

COMMENT CARACTERISER UN COUPLE ACIDO-BASIQUE ? UNE REACTION ACIDO-BASIQUE ?**OBJECTIFS**

On se propose de mettre en évidence par deux techniques expérimentales complémentaires que, de façon générale, une réaction acido-basique est un exemple de transformations chimiques non totales et que pour celles-ci, la réaction peut se faire dans les deux sens. Le système chimique évolue alors vers un état d'équilibre qui se caractérise par une constante d'équilibre.

A. PHMETRIE**Utilisation du pHmètre**

Principe : Le « capteur » est constitué des deux électrodes combinées, rassemblées dans une même enveloppe en verre.

On mesure la tension entre les deux électrodes plongeant dans la solution dont on veut déterminer le pH.

Les deux électrodes sont différentes : l'une sert de référence de potentiel (l'ECS : électrode au calomel saturé), l'autre sert à la mesure (électrode de verre).

Étalonnage : La tension mesurée est une fonction affine du pH mesuré : $U = a + b \cdot \text{pH}$.

L'étalonnage consiste à établir la correspondance entre les deux échelles afin d'avoir un affichage directement en unité pH alors que la mesure est une mesure de tension électrique.

- L'appareil doit être étalonné avec deux solutions. Une solution à $\text{pH} = 7$ et une solution à $\text{pH} = 4$. Utiliser le mode d'emploi pour l'étalonnage.
- La lecture du pH est directe ensuite. *Entre deux mesures, rincer l'électrode combinée à l'eau distillée, l'essuyer légèrement avec un papier essuie-tout*
- L'incertitude sur la mesure du pH est 0,05 ou 0,1 unité

MANIPULATION

Expérience 1 : Données pour cette partie M (g.mol⁻¹) CH₃COOH : 60,0 NaCH₃COO : 82,0

Soient deux solutions : S₁ = eau de Volvic

S₂ = Solution préparée en plaçant 6,0 g d'acide éthanoïque (CH₃COOH) dans 1 L d'eau de Volvic

+ A partir de la solution S₂, préparer 100 mL d'une solution fille S₃ diluée au 1/10^{ème}.

+ Après avoir étalonné le pHmètre, mesurer le pH des trois solutions S₁, S₂ et S₃

Noter les réponses sur la feuille réponse

Expérience 2 :

Soit une solution :

S'₁ = acide chlorhydrique 1,00.10⁻¹ mol.L⁻¹



Nous admettons que l'acide chlorhydrique est un acide totalement dissocié : on dit qu'il s'agit d'un acide fort

Et des cristaux d'acétate de sodium

+ A partir de la solution S'₁, préparer 100 mL d'une solution fille S'₂ en dissolvant 1,00.10⁻² mol d'acétate de sodium.

+ Mesurer le pH des solutions S'₁ et S'₂

Noter les réponses sur la feuille réponse

EXPLOITATION**Expérience 1:**

- 1) Les valeurs de pH mesurées permettent-elles de dire qu'il y a eu réaction entre l'eau et l'acide acétique ? Si oui, écrire l'équation de la transformation associée.
- 2) Respectivement pour les solutions S₂ et S₃, faire le tableau descriptif du système et déterminer x_{final} (l'avancement final)
- 3) Pour pouvoir dire que l'on peut déterminer x_{final} en mesurant le pH, quelle hypothèse fait-on sur la cinétique de la réaction ? Quel fait expérimental permet de légitimer cette hypothèse ?
- 4) Dans chaque cas, déterminer x_{maximal} (l'avancement maximal si la réaction était totale) et le rapport $\frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{maximal}}}$; des deux systèmes, quelle la réaction la plus avancée ?

Expérience 2:

- 5) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'eau en admettant l'hypothèse que l'acide est totalement dissocié et préciser la valeur du rapport $\frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{maximal}}}$ dans le cadre de cette hypothèse.
- 6) Les valeurs de pH mesurées permettent-elles de dire qu'il y a eu réaction entre l'acétate de sodium et l'acide chlorhydrique ? Si oui, écrire l'équation de la transformation associée.
- 7) Quelle hypothèse fait-on sur le rôle des ions Na⁺ et Cl⁻ dans cette transformation ? Comment pourrait-on expérimentalement vérifier cette hypothèse ?
- 8) Pour la solution S'₂, faire un bilan descriptif du système et déterminer x_{final} (l'avancement final)
- 9) Déterminer x_{maximal} (l'avancement maximal si la réaction était totale) et le rapport $\frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{maximal}}}$; Conclusion ?

