

## T.P. C4 : Une transformation chimique n'est pas toujours totale

Objectif du T.P. : montrer qu'une transformation chimique entre un acide et de l'eau peut ne pas être totale.

### I.- Transformations chimiques entre les acides et l'eau

On recherche les espèces chimiques  $A_i$  en présence dans les solutions aqueuses d'**acide chlorhydrique** et d'**acide éthanóique** (aussi appelé **acide acétique**) et on compare leurs concentrations molaires volumiques notées entre crochets  $[A_i]$  avec les concentrations molaires volumiques des corps apportés notées  $c_i$ .

#### 1) Equations des réactions chimiques

On dispose de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique  $S_1$  à  $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et d'acide acétique  $S_2$  à  $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Q.1. : Les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique sont obtenues par dissolution de chlorure d'hydrogène gazeux HCl (g) dans l'eau. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction de dissolution.

Q.2. : On considère que les solutions aqueuses d'acide acétique (le vinaigre est un exemple de solution aqueuse d'acide acétique) sont obtenues par dissolution d'acide acétique pur (aussi appelé acide acétique « glacial ») dans l'eau. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction de dissolution.

#### 2) Détermination de la concentration molaire volumique en ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+$ (ou $\text{H}^+(\text{aq})$ ) dans chaque solution par pH-métrie et conductimétrie

##### 2.1. : Etalonnage du pH-mètre :

C.3. : Un pH-mètre est composé d'un millivoltmètre (boîtier blanc ou jaune) et de deux électrodes **très fragiles donc à manipuler avec soin** qui plongent dans la solution dont on veut mesurer le pH. Dans ces conditions, la tension électrique entre les électrodes est une fonction affine du pH. L'étalonnage de l'appareil permet de fixer une valeur nulle à l'ordonnée à l'origine et une valeur de 1 à la pente de la fonction affine  $U = f(\text{pH})$ . De cette façon, la tension lue donne directement la valeur du pH de la solution.

C.4. : Entre deux mesures dans des solutions différentes, il faut rincer les électrodes avec de l'eau distillée et les sécher avec du papier filtre par capillarité.

C.5. : La procédure d'étalonnage comporte plusieurs parties :

- Relever la température de la pièce ; on considérera que toutes les solutions sont à cette température. Ajuster la température sur le pH-mètre à la valeur relevée (lorsque c'est possible).
- Plonger les électrodes dans la solution tampon de pH = 7. Régler le premier bouton pour afficher une valeur de 7,0 sur le boîtier du pH-mètre.
- Plonger les électrodes (après les avoir rincées et séchées) dans la solution tampon de pH = 4 (on utilise ici une solution tampon acide car les mesures à venir auront lieu en milieu acide ; dans le cas de mesures en milieu basique, le second tampon utilisé est basique pH = 9) et ajuster le second bouton afin d'afficher une valeur de 4,0 sur le boîtier du pH-mètre.
- Vérifier que l'on retrouve une valeur de 7,0 avec la solution tampon de pH = 7. Si nécessaire, reprendre le l'étalonnage.
- Le pH-mètre est prêt à être utilisé. **Pour éviter la détérioration des électrodes, il faut éviter qu'elles sèchent et on les plonge donc entre les mesures dans un grand verre à pied d'eau distillée.**

##### 2.2. : Etalonnage du conductimètre :

C.6. : Un conductimètre est composé d'un générateur de tension alternative, d'un millivoltmètre et d'un milliampèremètre. Il est couplé à une cellule de conductimétrie constituée de deux plaques de platine platiné planes, disposées en regard et plongeant dans la solution dont on veut mesurer la conductivité. Les plaques de platine étant très fragiles, **elles ne doivent jamais être essuyées directement**. Il suffit, pour les rincer, de les plonger dans un grand béccher d'eau distillée et de sécher la partie située sous la cellule en présentant le papier filtre sous la cellule et le laisser absorber l'eau par capillarité. L'étalonnage de l'appareil permet de fixer la valeur de la constante de cellule à 1. De cette façon, la valeur de la conductance lue sur le conductimètre donne directement la valeur de la conductivité de la solution.

