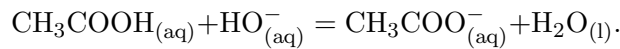


Correction – TP 21 : Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre

Étude théorique préliminaire

- 1 – La réaction de titrage est celle qui décrit l'action des ions hydroxydes HO^- (contenus dans la burette) sur l'acide éthanoïque CH_3COOH (contenus dans le bécher) :



Sa constante d'équilibre est $K^\circ = 10^{14-4,8} = 10^{9,2}$: elle peut être considérée quasi-totale.

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

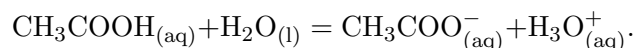
	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})} =$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$V = 0$	c_0V_0	$\simeq 0$	$\simeq 0$	excès
$V < V_{\text{éq}}$	$c_0V_0 - c_BV$	$\simeq 0$	c_BV	excès
$V = V_{\text{éq}}$	0	0	$c_BV_{\text{éq}}$	excès
$V >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

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques et donc toute l'espèce à titrer est consommée : on a donc $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_0V_0 - c_BV_{\text{éq}} = 0$, soit $c_0V_0 = c_BV_{\text{éq}}$, soit encore

$$V_{\text{éq}} = \frac{c_0V_0}{c_B}. \quad (1)$$

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).

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

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

Donc finalement :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{c_BV/V_{\text{tot}}}{c_B(V_{\text{éq}} - V)/V_{\text{tot}}}, \quad (2)$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{V}{V_{\text{éq}} - V}. \quad (3)$$

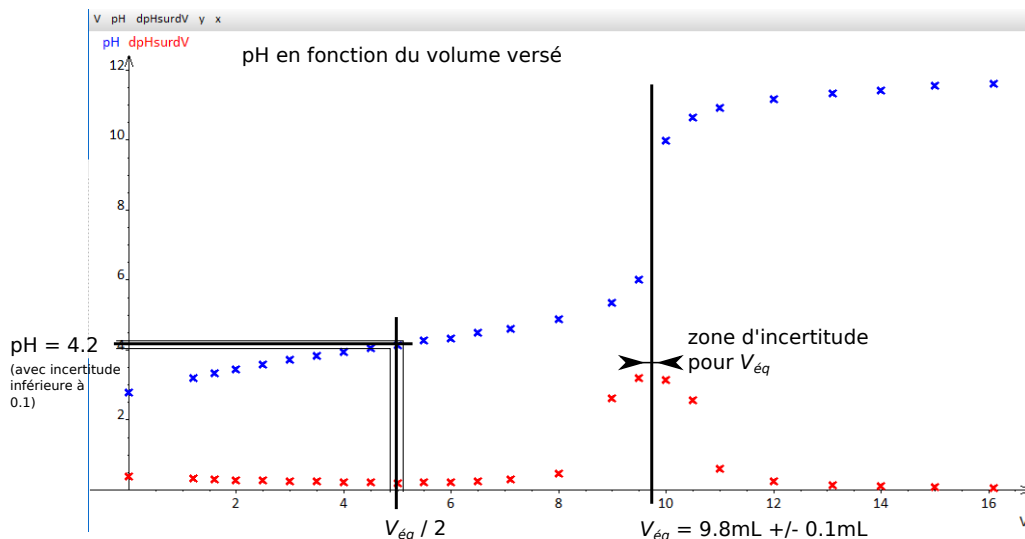
À la demi équivalence (donc pour $V = V_{\text{éq}}/2$) on trouve que le log est nul, et donc on a $\text{pH} = \text{pKa}$.

Réalisation de l'expérience

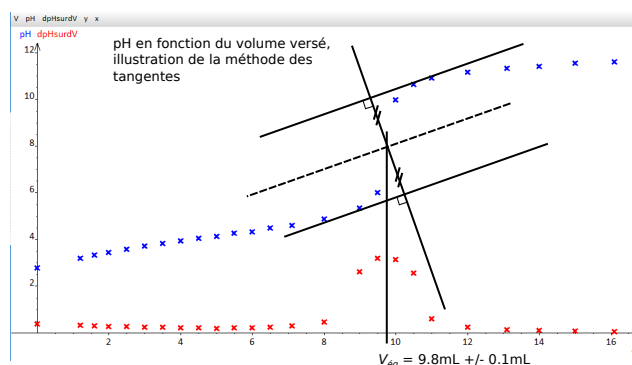
3 – Expérience...

Interprétation

4 – On obtient la courbe suivante (exemple obtenu en 2017) :



On peut déterminer le volume équivalent soit en traçant la dérivée de $\text{pH}(V)$ et en repérant son maximum, soit en utilisant la méthode des tangentes comme illustré ci-dessous (méthode moins générale car non tout le temps valide) :



On donne les résultats 2018 de la classe dans le tableau plus loin.

L'incertitude élargie sur la détermination graphique de $V_{\text{éq}}$ est de l'ordre de 0,1 mL.

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

- On utilise le fait que pour $V = V_{\text{éq}}/2$, le pH prend la valeur pK_a .