B. CONDUCTIMETRIE

Utilisation du conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre qui mesure la résistance d'une portion de solution comprise entre deux plaques métalliques parallèles. Pour limiter les phénomènes de polarisation, dus à l'électrolyse de la solution, la mesure est faite en courant alternatif et sous faible tension. On montre que cette résistance est directement liée à la concentration des ions présents en solution.

Cellule conductimétrique : Les mesures sont faites dans une cellule conductimétrique constituée de deux lames conductrices planes et parallèles de surface S et distantes d'une longueur L .



Cellule conductimétrique

Relation conductance \Leftrightarrow conductivité

On a les relations en appelant R : résistance (en Ω), ρ : résistivité (en Ω)
 ou G : conductance (en Siemens $S = \Omega^{-1}$), σ : conductivité (en $S.m^{-1}$)
 $R = \rho \frac{L}{S}$ ou $G = \frac{1}{R} = \sigma \frac{S}{L}$ ou $\sigma = K \cdot G$ (K : constante de cellule = $\frac{L}{S}$ en m^{-1})

Relation conductivité \Leftrightarrow concentrations ioniques

La conductivité σ est reliée à la concentration des espèces ioniques en solution par la relation :

$$\sigma = \sum_i [X_i] \cdot \lambda_i^{eq} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \lambda_i^{eq} = \text{conductivité molaire équivalente de l'ion } i \\ [X_i] = \text{concentration molaire de l'ion } X_i \end{cases}$$

Unités :

$$\begin{cases} \sigma \text{ en } S.m^{-1} \\ [X_i] \text{ en } mol/m^3, [X_i] \text{ en unité SI et pas } mol.L^{-1} \\ \text{avec } [X_i] \text{ en } mol.L^{-1} \quad \sigma = 10^3 \sum_i [X_i] \cdot \lambda_i^{eq} \end{cases}$$

Données :

ion	H_3O^+	K^+	OH^-	Cl^-	CH_3COO^-	$HCOO^-$
$\lambda_i^{eq} / 10^{-4} S.m^2.mol^{-1}$	349,8	73,5	199,2	76,3	40,9	54,6

Voir un tableau plus complet en Annexe (ne sont notées ci-dessus que les valeurs utiles au TP)

MANIPULATION

1) Préparation des solutions

On dispose d'une solution mère d'acide éthanóique de concentration $C_0 = 1,00.10^{-2} mol.L^{-1}$.

+ Verser environ 100 mL de la solution mère dans un bécher

+ A partir de cette solution mère, préparer 100 mL de solutions filles de concentration respectives :

$C / mol.L^{-1}$	$5,00.10^{-3}$	$2,00.10^{-3}$	$1,00.10^{-3}$
------------------	----------------	----------------	----------------

2) Etalonnage du conductimètre

+ Etalonner le conductimètre de façon à pouvoir faire des mesures absolues de conductivité (voir la fiche d'étalonnage)

3) Mesure de conductivité

+ Mesurer la conductivité des 4 solutions préparées en commençant par la solution la moins concentrée. *Noter les valeurs également sur la feuille réponse.*

EXPLOITATION

1) Transformation chimique

a) Ecrire l'équation de la transformation chimique correspondant à la réaction de l'acide acétique sur l'eau.

b) Compléter le tableau de bilan matière en faisant apparaître x_{final} , l'avancement final à l'équilibre

c) En écrivant $[H_3O^+]_{initial} = 0$, quelle est la transformation chimique que l'on néglige ? Dans quelle condition, cette approximation est-elle légitime ?

d) Quelle hypothèse fait-on sur la cinétique de cette transformation ? Quel fait expérimental permet de légitimer cette hypothèse ?

2) Détermination des concentrations des espèces présentes en solution et du quotient de réaction à l'équilibre.

a) Faire le bilan qualitatif des différentes espèces en solution à l'équilibre.

b) Déterminer la relation entre σ et $[H_3O^+]_{eq}$

c) Compléter le tableau relatif aux concentrations molaires des espèces chimiques

d) Calculer $Q_{r,eq}$ puis $pQ_{r,eq}$ (rappel : $pX = -\log X$) pour les 4 solutions et remplir les dernières colonnes du tableau ci-dessus

3) Détermination de τ (taux d'avancement final de réaction) = $\frac{x_{final}}{x_{maximal}}$

a) Déterminer la relation entre x_{final} et $[H_3O^+]_{eq}$

b) Déterminer la relation entre $x_{maximal}$ (avancement si la réaction était totale) et les conditions initiales

c) Remplir le tableau bilan sur l'avancement final

4) Conclure

5) Equation de la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'eau :

$$\frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{maximal}}} = \dots\dots\dots$$

6) Equation de l'éventuelle réaction entre l'acide chlorhydrique et les ions acétate :

7) Quelle hypothèse fait-on sur le rôle des ions Na^+ et Cl^- dans cette transformation ? Comment pourrait-on expérimentalement vérifier cette hypothèse ?

