

TP 9 : Loi de l'équilibre chimique

1. Introduction

L'objectif est d'étudier la réaction acido-basique entre l'acide éthanoïque (CH_3COOH) et l'eau :



La base conjuguée de l'acide éthanoïque est l'ion éthanoate (CH_3COO^-).

On souhaite vérifier la loi de l'équilibre chimique dans le cas où les concentrations sont faibles (inférieures à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et déterminer la valeur de la constante d'équilibre (c'est-à-dire la constante d'acidité K_a).

2. Matériel et solutions

- ▷ pH-mètre.
- ▷ Électrode de référence et électrode de verre.
- ▷ Solutions tampons.
- ▷ Agitateur magnétique et barreau aimanté.
- ▷ Thermomètre à alcool ($-10/60^\circ\text{C}$).
- ▷ Deux burettes de 25 mL.
- ▷ Bêcher de 50 mL.
- ▷ Deux béchers de 100 mL.
- ▷ 100 mL d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $c_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ▷ 100 mL d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration $c_B = 1,0 \cdot 10^{-2} \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Expérience

L'expérience consiste à mesurer le pH de différentes solutions obtenues par mélange d'un volume v_A de la solution d'acide éthanoïque et d'un volume v_B de la solution d'éthanoate de sodium. Les volumes seront prélevés au moyen de deux burettes (une pour chaque solution).

Le tableau suivant donne les volumes à prélever. Les volumes effectivement prélevés peuvent être légèrement différents mais doivent être relevés avec précision.

v_A (mL)	20	17	15	13	10
v_B (mL)	10	13	15	17	20

Le volume du mélange est en principe $v_A + v_B = 30 \text{ mL}$ mais sa valeur peut être légèrement différente.

[1] Après avoir relevé et noté la température, étalonner le pH-mètre au moyen des deux solutions tampon pH=4,00 et pH=7,00. Quelle est l'incertitude de la mesure du pH ?

[2] Quelle est l'incertitude absolue des valeurs de volumes prélevés avec la burette ?

[3] Préparer les mélanges (dans le bécher de 50 mL) et mesurer leur pH. Il est important de bien agiter et d'attendre la stabilisation de la mesure de pH.

4. Interprétation des résultats

Le notebook `melangeAcideBase` effectue le calcul des concentrations de l'acide éthanoïque AH, de l'ion éthanoate A^- , de l'ion H_3O^+ et de l'ion OH^- , pour des mélanges dans la gamme de ceux réalisés dans l'expérience. Ce calcul repose sur l'hypothèse que l'activité d'une espèce en solution est égale à sa concentration en mol/L. La seule approximation effectuée est celle qui consiste à négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$, ce qui est valable si $pH < 6$. Le calcul permet de vérifier, que pour ces mélanges, on a :

$$[AH] \approx \frac{c_A v_A}{v_A + v_B} \text{ et } [A^-] \approx \frac{c_B v_B}{v_A + v_B}$$

[4] Créer dans le dossier TP9 un notebook intitulé `EquilibreAcidoBasique`.

[5]  D'après le tracé des erreurs des approximations ci-dessus, que peut-on dire de la validité de ces approximations pour la gamme de mélanges considérée ?

[6]  En déduire l'expression du pH de la solution en fonction de $\log(v_B/v_A)$ et de pK_a .

Dans le notebook `melangeAcideBase`, il est vérifié que le pH en fonction de $\log(v_B/v_A)$ est bien une fonction affine pour la gamme de mélanges considérée et qu'un ajustement d'une fonction affine (régression linéaire) sur les points conduit bien à une pente de 1 avec une précision de 1 % et une ordonnée à l'origine égale au pK_a avec une précision inférieure à 0,1 %.

[7]  Entrer les résultats expérimentaux dans des tableaux (`numpy.ndarray`) puis en faire la représentation graphique pertinente. Les points expérimentaux doivent être marqués individuellement et non reliés.

[8]  Effectuer l'ajustement par une fonction affine au moyen de la fonction `numpy.polyfit`. Afficher la pente et l'ordonnée à l'origine. Tracer la droite de régression sur la même figure que les points expérimentaux.

Afin de calculer l'incertitude de la pente et de l'ordonnée à l'origine, on effectue une simulation de Monte-Carlo. Pour chaque grandeur expérimentale, on génère un tableau de valeurs aléatoires distribuées selon la loi normale, au moyen de la fonction `numpy.random.normal`. L'espérance de la loi normale est égale à la valeur expérimentale de la grandeur et l'écart-type de la loi normale est égale à l'incertitude expérimentale de la grandeur.

Les grandeurs dont on doit considérer l'incertitude sont :

- ▷ Les concentrations des solutions A et B.
- ▷ Les volumes v_A et v_B prélevés avec les burettes.
- ▷ Le pH mesuré.

Pour chaque tirage aléatoire des valeurs de c_A, c_B, v_A, v_B, pH , il faut effectuer l'ajustement par une fonction affine et stocker le résultat dans deux tableaux (pente et ordonnée à l'origine). Lorsque tous les tirages sont effectués (au moins 1000), on calcule la moyenne et l'écart-type de la pente et de l'ordonnée à l'origine, ce qui fournit l'incertitude de ces deux valeurs.

[9] Effectuer cette simulation de Monte-Carlo.

[10]  Présenter la valeur de la pente et de l'ordonnée à l'origine avec leur incertitude. Conclure sur la validité de la loi de l'équilibre et de l'approximation consistant à assimiler activité et concentration. Donner la valeur expérimentale du pK_a avec son incertitude.