

Partie VII : Transformations de la matière

TP

TP 21 : Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre

Matériel (par groupe) : Bécher de 50 mL (assez étroit pour que les électrodes trempent avec un volume faible), pipette jaugée de 10 mL, solution d'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$), solution d'hydroxyde de sodium (ou soude, $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$, $c_B = 0,1 \text{ mol/L}$), burette graduée, agitateur magnétique, pH-mètre, solutions étalon, lunettes.

Objectifs

- Mesurer expérimentalement la constante d'équilibre thermodynamique K° d'une réaction.
- Réaliser un titrage pH-métrique.

Position du problème

Nous avons vu que les constantes d'équilibres K° peuvent s'obtenir par combinaisons d'équations de réaction. Mais il faut bien que les constantes de certaines réactions de base soient connues : elles sont en fait mesurées expérimentalement.

L'objectif de ce TP est d'illustrer une telle mesure sur l'exemple de la réaction acide/base suivante :



Dans le contexte des réactions acido-basiques, K° est la constante d'acidité du couple acide éthanoïque/ion éthanoate ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}^-$). Sa valeur tabulée, à laquelle il faudra comparer la valeur que vous trouverez, est $K_A = 10^{-4.8}$, soit $\text{pKa} = -\log K_A = 4.8$.

Pour déterminer K_A , nous allons réaliser un titrage d'une solution d'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$) par des ions hydroxydes (HO^-), en suivant l'évolution du pH. L'exploitation de la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ permettra d'en déduire une mesure de K_A .

Étude théorique préliminaire

1 – Écrire l'équation de la réaction de titrage. Donner sa constante d'équilibre.

Faire un tableau d'avancement qui fait apparaître le volume versé. On notera V_0 le volume d'acide éthanoïque prélevé initialement, et c_0 sa concentration. En déduire le volume équivalent.

2 – En utilisant le fait que K_A est la constante d'équilibre de la réaction 1, montrer que l'on a la relation

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

En déduire que pour un volume versé $V < V_{\text{éq}}$, on a la relation

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{V}{V_{\text{éq}} - V} \quad (2)$$

Qu'obtient-on à la demi équivalence (donc pour $V = V_{\text{eq}}/2$) ?

Réalisation de l'expérience

- 3 – Suivre le protocole suivant. **Attention** : port des lunettes de protection obligatoire à cause de l'utilisation de la soude, à la fois pour celui qui manipule et ceux qui l'entourent.
 - Étalonner le pH-mètre en utilisant la notice.
 - Dans le bécher, introduire 10 mL mesuré précisément d'acide éthanoïque. Compléter par de l'eau distillée juste ce qu'il faut pour que les électrodes du pH-mètre trempent correctement (ce volume ajouté n'est pas important pour déterminer le volume équivalent car il ne change pas la quantité de matière de CH_3COOH que l'on dose : on ajoute juste de l'eau ; en revanche il l'est pour la valeur initiale du pH qui ne doit pas être trop élevée, donc la solution d'acide pas trop diluée).
 - Rincer et remplir la burette avec de la soude.
 - Réaliser le titrage et son suivi. On prendra un point tous les mL, voire plus au début du dosage et proche de l'équivalence. On entrera les données sous Régressi.

Interprétation

- 4 – Reproduire l'allure de la courbe sur le compte rendu, avec les coordonnées des points importants.

Déterminer la valeur du volume équivalent, accompagnée de son incertitude.

- 5 – En utilisant la relation (2) et la question correspondante, donner *deux* moyens de trouver la valeur de pK_a en exploitant votre courbe.

Le faire et comparer avec la valeur tabulée. On donnera à chaque fois l'incertitude de la mesure. On tiendra compte du fait que les solutions tampons utilisées pour étalonner le pH-mètre sont précises à $\pm 0,2$ u.pH, le pH-mètre est donc également précis à $\pm 0,2$ u.pH.

Détermination du pH initial (partie à traiter seulement si le temps le permet)

La valeur du pH initial (donc avant de verser de la soude, pour $V = 0$) est importante pour le protocole utilisé, car il faut avoir $\text{pH} < \text{pK}_a$ si on veut avoir $\text{pH} = \text{pK}_a$ à la demi-équivalence. On propose donc de le calculer ici.

Il faut étudier l'équilibre de la réaction $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, avec dans l'état initial $[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = c_0$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_i$ négligeable devant c_0 , $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = 0$.

Faire un tableau d'avancement avec les hypothèses ci-dessus. Traduire la loi d'action des masses, puis pour simplifier faire l'hypothèse que la réaction est peu quantitative, donc que l'avancement à l'équilibre est $\ll c_0$. Trouver alors cet avancement à l'équilibre.

Finalement, montrer que le pH initial vaut $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log c_0)$, et faire l'AN pour notre cas. Comparer avec la valeur mesurée.