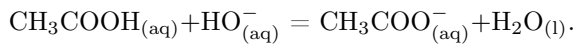


## Correction – TP 11 : Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre

### Questions préliminaires

1 – La réaction de titrage est celle qui décrit l'action des ions hydroxydes  $\text{HO}^-$  (contenus dans la burette) sur l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (contenus dans le bécher) :



Sa constante d'équilibre est  $K^0 = 10^{14-4.8} = 10^{9.2}$ .

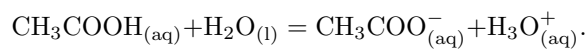
Tableau d'avancement, où  $V$  est le volume de soude versé depuis la burette :

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})} =$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$V = 0$	$c_0V_0$	$\simeq 0$	$\simeq 0$	excès
$V < V_{\text{éq}}$	$c_0V_0 - c_BV$	$\simeq 0$	$c_BV$	excès
$V = V_{\text{éq}}$	0	0	$c_BV_{\text{éq}}$	excès
$V = V_{\text{éq}}$	$\simeq 0$	$c_BV - c_0V_0$	$c_BV_{\text{éq}}$	excès

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques et donc toute l'espèce à titrée est consommée : on a donc  $c_0V_0 - c_BV_{\text{éq}} = 0$ , soit  $c_0V_0 = c_BV_{\text{éq}}$ , soit encore  $V_{\text{éq}} = c_0V_0/c_B$ .

Avec les valeurs prises ici ( $c_0 = c_B = 0.1 \text{ mol/L}$  et  $V_0 = 10 \text{ mL}$ ), on s'attend donc à  $V_{\text{éq}} = 10 \text{ mL}$ .

2 – La constante d'acidité  $K_A$  est par définition la constante d'équilibre de la réaction suivante :



On a donc, à l'équilibre,  $K_A = Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ .

On prend le logarithme de cette expression, et on utilise les définitions  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $\text{pKa} = -\log K_A$ , pour obtenir :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

On utilise ensuite le tableau d'avancement pour donner l'expression des concentrations en fonction du volume versé : (dans le cas où  $V < V_{\text{éq}}$ , sinon il faut regarder une autre ligne du tableau).

On a  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{c_0V_0 - c_BV}{V_{\text{tot}}} = \frac{c_BV_{\text{éq}} - c_BV}{V_{\text{tot}}}$ .

Et  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{c_BV}{V_{\text{tot}}}$ .

Donc finalement :

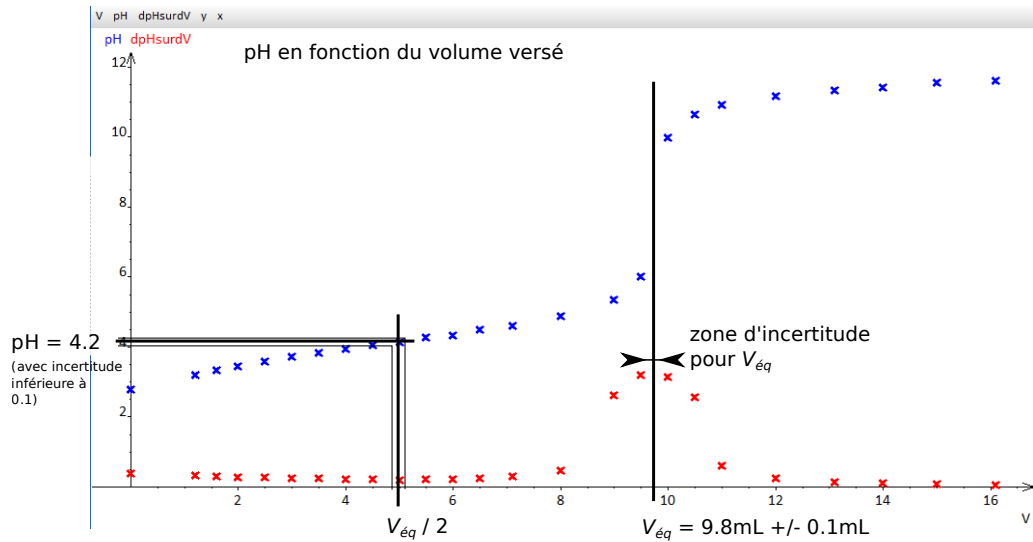
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{c_BV/V_{\text{tot}}}{c_B(V_{\text{éq}} - V)/V_{\text{tot}}}, \quad (1)$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{V}{V_{\text{éq}} - V}. \quad (2)$$

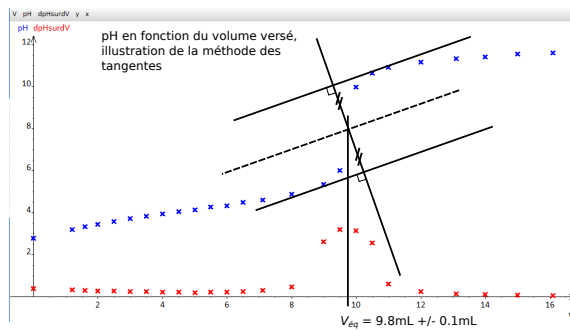
À la demi équivalence (donc pour  $V = V_{\text{éq}}/2$ ) on trouve que le log est nul, et donc on a  $\text{pH} = \text{pKa}$ .

