

# Transformations de la matière

## TP

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

**Matériel (par groupe) :** deux béchers 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  $K^\circ$  d'une réaction.
- Réaliser un titrage pH-métrique.

## Position du problème

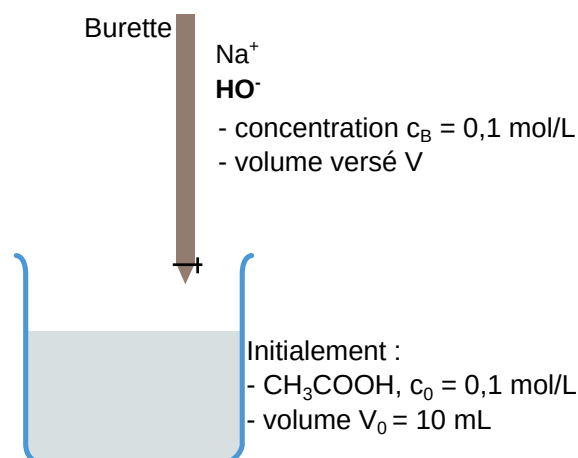
Nous avons vu que les constantes d'équilibres  $K^\circ$  peuvent s'obtenir par combinaisons d'équations de réaction. Mais il faut bien que les constantes de certaines réactions de base soient connues : elles sont en fait mesurées expérimentalement.

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,  $K^\circ$  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  $K_A = 10^{-4,8}$ , et  $\text{p}K_A = -\log K_A = 4,8$ .

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 ( $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ), 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. Si on admet la valeur de  $K_A$ , alors sa constante d'équilibre est  $K^\circ = 10^{14-4,8} = 10^{9,2}$  : elle peut être considérée quasi-totale.

Compléter le tableau d'avancement suivant, qui fait apparaître le volume versé. On note  $V_0$  le volume d'acide éthanoïque prélevé initialement, et  $c_0$  sa concentration.

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})} =$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$V = 0$		$\simeq 0$	$\simeq 0$	excès
$V < V_{\text{éq}}$				excès
$V = V_{\text{éq}}$				excès
$V > V_{\text{éq}}$				excès

En déduire le volume équivalent.

- 2 – En utilisant la relation de Henderson :  $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ , montrer 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  $V = V_{\text{éq}}/2$ ) ?

### 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 de 50 mL, introduire 10 mL mesuré précisément d'acide éthanoïque. Mettre l'aimant de l'agitateur et les électrodes. 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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).

Ne pas faire cogner l'aimant contre l'électrode, et toujours agiter **doucement**.

- Rincer et remplir la burette avec de la soude (utiliser le second bécher).
- Réaliser le titrage et son suivi : relever la valeur du pH au fur et à mesure que vous versez depuis la burette. 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 – Imprimer votre courbe  $\text{pH} = f(V)$  (ou à défaut reproduire l'allure sur le compte rendu, avec les coordonnées des points importants).

Déterminer la valeur du volume équivalent. Estimer la précision sur cette mesure (c'est-à-dire  $\Delta$  tel qu'on soit quasiment certain que le volume équivalent est dans l'intervalle  $[V_{\text{éq}} - \Delta, V_{\text{éq}} + \Delta]$ ).

5 – En utilisant la relation (2) et la question correspondante, donner *deux* moyens de trouver la valeur de  $\text{pK}_a$  en exploitant votre courbe (une qui utilise un seul point, l'autre qui utilise une régression linéaire).

Le faire et comparer avec la valeur tabulée. On donnera à chaque fois l'incertitude de la mesure, qui est globalement de  $\pm 0,2$  car les solutions tampons utilisées pour étalonner le pH-mètre sont précises à  $\pm 0,2$  u.pH, ce qui donne aussi la précision des valeurs de pH mesurées.

## Détermination du pH initial (pour aller plus loin)

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  $c_0$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = 0$ .

6 – 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  $x$  à l'équilibre est tel que  $x \ll c_0$ . Trouver alors la valeur de cet avancement à l'équilibre.

7 – 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.

## Autres calculs (pour aller plus loin)

8 – La relation (2) n'est valable que pour  $V < V_{\text{éq}}$ . Établir une expression similaire, valable pour  $V > V_{\text{éq}}$ .