C.7. : La procédure d'étalonnage comporte plusieurs parties :

- Rincer et sécher les conducteur de platine et les plonger dans une solution de chlorure de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ) de concentration molaire volumique  $c_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Relever, sur la table de référence de conductivités, celle d'une solution de chlorure de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ) de concentration molaire volumique  $c_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à la température relevée précédemment. Ajuster la valeur lue à cette valeur relevée à l'aide du bouton de réglage
- Le conductimètre est prêt : il suffit de rincer les électrodes, de les plonger dans la solution et de lire directement la conductivité en  $\text{mS.cm}^{-1}$ .

### 2.3. : Réalisation de mesures :

#### 2.3.1. : Préparation des solutions :

E.8. : On prépare deux béchers :

L'un, A1, contenant environ 50 cm<sup>3</sup> (éprouvette graduée) d'acide chlorhydrique, de concentration molaire volumique en matière apportée  $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'autre, B1, contenant environ 50 cm<sup>3</sup> (éprouvette graduée) d'acide éthanoïque, de concentration molaire volumique en matière apportée  $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

E.9. : Préparer deux autres solutions :

L'une, A2 d'acide chlorhydrique, de concentration molaire volumique en matière apportée  $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'autre, B2 d'acide éthanoïque, de concentration molaire volumique en matière apportée  $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Q.10. : Quel type de verrerie faut-il utiliser pour mesurer ces volumes sachant que l'on dispose de fioles jaugées de 50 mL et 100 mL, de pipettes jaugées de 10, 15, 20 et 25 mL, de béchers de 50 mL et 100 mL et d'éprouvettes graduées de 50 mL et 100 mL. Justifier. Rappeler, à l'aide de schémas, les trois principales étapes de la préparation de ces solutions diluées.

E.11. : Réaliser ces solutions diluées.

#### 2.3.2. : Mesures :

E.12. : Mesurer le pH et la conductivité de chacune des solutions préparées et reporter ces mesures dans les tableaux ci-après..

**Tableau A : Acide chlorhydrique HCl (aq)**

Concentration molaire volumique c	pH <sub>A</sub> (pH-mètre)	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] <sub>Ap</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	n <sub>Ap</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (mol)	σ <sub>A</sub> (mS.cm <sup>-1</sup> )	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] <sub>Ac</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	n <sub>Ac</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (mol)	n <sub>Amoy</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (mol)
$c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$							
$c_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$							

**Tableau B : Acide acétique CH<sub>3</sub>COOH (aq)**

Concentration molaire volumique c	pH <sub>A</sub> (pH-mètre)	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] <sub>Bp</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	n <sub>Bp</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (mol)	σ <sub>B</sub> (mS.cm <sup>-1</sup> )	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] <sub>Bc</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	n <sub>Bc</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (mol)	n <sub>Bmoy</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (mol)
$c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$							
$c_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$							

**2.4. : Calcul de la concentration molaire volumique en ions oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] (les indices p et c font référence à la mesure du pH (au pH-mètre) et de la conductivité respectivement :**

**2.4.1. : A partir de la mesure du pH (au pH-mètre) : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>p</sub>**

E.13. : A partir de la définition du pH :  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  ou  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ , déterminer la concentration molaire volumique en ions oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> de chaque solution et noter leurs valeurs respectives [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>Ap</sub> et [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>Bp</sub> dans les tableaux précédents.

**2.4.2. : A partir de la mesure de la conductivité σ : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>c</sub>**

E.14. : Ecrire les expressions des conductivités des solutions d'acide chlorhydrique et d'acide acétique en fonction des conductivités ioniques molaires des espèces ioniques en solution et de leurs concentrations. Déterminer la concentration molaire volumique en ions oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans chaque solution, sachant que [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>A</sub> = [Cl<sup>-</sup>] dans chaque solution d'acide chlorhydrique, et que [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>B</sub> = [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] dans chaque solution d'acide acétique.

