

TP Chim
n° 4

Etude pH-métrique de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau



Objectifs: - Mesurer le pH de différentes solutions d'acide éthanoïque.
- Étudier l'influence de la concentration initiale et de la nature de l'acide sur le taux d'avancement final.

I. PREPARATION DE SOLUTIONS D'ACIDE ETHANOÏQUE

• Rappel : la concentration molaire **apportée** d'un **soluté A**, notée **C(A)** est le rapport de la **quantité de soluté apportée**

n(A) par le volume **V_S** de la solution: $C(A) = \frac{n(A)}{V_S}$

• On dispose d'une **solution S₁ d'acide éthanoïque** de concentration molaire apportée **C₁ = 5,0 × 10⁻² mol.L⁻¹**.

1) Écrire l'équation de la réaction entre **l'acide éthanoïque** et **l'eau**. Identifier les couples acide/base mis en jeu.

2) Écrire un mode opératoire pour obtenir, à partir de la solution **S₁**, **V₂ = 100,0 mL** d'une solution **S₂** de concentration apportée **C₂ = 5,0 × 10⁻³ mol.L⁻¹**. Indiquer le matériel à utiliser. Préparer la solution **S₂** après accord du professeur.

II. MESURES DE pH

• Étalonner le pH-mètre avec la notice de l'appareil.
• Mesurer le pH des 2 solutions en commençant par la solution la plus diluée et compléter le tableau ci-contre:

1) Pourquoi faut-il commencer par la solution la moins concentrée ?

2) A-t-on pH = - logC ? Comparer pH et -logC.

Solutions	S ₂	S ₁
C (mol.L ⁻¹)		
pH		
- logC		

III. ETUDE DE LA TRANSFORMATION ENTRE L'ACIDE ETHANOÏQUE ET L'EAU

1) Cas de la solution S₁

• On considère un volume **V₁** quelconque de la **solution S₁** d'acide éthanoïque de concentration **apportée C₁**.

Équation chimique					
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0				
État intermédiaire	x				
État final (si transfo. totale)	x _{max}				
État final (si transfo. limitée)	x _f				

a) Compléter **littéralement** le tableau d'avancement de la réaction étudiée.

b) Montrer que dans le cas d'une transformation totale: **C₁ = [H₃O⁺]_f**.

c) Montrer alors que **pH₁ = - logC₁** dans le cas d'une transformation totale.

d) Que peut-on alors en conclure, d'après la mesure de pH₁, sur la nature de la transformation entre l'acide éthanoïque et l'eau ?

2) Taux d'avancement final τ_1

- a) Définir le taux d'avancement final noté ici τ_1 .
 b) Exprimer τ_1 en fonction du pH_1 et de C_1 .
 c) Calculer la valeur τ_1 et conclure.

3) Influence de C sur τ

Solution	S_2	S_1
$\text{C (mol.L}^{-1}\text{)}$		
τ (en %)		

- a) Compléter le tableau ci-dessus. Détailler le calcul de τ_2 .
 b) Comment varie le **taux d'avancement final τ** en fonction de la **concentration apportée C** ?

4) Influence de la nature de l'acide sur τ

- On dispose de 3 solutions d'acides différents mais de même concentration apportée :
 - solution S_2 d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration apportée: $\text{C}_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 - solution S_4 d'acide méthanoïque HCOOH de concentration apportée: $\text{C}_4 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 - solution S_5 de chlorure d'ammonium (NH_4^+ , Cl^-) de concentration apportée: $\text{C}_5 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Solutions	S_2	S_4	S_5
$\text{C (mol.L}^{-1}\text{)}$			
pH			
τ (en %)			

- Mesurer le pH des solutions S_4 et S_5 et compléter les deux premières lignes du tableau.
- a) Écrire les équations des réactions entre les acides des solutions S_4 et S_5 et l'eau (Pour S_5 l'ion Cl^- est spectateur). Préciser les couples acide / base mis en jeu dans chacune des réactions.
- b) Déterminer les valeurs des taux d'avancement final τ . Compléter le tableau.
- c) À concentration égale, le taux d'avancement final τ dépend-il de la nature de l'acide ?
- d) À concentration égale, quel est l'acide dont la réaction l'eau conduit à un équilibre le plus avancé dans le sens direct ? Justifier.

ÉTUDE pH-METRIQUE DU TAUX D'AVANCEMENT FINAL D'UNE REACTION

• Matériel:

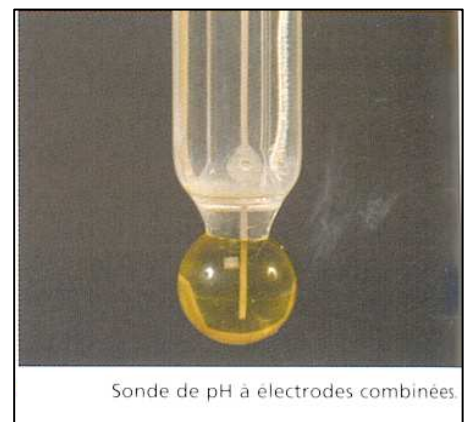
- pH-mètre + solutions étalon pH = 4,0 et pH = 7,0.
- Verre à pied pour rinçage de l'électrode.
- eau distillée
- S₁: Acide éthanoïque à $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- S₄: Acide méthanoïque à $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- S₅: chlorure d'ammonium à $C_5 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

- 2 Fioles jaugées 100,0 mL
- 2 pipettes jaugées de 10,0 mL + propipette.
- béciers de prélèvement.