Il suffit donc de voir ce que vaut le pH en $V = V_{\text{éq}}/2 = 4,9 \text{ mL}$.

On trouve ici $\text{pK}_a = 4,17 \pm 0,05$ (on estime l'incertitude graphiquement, comme une répercussion de l'incertitude que l'on avait sur $V_{\text{éq}}$).

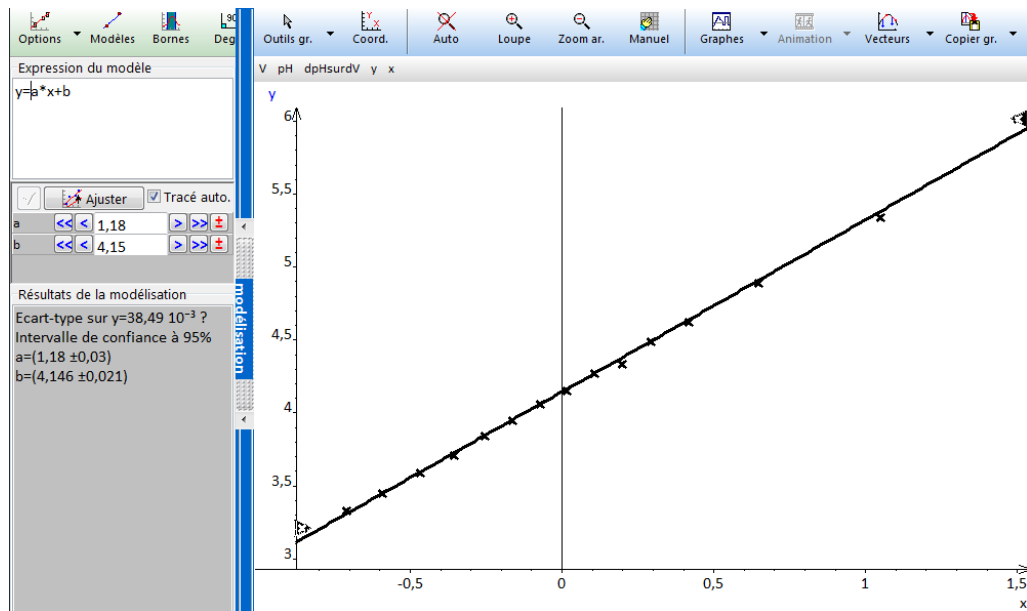
Cette incertitude est inférieure à celle donnée pour le pH-mètre étalonné avec les solutions tampons¹, qui est de $\pm 0,2 \text{ u.pH}$. On retiendra donc une incertitude globale de $\pm 0,2$ sur cette valeur.

- Un deuxième moyen est de poser $y = \text{pH}$, $x = \log \frac{V}{V_{\text{éq}} - V}$, et de tracer y en fonction de x sous Régressi.

La théorie prévoit en effet que $y = \text{pK}_a + x$. 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 :

1. 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 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 $pK_a = 4,15 \pm 0,02$.

Comme précédemment, l'incertitude dominante provient des solutions tampons et porte l'incertitude globale à $\pm 0,2$ u.pH.

Commentaires :

Résultats de la classe en 2018 :

$V_{\text{éq}}$ (mL)	pH à $V_{\text{éq}}/2$	a_{exp}	b_{exp}	
$10,2 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,2$	ok
$10,1 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,2$	ok
$10,5 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,2$	pas ok
$10,5 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,2$	ok
$10,4 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,2$	ok
$12,1 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,2$	pas ok

a_{exp} et b_{exp} sont issus d'une régression linéaire $y = a_{\text{exp}}x + b_{\text{exp}}$. L'incertitude sur a_{exp} est donnée par Régressi lorsqu'on entre une incertitude de 0,2 sur les mesures de pH. L'incertitude sur b_{exp} est prise à 0,2, car un offset du pH-mètre translaterait toute la courbe vers le haut, et donc la valeur de b_{exp} d'autant.

On peut d'abord dire que les deux méthodes d'exploitation des données expérimentales (le pH à la demi-équivalence, ou la valeur de b_{exp}) donnent des valeurs compatibles du pK_a .

La pente attendue de 1 dans la méthode deux est obtenue dans tous les cas sauf un. Et les valeurs expérimentales de pK_a ainsi obtenues sont globalement compatibles avec la valeur tabulée de 4,8.

(On remarque que l'exemple des figures, datant de 2017, ne donne pas les bonnes valeurs. On a donc un bien meilleur accord en 2018!)

Détermination du pH initial

On a la relation $\text{pH} = \text{pKa}$ à la demi-équivalence seulement si le pH initial de la solution (avant tout versement, donc pour $V = 0$) est inférieur à la valeur du pKa. En effet, si ce pH initial est au-dessus de 4,8, il ne redescendra pas à 4,8 plus tard !

6 – Cf question suivante.