On donne à 25°C :

$$\lambda_{\text{H}^+} = 34,9 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Noter les valeurs de ces concentrations molaires volumiques [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>Ac</sub> et [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>Bc</sub> dans les tableaux précédents.

### 3) Calcul des quantités de matière d'ions oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> : n<sub>AH<sup>+</sup></sub> e n<sub>BH<sup>+</sup></sub>

E.15. : Recopier et compléter les tableaux d'avancement suivants, en considérant un volume V = 5,0.10<sup>-2</sup> L de solution :  $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

	HCl (g)	+	H <sub>2</sub> O (l)	=	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	Cl <sup>-</sup> (aq)
t <sub>0</sub> = 0			solvant				
t							
t <sub>∞</sub>							

$$c_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

	HCl (g)	+	H <sub>2</sub> O (l)	=	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	Cl <sup>-</sup> (aq)
t <sub>0</sub> = 0			solvant				
t							
t <sub>∞</sub>							

$$c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

	CH <sub>3</sub> COOH (l)	+	H <sub>2</sub> O (l)	=	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (aq)
t <sub>0</sub> = 0			solvant				
t							
t <sub>∞</sub>							

$$c_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

	CH <sub>3</sub> COOH (l)	+	H <sub>2</sub> O (l)	=	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (aq)
t <sub>0</sub> = 0			solvant				
t							
t <sub>∞</sub>							

E.16. : Terminer le remplissage des tableaux précédents.

#### 4) Types de transformation chimique

C.17. : Rappel : critère d'une transformation totale ou non totale.

Soit un acide HA dissous dans l'eau et n<sub>iHA</sub> la quantité de matière d'acide apportée. On appelle x<sub>m</sub> l'avancement maximal : x<sub>max</sub> = n<sub>iHA</sub>.

Si l'avancement final x<sub>f</sub> = x<sub>max</sub> : la réaction est totale.

Si l'avancement final x<sub>f</sub> < x<sub>max</sub> : la réaction n'est pas totale : on parle de réaction limitée.

Q.18. : En déduire le caractère total ou limité des transformations envisagées.

Q.19. : Comment interpréter le fait qu'une transformation chimique ne soit pas totale ?

#### 5) Taux d'avancement final d'une transformation chimique

C.20. : Le taux d'avancement final  $\tau_f = x_f / x_m$  ; avec  $\tau_f \leq 1$  ( $\tau_f = 1$  pour une transformation totale).

Q.21. : Calculer le taux d'avancement final de chaque transformation chimique étudiée.

Q.22. : Pour les transformations chimiques non totales, quelle est l'influence de la concentration molaire volumique c sur le taux d'avancement final ?

Compléter la phrase suivante connue sous le nom de loi de dilution d'Ostwald : « le taux d'avancement final d'une réaction acidobasique entre un acide et l'eau est d'autant plus \_\_\_\_\_ que l'acide est \_\_\_\_\_ dilué ».

#### 6) Etude de la transformation chimique inverse dans le cas d'une réaction limitée

Y-a-t-il réaction entre les ions acétates CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (aq) et les ions oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ?

E.23. : Placer environ 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration c = 1,0 · 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> dans un bécher de 100 mL. Mesurer son pH<sub>0</sub>.

E.24. : Ajouter une pointe de spatule d'acétate de sodium solide : CH<sub>3</sub>COONa (s) et agiter avec une baguette de verre. Noter la valeur du pH<sub>f</sub>. Qu'observe-t-on ?

Q.25. : Comment interpréter cette évolution ? (on pourra s'aider d'un tableau d'avancement)

Q.26. : Ecrire l'équation de la transformation chimique observée.