$  de concentration molaire apportée  $c_b = 1,0 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>, en notant à chaque ajout la conductivité  $\sigma$  de la solution. La figure 1 ci-après représente les valeurs de la conductivité  $\sigma$  pour les différents volumes  $V_b$  de soude versés.



1) Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation, considérée comme totale, qui se produit au cours de ce dosage.

2) En utilisant les résultats expérimentaux et en donnant la définition de l'équivalence, déterminer la concentration molaire  $c_0$  de la solution  $S_0$  en acide benzoïque apporté.

### II ) Constante d'acidité de l'acide benzoïque :

Mode opératoire :

A l'aide de la solution  $S_0$  de concentration molaire apportée  $c_0$ , on prépare des solutions diluées de concentrations décroissantes :  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> ;  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> ;  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> ;  $6,7 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> ;

$5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . On mesure la conductivité  $\sigma$  de la solution  $S_0$  et des solutions diluées en plongeant dans chaque solution la même cellule de conductimétrie.

Le tableau ci-dessous donne les résultats des mesures.

$c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
$\sigma \text{ (}\mu\text{S.cm}^{-1}\text{)}$	273,4	189,0	132,0	115,0	81,3	61,7	52,1

On négligera l'autoprotolyse de l'eau.

1) Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.

2) On considère un volume  $V$  de la solution d'acide benzoïque de concentration molaire apportée  $c$ .

Recopier le tableau descriptif de l'évolution du système.

équation chimique		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	+	=	+
état du système	avancement en mol	quantité de matière en mol			
état initial	0	$n_0 =$			
état intermédiaire	$x$	$n =$			
état final ou équilibre	$x_f = x_{\text{éq}}$	$n_f =$			

3) Donner, en fonction de l'avancement, de la concentration  $c$  et du volume  $V$ , l'expression littérale du quotient de réaction  $Q_r$  (hors programme TS 2012) et celle de la constante d'acidité  $K_a$  de l'acide benzoïque.

4) (Hors programme TS 2012) Définir le taux d'avancement final  $\tau$  de la transformation.

5) Montrer que l'avancement final ou avancement à l'équilibre est :

$$x_f = x_{\text{éq}} = \tau \cdot c \cdot V$$

6) Exprimer la constante d'acidité  $K_a$  en fonction du taux d'avancement final  $\tau$  et de la concentration  $c$  de la solution.

7) Donner la relation entre la conductivité  $\sigma$  de la solution et les conductivités molaires ioniques des ions présents  $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$  et  $\lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-)$

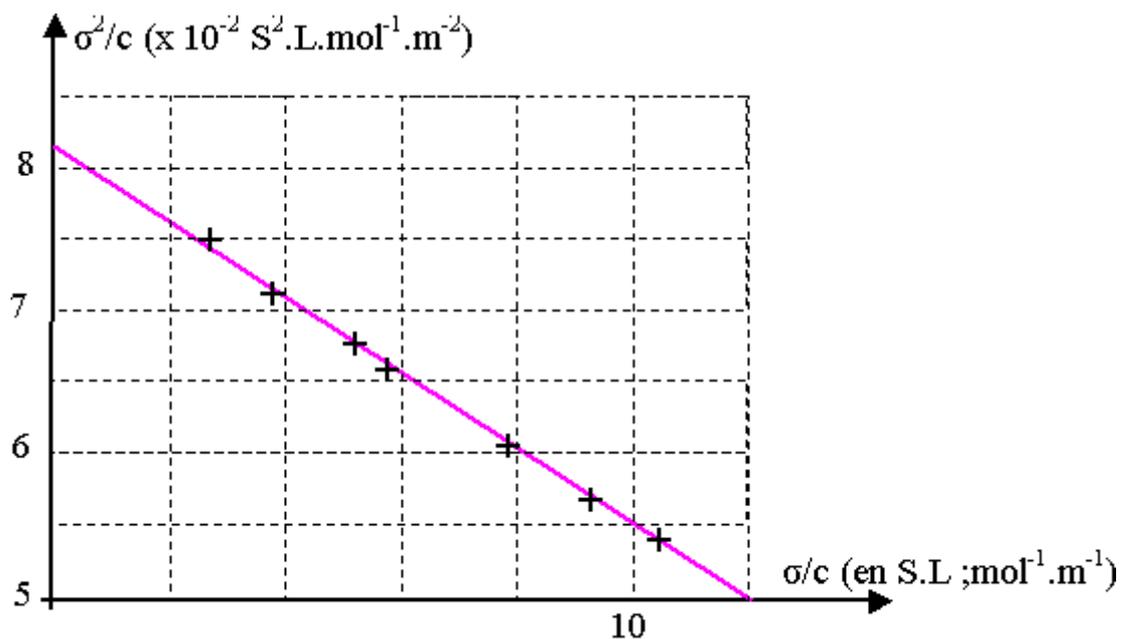
Etablir la relation entre la conductivité  $\sigma$ , le taux d'avancement final  $\tau$ , la concentration  $c$  de la solution et un coefficient

$$a = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-).$$

8) En utilisant l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  et celle du taux d'avancement final  $\tau$  obtenues dans les questions précédentes, on obtient la relation 1 suivante :

$$\sigma^2 / c = -K_a \cdot a \cdot \sigma / c + K_a \cdot a^2 \quad (\text{relation 1})$$

La figure 2 ci-après représente les variations de  $\sigma^2 / c$  en fonction de  $\sigma / c$  pour les différentes mesures effectuées.



**Figure 2**

L'équation de la droite obtenue (qui n'est pas à établir) est :

$$\sigma^2 / c = -2,63 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma / c + 8,15 \cdot 10^{-2} \quad (\text{relation 2})$$

avec  $\sigma$  en S.m<sup>-1</sup> et  $c$  en mol.L<sup>-1</sup>. A partir de la relation 1, donner les expressions littérales du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentée. Déduire de ces résultats et de la relation 2 la valeur de la constante d'acidité de l'acide benzoïque à la température de l'expérience.