



BLAISE PASCAL  
PT 2018-2019

TP 12 – Thermochimie

# Constante d'équilibre

## Objectifs

- ▷ Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.
- ▷ Mettre en œuvre des mesures de pH.
- ▷ Utiliser un dispositif de régulation et de mesure de la température.
- ▷ Utiliser un logiciel de régression linéaire.

## Matériel sur le bureau :

- ▷ Une solution d'acide éthanóique de concentration  $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- ▷ Solutions tampon d'étalonnage du pH-mètre ;
- ▷ Une solution d'éthanoate de sodium de concentration  $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- ▷ Glaçons.

## Matériel sur votre pailasse :

- ▷ Deux béchers de 250 mL ;
- ▷ Des béchers étroits de 100 mL ;
- ▷ Deux burettes graduées, idéalement de 50 mL ;
- ▷ Un pH-mètre et sa sonde ;
- ▷ Un bain-marie réglable ;
- ▷ Un thermomètre ;
- ▷ Un PC portable.

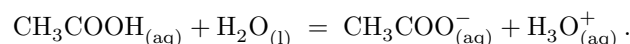
☹☹☹ **Attention !** Commencer par mettre le bain marie à chauffer à la température indiquée.

Un premier objectif de ce TP est de mesurer la valeur de la constante d'acidité du couple acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  / ion éthanóate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  à température ambiante. Dans un deuxième temps, on étudiera l'influence de la température sur cette constante d'équilibre afin de déterminer les caractéristiques thermodynamiques de la transformation associée.

☹☹☹ **Attention !** Bien que ne présentant aucun danger sur le plan chimique, de l'eau chaude renversée peut être extrêmement douloureuse.

## I - Préambule théorique

On dispose de deux solutions d'acide éthanóique (solution *A*) et d'éthanoate de sodium (solution *B*) de même concentration  $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans chacune des deux solutions, l'équilibre chimique est décrit par l'équation bilan



La loi d'action des masses s'écrit alors

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$$

où la constante d'équilibre est nommée constante d'acidité du couple. La LAM se réécrit sous la forme ci-dessous, appelée relation d'Henderson,

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

Ainsi, les mesures de  $K_a$  seront réalisées par l'intermédiaire de mesures de pH.

## II - Mesure à température ambiante

Lors du mélange des solutions  $A$  et  $B$ , aucune réaction n'a lieu entre  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  : si un acide réagissait avec sa base conjuguée, il y aurait formation des mêmes espèces. Seule la dilution est donc à prendre en compte : après mélange d'un volume  $V_A$  de solution  $A$  et d'un volume  $V_B$  de solution  $B$ ,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n_{A,p}}{V_{\text{tot}}} = \frac{V_A C_0}{V_A + V_B} \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{n_{B,p}}{V_{\text{tot}}} = \frac{V_B C_0}{V_A + V_B}.$$

On en déduit le pH du mélange

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{V_B}{V_A}.$$

Pour avoir un volume de solution raisonnable (qui permet de plonger la sonde de pH-métrie sans consommer trop de solutions), choisir des volumes  $V_A$  et  $V_B$  tels que  $V_A + V_B = 50 \text{ mL}$ . Réaliser des mesures de pH pour cinq mélanges différents. En déduire la constante d'équilibre par régression linéaire avec une estimation de l'incertitude.

*Données* : précisions des instruments utilisés :

- ▷ pH-mètre :  $\Delta \text{pH} = 0,01$  ;
- ▷ burette graduée de 25 mL :  $\Delta V = 0,05 \text{ mL}$  ;
- ▷ burette graduée de 50 mL :  $\Delta V = 0,07 \text{ mL}$ .

## III - Évolution avec la température

Par définition,

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_a = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ,$$

d'où on déduit

$$\ln K_a = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \frac{1}{T}.$$

Reproduire les mesures précédentes aux températures indiquées sur votre paillasse. La température indiquée est la température de réglage du bain marie : vous n'oubliez pas de mesurer la température dans le milieu réactionnel, qui peut différer de quelques degrés. Pour que la mesure soit précise, le thermomètre ne doit pas toucher les parois du bécher.

Mettre en commun les résultats de la classe pour en déduire par régression linéaire les valeurs de  $\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r H^\circ$  avec une estimation de l'incertitude.