LE pH-MÈTRE

I DESCRIPTION DU pH-MÈTRE

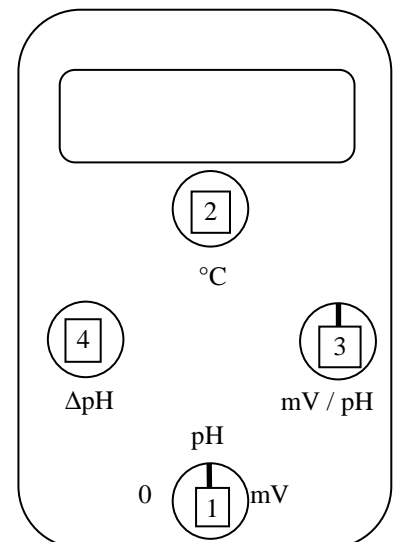
- Un pH-mètre est constitué d'une sonde de mesure reliée à un voltmètre électronique gradué en unité de pH.
- La sonde de mesure est constituée d'une électrode de verre et d'une électrode de référence; ces deux électrodes peuvent être séparées ou combinées.
- La différence de potentiel u qui apparaît aux bornes de la sonde est une fonction affine du pH: $u = a - b \cdot \text{pH}$, où a et b sont des coefficients positifs qui dépendent de la température et de la nature des deux électrodes. Il est donc **nécessaire d'étalonner un pH-mètre** avant toute mesure.
- Le voltmètre électronique peut être analogique ou numérique.



II ETALONNAGE DU pH-MÈTRE

- **La sonde du pH-mètre est un objet fragile à manipuler soigneusement**

- Le bouton 1 est sur la position "0".
 - Régler le bouton 2 sur la température des solutions.
 - Régler les boutons 3 et 4 à mi-course.
 - Placer la sonde au-dessus d'un verre à pied: rincer la sonde à l'eau distillée.
- Mettre dans un godet un peu de solution étalon pH = 7,0.
 - Plonger entièrement l'extrémité de la sonde dans cette solution.
 - Régler le bouton 1 sur "pH", agiter doucement le godet autour de l'extrémité de la sonde.
 - Avec le bouton 4, régler l'affichage du pH-mètre sur la valeur 7,0. **Ne plus toucher le bouton 4.**
 - Remettre le bouton 1 sur "0". Retirer la sonde du godet et remettre la solution dans le flacon.
 - Rincer la sonde à l'eau distillée.
- Mettre dans un godet un peu de solution étalon pH = 4,0.
 - Plonger entièrement l'extrémité de la sonde dans cette solution.
 - Régler le bouton 1 sur "pH", agiter doucement le godet autour de l'extrémité de la sonde.
 - Avec le bouton 3, régler l'affichage du pH-mètre sur la valeur 4,0. **Ne plus toucher le bouton 3.**
 - Remettre le bouton 1 sur "0". Retirer la sonde du godet et remettre la solution dans le flacon.
 - Rincer la sonde à l'eau distillée et la sécher.
- Le pH-mètre est prêt pour faire des mesures de pH. **Ne plus toucher aux boutons 3 et 4 pendant toute la durée des mesures.**



III MESURES DE PH

- Verser la solution à étudier dans un bécher.
- Plonger la sonde, agiter la solution puis attendre la stabilité de l'affichage.
- Noter la valeur de la mesure.
- Rincer la sonde à l'eau distillée.
- **Ne jamais laisser le pH-mètre allumé quand la sonde ne plonge pas dans une solution !!**
- Pour refaire une mesure, reprendre la suite des opérations.

IV PRECISION DE LA MESURE DE PH

• La précision de la mesure du pH d'une solution dépend de la "fraîcheur" des solutions étalon utilisées, de l'état de la sonde et de la qualité de l'étalonnage. La valeur lue est toujours entachée d'erreur. En manipulant avec beaucoup de soin, il est possible de mesurer le pH d'une solution avec une incertitude de 0,05 unité de pH.

• Considérons une solution pour laquelle le pH-mètre indique $\text{pH} = 5,30$. Quelle est la précision sur la concentration en ions H_3O^+ de la solution ?

Le pH étant connu à 0,05 unité près:

$$5,25 \leq \text{pH} \leq 5,35$$

Or $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ donc

$$10^{-5,35} \leq [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10^{-5,25}$$

$$4,467 \cdot 10^{-6} \leq [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 5,623 \cdot 10^{-6}$$

on peut donc écrire: $[\text{H}_3\text{O}^+] = (5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'incertitude relative sur la concentration est donc: $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,6 \cdot 10^{-6} / 5,0 \cdot 10^{-6} = 0,12$ soit 12 % !!

- Une incertitude de 0,05 unité de pH sur la mesure du pH entraîne une incertitude relative de l'ordre de 10 % sur la concentration en ions H_3O^+ de la solution.
- Toute valeur de pH mesurée avec un pH-mètre sera donnée avec une incertitude de 0,05 unité de pH: par exemple $\text{pH} = 3,22$ sera arrondi à $\text{pH} = 3,20$.
- Toute concentration déduite d'une valeur de pH sera exprimée avec, au plus, deux chiffres significatifs.

RANGEMENT DU pH-METRE

- Rincer la sonde à l'eau distillée
- Remettre l'obturateur sur la sonde ou la plonger dans une solution prévue à cet effet.