

## 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  $K^\circ$  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  $K_A = 10^{-4.8}$ , 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 ( $\text{HO}^-$ ), 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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).
  - 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 pKa 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  $\text{pH} < \text{pKa}$  si on veut avoir  $\text{pH} = \text{pKa}$  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  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log c_0)$ , et faire l'AN pour notre cas. Comparer avec la valeur mesurée.