8) Pour la solution S'_2 , bilan descriptif du système et déterminer x_{final} (l'avancement final)

Pour S'_2 :

Espèce chimique	CH_3COO^-	H_3O^+	CH_3COOH	H_2O
Départ (t = 0) / mol				bcp
Lors de la mesure de pH /mol				bcp

$$x_{\text{final}} = \dots\dots\dots$$

9) solution S'_2

$$x_{\text{maximal}} = \dots\dots\dots \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{maximal}}} = \dots\dots\dots$$

On définit le quotient de réaction $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ et $\text{p}Q_r = -\log Q_r$ (log décimal)

10) Remplir le tableau suivant pour les trois solutions S_2 , S_3 et S'_2

	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$	$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}$	$Q_{r \text{ eq}}$	$\text{p}Q_{r \text{ eq}}$
S_2					
S_3					
S'_2					

Conclusions

Que peut on dire des deux équations correspondant aux réponses aux questions 1) et 6)

On dit que l'on a un équilibre chimique ; les deux transformations ont lieu simultanément et lorsque l'équilibre est atteint, les concentrations des différentes espèces ne varient plus et tous les réactifs sont présents (aucun réactif n'est limitant)

Quand l'équilibre est atteint, que peut-on dire de la vitesse de la transformation dans chaque sens ?

Comment peut-caractériser quantitativement un couple acido-basique et de façon générale, la situation d'équilibre chimique ?

COMMENT CARACTERISER UN COUPLE ACIDO-BASIQUE ? UNE REACTION ACIDO-BASIQUE ?

Feuille réponse

Nom : Nom :

B. Conductimétrie

Mesure de conductivité

+ Mesure la conductivité des 4 solutions préparées en commençant par la solution la moins concentrée

C / mmol.L ⁻¹	1	2	5	10
σ / μS.cm ⁻¹				

1) Transformation chimique

a) équation de la transformation chimique correspondant à la réaction de l'acide acétique sur l'eau :

b) tableau de bilan matière en faisant apparaître x_{final} , l'avancement final à l'équilibre :

Espèce chimique	CH ₃ COOH	H ₂ O	CH ₃ COO ⁻	H ₃ O ⁺
Départ (t = 0)	C . V	bcp	0	0
A l'équilibre				

c) En écrivant $[H_3O^+]_{\text{initial}} = 0$, quelle est la transformation chimique que l'on néglige ? Dans quelle condition, cette approximation est-elle légitime ?

d) Quelle hypothèse fait-on sur la cinétique de cette transformation ? Quel fait expérimental permet de légitimer cette hypothèse ?

2) Détermination des concentrations des espèces présentes en solution et du quotient de réaction à l'équilibre.

a) Bilan qualitatif des différentes espèces en solution à l'équilibre.

b) Relation entre σ et $[H_3O^+]_{\text{eq}}$

c) tableau relatif aux concentrations molaires des espèces chimiques:

C /mmol.L ⁻¹	[H ₃ O ⁺] _{eq} /mol.L ⁻¹	[CH ₃ COO ⁻] _{eq} /mol.L ⁻¹	[CH ₃ COOH] _{eq} /mol.L ⁻¹	Q _{r eq}	pQ _{r eq}
1					
2					
5					
10					

d) Calculer Q_{r eq} puis pQ_{r eq} (rappel : pX = -log X) pour les 4 solutions et remplir les dernières colonnes du tableau ci-dessus

3) **Détermination de τ (taux d'avancement final de réaction)** = $\frac{x_{final}}{x_{maximal}}$

a) relation entre x_{final} et $[H_3O^+]_{eq}$

b) relation entre $x_{maximal}$ (avancement si la réaction était totale) et les conditions initiales

c) tableau bilan sur l'avancement final:

C /mmol.L ⁻¹	x_{final}	x_{final}	$\tau = \frac{x_{final}}{x_{maximal}}$
Expression littérale			
1			
2			
5			
10			

4) Conclusions

Sur la base des différents résultats expérimentaux ci-dessus et de leur exploitation, quelles conclusions peut-on tirer sur les propriétés qualitatives et quantitatives d'une transformations acio-basique ? (Rédiger avec soin le bilan des observations, mesures et conclusions tirées)

Annexe conductimétrie

Utilisation du conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre qui mesure la résistance d'une portion de solution comprise entre deux plaques métalliques parallèles. Pour limiter les phénomènes de polarisation, dus à l'électrolyse de la solution, la mesure est faite en courant alternatif et sous faible tension. On montre que cette résistance est directement liée à la concentration des ions présents en solution.

