

# TP Évolution d'une constante d'équilibre

## Capacités exigibles du programme :

- Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.

## Liste du matériel :

- Solution d'acide éthanoïque de concentration 0,10 mol.L<sup>-1</sup>
- Solution d'éthanoate de sodium de concentration 0,10 mol.L<sup>-1</sup>
- Bêcher de 250 mL (×2)
- Bêcher étroit de 150 mL (×5)
- Burette graduée (×2), idéalement de 50 mL
- pH-mètre (étalonné)
- Thermomètre
- Bain-marie avec supports pour les bêchers de 100 mL
- Bain de glace, glace

## 1 Détermination d'une constante d'acidité $K_a$ à température ambiante

Déterminer et mettre en œuvre un protocole expérimental permettant de mesurer la constante d'acidité  $K_a$  du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

On prendra un volume total maximal de solution d'environ 50 mL.

## 2 Évolution de $K_a$ avec la température

Déterminer et mettre en œuvre un protocole expérimental permettant de réaliser la mesure précédente à une température différente.

On prendra une température différente pour chaque groupe de façon à pouvoir tracer collectivement  $R \times \ln K_a$  en fonction de  $1/T$ . Ne pas oublier de régler le pH-mètre pour la température du mélange.

## 3 Détermination des grandeurs standard de réaction

Déterminer une façon de déduire des mesures précédentes les valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  associées à l'équilibre acido-basique et les comparer aux valeurs de référence.

### Données

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})) = -485,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})) = -486,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})) = -396,46 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})) = -369,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

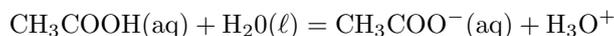
$$S^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})) = 4,8$$

## A Annexe - Quelques éléments pour la détermination expérimentale du $pK_a$

### A.1 Principe

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



La loi d'action des masses permet de trouver le Lien entre le  $pH$ , le  $pK_a$  et les concentrations en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  :

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

Ainsi, **mesurer le  $pH$  d'une solution dans laquelle les concentrations en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  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 l'acide et sa base conjuguée : si c'était le cas, il y aurait formation des mêmes espèces.

Ainsi, le mélange est sans impact sur les quantités de matière en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , **seule la dilution est à prendre en compte.**

On peut ainsi déterminer la relation entre le  $pH$  du mélange et les volumes.

À l'aide d'une représentation graphique appropriée on peut ainsi déterminer la valeur du  $pK_a$ .

### A.2 Mise en œuvre expérimentale

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  $V_A + V_B = 50 \text{ mL}$ .

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

### A.3 Variation avec la température

On pourra utiliser la relation :

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