

L'objectif de ce TP est de mesurer les pH de différents mélanges de solutions d'acide éthanóique et d'ions éthanóate  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ , puis d'en déduire le  $\text{pK}_A$  de cet acide.

### 1. Manipulation

- On dispose d'une solution  $S_1$  d'acide éthanóique et d'une solution  $S_2$  d'éthanóate de sodium à la même concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Remplir une burette de la solution  $S_1$  et la seconde burette de la solution  $S_2$ .
  - ↳ On note  $V_{\text{AH}}$  le volume de solution  $S_1$  ;  $V_{\text{A}^-}$  le volume de  $S_2$ .
  - ↳ Réaliser et homogénéiser les mélanges indiqués dans le tableau suivant. Relever la valeur du pH.
  - ↳ Compléter le tableau.

$V_{\text{AH}}$ (mL)	25	25	25	25	20	10	5
$V_{\text{A}^-}$ (mL)	5	10	20	25	25	25	25
$\frac{V_{\text{A}^-}}{V_{\text{AH}}}$							
$\log\left(\frac{V_{\text{A}^-}}{V_{\text{AH}}}\right)$							
pH							

### 2. Interprétation

- On considère que la réaction prépondérante est la réaction l'acide éthanóique avec l'eau.
  - ↳ Écrire l'équation de cette réaction. Exprimer la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ .
  - ↳ Retrouver la relation de Henderson entre le pH et le  $\text{pK}_A$  du couple.
- Lors du mélange, les espèces présentes  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$  subissent une dilution. On note  $V_{\text{total}} = V_{\text{AH}} + V_{\text{A}^-}$ . En se souvenant que  $c_{\text{filie}} = c_{\text{mère}} \times \frac{V_{\text{mère}}}{V_{\text{filie}}}$ , exprimer :
  - ↳  $[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]_{\text{ini}}$  en fonction de  $c$ ,  $V_{\text{AH}}$  et  $V_{\text{total}}$ .
  - ↳  $[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{ini}}$  en fonction de  $c$ ,  $V_{\text{A}^-}$  et  $V_{\text{total}}$ .
- En faisant l'hypothèse que  $[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]_{\text{ini}}$  et  $[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{ini}}$ , établir la relation entre pH,  $\text{pK}_A$  et  $\log\left(\frac{V_{\text{A}^-}}{V_{\text{AH}}}\right)$  à partir de la relation de Henderson.

### 3. Analyse des résultats

- À l'aide de LoggerPro, tracer  $\text{pH} = f\left(\log\left(\frac{V_{\text{A}^-}}{V_{\text{AH}}}\right)\right)$ 
  - ↳ Modéliser la courbe obtenue par une droite, et donner l'équation de celle-ci.
  - ↳ Comparer l'équation de la droite avec la relation précédemment obtenue ; en déduire la valeur du  $\text{pK}_A$  du couple.
  - ↳ Calculer le z-score en prenant  $u(\text{pK}_A) = 0,03$  et  $\text{pK}_{\text{Aréf}} = 4,75$ . Votre mesure est-elle compatible ?

L'objectif de ce TP est d'étudier le sens d'évolution spontané d'une réaction acide base. Pour cela, on compare alors l'évolution du rapport  $\frac{[\text{base conjuguée}]}{[\text{acide}]}$  à la prévision faite par l'étude de  $Q_{r,\text{ini}}$  vs  $K$ .

### 1. Manipulation

- On dispose des quatre solutions suivantes, toutes à une concentrations de  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  :

S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>
Chlorure d'ammonium	Ammoniaque	Hydrogénocarbonate de sodium	Carbonate de sodium
$(\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$	$\text{NH}_3_{(\text{aq})}$	$(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})})$	$(2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})})$

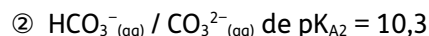
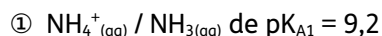
- À l'aide d'éprouvettes graduées, réaliser et homogénéiser les deux mélanges A et B suivants :

V en mL	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>
Mélange A	30	10	10	30
Mélange B	5	50	50	5

- Mesurer les pH de chacune des solutions.

### 2. Prédiction de l'évolution du système

- Écrire l'équation de la réaction acide base ayant lieu entre les couples :



- ↳ Exprimer alors le quotient de réaction de cette réaction.

- On souhaite comparer le quotient de réaction à l'état initial  $Q_{r,\text{ini}}$  à la constante d'équilibre  $K = 12,6$  de la réaction.

- ↳ En tenant compte de la dilution, calculer les concentrations initiales (avant que la réaction ne débute) des espèces chimiques réagissantes.

- ↳ Prédire alors le sens d'évolution du système.

	$[\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}]_{\text{ini}}$	$[\text{NH}_3_{(\text{aq})}]_{\text{ini}}$	$[\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}]_{\text{ini}}$	$[\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}]_{\text{ini}}$	$Q_{r,\text{ini}}$	Sens d'évolution prédit
A	$0,1 \times \frac{30}{80} =$					
B						

### 3. Observation de l'évolution du système

- Pour déterminer l'évolution réelle du système, on compare les valeurs des rapports  $\frac{[\text{NH}_3_{(\text{aq})}]}{[\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}]}$  et  $\frac{[\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}]}{[\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}]}$  à l'état initial et à leur valeur à l'équilibre.

↳ Les valeurs à l'équilibre sont calculées grâce à la valeur du pH :  $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_{4^+(\text{aq})}]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A1}}{10^{-\text{pH}}}$  et  $\frac{[\text{CO}_3^{2-(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A2}}{10^{-\text{pH}}}$ .

↳ Compléter le tableau suivant :

$\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]}{[\text{NH}_{4^+(\text{aq})}]}$			$\frac{[\text{CO}_3^{2-(\text{aq})}]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}$			Évolution observée du système
ini.	éq.	var.	ini.	éq.	var.	

• Conclure sur l'évolution observée du système et sa prédiction.

#### 4. Aspects calculatoires

---

↳ Donner les expressions des constantes d'acidité  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$  des deux couples.

↳ Justifier les expressions utilisées au §3,  $\frac{[\text{NH}_{3(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_{4^+(\text{aq})}]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A1}}{10^{-\text{pH}}}$  et  $\frac{[\text{CO}_3^{2-(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A2}}{10^{-\text{pH}}}$ .

↳ Exprimer la constante d'équilibre de la réaction  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ .

↳ Montrer que la constante K peut s'exprimer en fonction de  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$ .

↳ Retrouver alors la valeur numérique de K.