### Interprétation

3 – On obtient la courbe suivante :

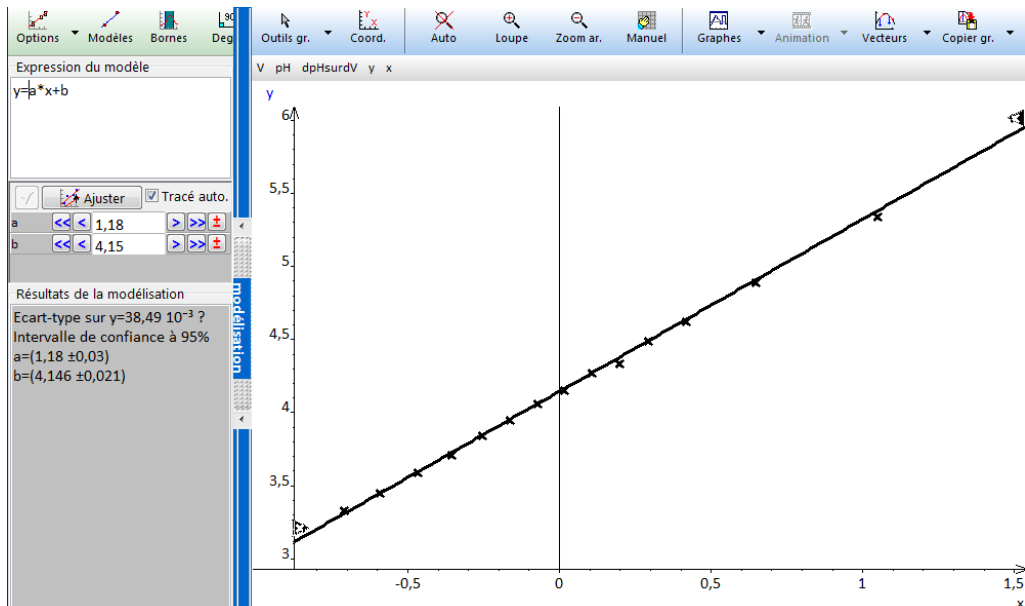


Pour rappel, on peut déterminer le volume équivalent soit en traçant la dérivée de  $pH(V)$  et en repérant son maximum, soit en utilisant la méthode des tangentes comme illustré ci-dessous :



4 – On peut imaginer deux moyens de déduire une valeur de  $pK_a$ .

- On utilise le fait que pour  $V = V_{eq}/2$ , le pH prend la valeur  $pK_a$ .  
Il suffit donc de voir ce que vaut le pH en  $V = V_{eq}/2 = 4.9$  mL.  
On trouve ici  $pK_a = 4.17 \pm 0.05$  (on estime l'incertitude graphiquement, comme une répercussion de l'incertitude que l'on avait sur  $V_{eq}$ ).
- Un deuxième moyen est de poser  $y = pH$ ,  $x = \log \frac{V}{V_{eq} - V}$ , et de tracer  $y$  en fonction de  $x$  sous Régressi.  
La théorie prévoit en effet que  $y = pK_a + x$ . On doit donc obtenir une droite, de pente 1, et d'ordonnée à l'origine  $pK_a$ .  
Le tracé correspondant aux points expérimentaux est tel que ci-dessous :



On constate d'abord que les points forment bien une droite, comme le prévoit la théorie.

On peut donc envisager d'effectuer une régression linéaire. On obtient une ordonnée à l'origine  $b = 4.15 \pm 0.02$ , ce qui signifie que cette mesure donne  $\text{pKa} = 4.15 \pm 0.02$ .

On peut d'abord dire que les deux méthodes d'exploitation des données expérimentales donnent des valeurs compatibles du pKa.

En revanche, ces deux valeurs expérimentales ne sont pas compatibles avec la valeur théorique de 4.8 (la valeur 4.8 n'est pas comprise dans les intervalles d'incertitude).

Il y a cependant une source d'incertitude dont on n'a pas parlé, et qui domine en fait largement les autres dans le cas présent : le fait que les solutions tampon utilisées ne sont pas de très bonne qualité. On se rend en effet compte que si on mesure avec le même pH-mètre les pH de toutes les fioles à pH 4, on a des résultats compris entre 3.8 et 4.2. On peut donc dire qu'on a étalonné le pH-mètre à  $\pm 0.2$  près, et donc que les indications du pH-mètre sont entachées de cette incertitude.

On a donc en fait mesuré  $\boxed{\text{pKa} = 4.2 \pm 0.2}$ .

La valeur théorique n'est cependant toujours pas dans l'intervalle d'incertitude. On peut soupçonner une erreur systématique sur les solutions tampons, ou sur autre chose, que l'on n'a pas réussi à identifier.