Cellule conductimétrique : Les mesures sont faites dans une cellule conductimétrique constituée de deux lames conductrices planes et parallèles de surface S et distantes d'une longueur L .



Cellule conductimétrique

Relation conductance \Leftrightarrow conductivité

On a les relations en appelant R : résistance (en Ω), ρ : résistivité (en Ω)
ou G : conductance (en Siemens $S = \Omega^{-1}$), σ : conductivité (en $S.m^{-1}$)

$$R = \rho \frac{L}{S} \text{ ou } G = \frac{1}{R} = \sigma \frac{S}{L} \text{ ou } \sigma = K \cdot G \text{ (} K : \text{ constante de cellule} = \frac{L}{S} \text{ en } m^{-1} \text{)}$$

Relation conductivité \Leftrightarrow concentrations ioniques

Dans un conductimètre de laboratoire, la conductance et la conductivité étant proportionnelle, le conductimètre affiche directement la conductivité sous réserve que la correspondance entre G et σ soit fixée lors d'un étalonnage avec une solution étalon (généralement une solution de chlorure de potassium de concentration molaire $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dont on connaît la conductivité.

Cet étalonnage n'est pas nécessaire lorsque l'on s'intéresse uniquement aux variations de conductivité (exemple : lors d'un dosage). Par contre, il est impératif lorsque l'on veut faire une mesure absolue de conductivité.

Par ailleurs, si on considère une solution ionique comportant différents ions

Conductivité d'une solution ionique :

$$\sigma = \sum_i [X_i] \cdot \lambda_{0i}^{eq} \text{ avec } \begin{cases} \lambda_i^{eq} = \text{conductivité molaire équivalente de l'ion } i \\ [X_i] = \text{concentration molaire de l'ion } X_i \end{cases}$$

Unités :

$$\begin{cases} \sigma \text{ en } S.m^{-1} \\ [X_i] \text{ en } mol/m^3, [X_i] \text{ en unité SI et pas } mol.L^{-1} \\ \text{avec } [X_i] \text{ en } mol.L^{-1} \quad \sigma = 10^3 \sum_i [X_i] \cdot \lambda_i^{eq} \end{cases}$$

De façon générale, on considère les conductivités équivalentes molaires λ_{0i}^{eq} des ions à dilution infinie ($C \rightarrow 0$) ; concrètement, on admet cette approximation tant que les concentrations molaires restent inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\lambda_i^{eq} = \lambda_{0i}^{eq} \quad \text{d'où } \sigma = \sum_i [X_i] \cdot \lambda_{0i}^{eq}$$

Quelques valeurs (ramenées à une charge):

cations

ion	H_3O^+	K^+	Na^+	NH_4^+	Ag^+	Ba^{2+}	Al^{3+}
$\lambda_{0i}^{eq} / 10^{-4} S.m^2.mol^{-1}$	349,8	73,5	50,1	73,4	61,9	63,6	63,0

anions

ion	OH^-	Cl^-	NO_3^-	CH_3COO^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}
λ_{0i}^{eq}	199,2	76,3	71,4	40,9	80	44,5	69,3
ion	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	HSO_4^-			
λ_{0i}^{eq}	36	57	92,8	52			

Dans le tableau ci-dessus, les conductivités molaires ioniques sont indiquées pour les ions monochargés ou pour ceux porteurs de deux charges électriques (cas de $Ba^{2+}_{(aq)}$ et $SO_4^{2-}_{(aq)}$) elles sont ramenées à **une** charge électrique, rendant ainsi la comparaison des conductivités entre les ions possible.

Dans la pratique, il faut évidemment utiliser $\lambda(Ba^{2+}) = 127 \times 10^{-4} S.m^2.mol^{-1}$ et $\lambda(SO_4^{2-}) = 160 \times 10^{-4} S.m^2.mol^{-1}$

Ou alors utiliser la formule ci-dessus modifiée :

$$\sigma = \sum_i z_i [X_i] \cdot \lambda_{0i}^{eq} \text{ avec } \begin{cases} \lambda_i^{eq} = \text{conductivité molaire équivalente de l'ion } i \text{ ramenée à une charge} \\ z_i : \text{norme de la charge de l'ion} \\ [X_i] = \text{concentration molaire de l'ion } X_i \end{cases}$$