



BLAISE PASCAL
PT 2019-2020

TP 6 – 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 éthanoïque 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 paillasse :

- ▷ Deux béchers de 250 mL ;
- ▷ Plusieurs 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.

Sécurité :



- ▷ Port obligatoire de la blouse et des lunettes de protection ;
- ▷ Bien que ne présentant aucun danger sur le plan chimique, de l'eau chaude renversée peut être extrêmement douloureuse.

Un premier objectif de ce TP est de mesurer la valeur de la constante d'acidité du couple acide éthanoïque CH_3COOH / ion éthanoate CH_3COO^- 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 !** Commencer par mettre le bain marie à chauffer à la température indiquée.

I - Principe théorique



On dispose de deux solutions d'acide éthanoïque (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



 Loi d'action des masses :

✎ Lien entre le pH, le pK_a et les concentrations en CH_3COOH et CH_3COO^- :

↔ mesurer le pH d'une solution dans laquelle les concentrations en CH_3COOH et CH_3COO^- sont connues permet de remonter au pK_a du couple.

Une telle solution s'obtient en mélangeant des volumes connus des solutions A et B , car aucune réaction n'a lieu entre CH_3COOH et CH_3COO^- : si un acide réagissait avec sa base conjuguée, il y aurait formation des mêmes espèces. Ainsi, le mélange est sans impact sur les quantités de matière en CH_3COOH et CH_3COO^- , seule la dilution est à prendre en compte.

✎ Concentrations $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ en fonction des volumes V_A et V_B :

✎ Relation entre le pH du mélange et les volumes :

II - Étude à température ambiante



Pour avoir un volume de solution raisonnable (c'est-à-dire qui permet de plonger la sonde de pH-métrie sans consommer trop de solutions), choisir des volumes V_A et V_B tels que $V_A + V_B = 50 \text{ mL}$.

🚫🚫🚫 **Attention !** Conserver tous les mélanges (en notant à quoi ils correspondent) pour la partie suivante.

✎ Protocole expérimental :

✎ Allure de la courbe obtenue et valeur estimée du pK_a avec incertitude (valeur tabulée 4,7) :



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

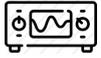


Cette dernière partie a pour objectif d'estimer les grandeurs standard de la réaction étudiée en étudiant l'influence de la température sur la constante d'équilibre K_a . Par définition,

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

d'où on déduit

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



Reproduire les mesures précédentes aux températures indiquées sur votre paillasse. La température indiquée est la température de réglage du bain marie : vous n'oublierez 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.

✏ Vos résultats, sans oublier les incertitudes sur K_a et sur T :



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

✏ Allure de la courbe obtenue par mise en commun des résultats et valeurs estimées :



Il est presque toujours souhaitable de comparer les valeurs obtenues expérimentalement à des valeurs attendues, qui pourraient ici être issues de tables thermodynamiques. Toutefois, pour des raisons qui dépassent le cadre du programme de PT, les valeurs tabulées ne permettent pas une comparaison pertinente entre expérience et théorie dans le cas de ce TP.

Fin de TP :



▷ Se laver les mains à l'eau et au savon.