7 – Déterminons donc théoriquement le pH initial. La solution est de l'acide éthanique (CH_3COOH) dans de l'eau, préparé initialement pour avoir une concentration c_0 . Mais l'acide éthanique dans l'eau est nécessairement en équilibre avec sa base conjuguée : l'équilibre suivant est réalisé, qu'il faut étudier :

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} =$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
EI	c_0	excès	0	ε
EF	$c_0 - h$	excès	h	$\varepsilon + h$

On a noté l'avancement en concentration par la lettre h .

On a inscrit ε dans la case pour H_3O^+ , car il y a initialement dans l'eau une concentration $\varepsilon = 10^{-\text{pH}}$ mol/L en ions H_3O^+ , soit donc 10^{-7} mol/L si l'eau est de pH neutre. On se place dans l'hypothèse où cette concentration est négligeable devant h . Si ce n'est pas le cas, il faut également prendre en compte la réaction d'autoprotolyse de l'eau dans l'étude de l'équilibre, et notre raisonnement ne tient plus. Nous verrons qu'on aura bien $h \gg \varepsilon = 10^{-7}$ mol/L si c_0 est assez grand.

Reprenons donc en posant $\varepsilon = 0$. À l'équilibre on a

$$K_A = \frac{h^2}{c_0 - h}. \quad (4)$$

On peut résoudre cette équation pour obtenir h , puis le pH : $\text{pH} = -\log(h) = \text{pKa} - \log \frac{\sqrt{1 + hc_0/K_A} - 1}{2}$. Mais ceci n'est pas très parlant.

Faisons l'hypothèse que cette réaction est peu quantitative (il s'agit après tout d'une solution d'acide éthanique essentiellement !). On suppose donc $h \ll c_0$. Alors K_A a une expression plus simple, et on obtient simplement $K_A = \frac{h^2}{c_0}$, soit donc un pH initial donné par :

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log c_0)}. \quad (5)$$

Exemples :

c_0 (mol/L)	pH initial de la solution	h (mol/L)
1×10^{-1}	2,90	1.3×10^{-3}
5×10^{-2}	3,05	8.9×10^{-4}
1×10^{-2}	3,40	4.0×10^{-4}
5×10^{-3}	3,55	2.8×10^{-4}
1×10^{-3}	3,90	1.3×10^{-4}

On a bien, pour chacun de ces exemples, vérifications des deux hypothèses effectuées : $c_0 \gg h \gg 10^{-7}$ mol/L.

En conclusion, on retiendra une concentration initiale dans le bécher au minimum de $c_0 = 1 \times 10^{-2}$ mol/L. Ceci permet d'avoir un pH initial de 3,4 ou moins, suffisamment en dessous de $\text{pKa} = 4,8$. Si on souhaite titrer avec de la soude à 0,1 mol/L et un volume équivalent de 10 mL, ceci implique $n_0 = 1$ mmol d'acide éthanique. Si la concentration de la solution d'acide est de 0,1 mol/L, il faut donc en prélever 10 mL. Il faut ensuite diluer le moins possible, juste suffisamment pour que les électrodes du pH-mètre trempent : en

pratique dans un bécher étroit de 50 mL, compléter jusqu'à environ 40 mL est suffisant. Cette dilution quatre fois amène à une concentration de départ dans le bécher $c_0 = 0,1/4 = 2,5 \times 10^{-2}$ mol/L et à un pH de départ autour de 3.

Remarque : tout ceci n'est pas très important si l'objectif est uniquement de faire un titrage pour déterminer la concentration en CH_3COOH apporté. On a en effet, si on la note c_0 , dans la solution : $c_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$. Si la réaction de l'acide avec l'eau est peu avancée, alors en effet $c_0 \approx [\text{CH}_3\text{COOH}^+]$. Mais même si ce n'est pas le cas, le titrage avec HO^- se déroule ainsi : HO^- réagit d'abord avec les H_3O^+ , et une fois qu'ils sont consommés, réagit avec les CH_3COOH restants. Quand il n'y en a plus il y a un saut de pH, qui correspond bien à la consommation d'une concentration initiale c_0 .

Autres calculs

8 – On peut aussi établir l'expression du pH pour $V > V_{\text{éq}}$.

On ne peut plus utiliser la relation de Henderson, car $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0$ (ou alors il faut exprimer ce dernier plus précisément). On utilise plutôt le fait que $[\text{HO}^-] = c_B V - c_0 V_0$.

$$\text{Alors : } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \text{pKe} - \log \frac{c_B V - c_0 V_0}{V_{\text{tot}}}.$$

$$\text{Soit aussi : } \text{pH} = \text{pKe} - \log \frac{c_B(V - V_{\text{éq}})}{V_{\text{initial}} + V}.$$

9 – Cette expression n'est plus valable pour $V = V_{\text{éq}}$ (ni d'ailleurs celle obtenue pour $V < V_{\text{éq}}$).

Si on souhaite obtenir la valeur du pH à l'équivalence, il faut écrire que pour ce volume versé, CH_3COOH et HO^- ont été introduits en proportions stœchiométriques. On fait comme s'ils étaient introduits ainsi d'un seul coup.

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})} =$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
EI	$c_0 V_0 / V_{\text{tot}}$	$c_0 V_0 / V_{\text{tot}}$	0	excès
EF	ϵ	ϵ	$c_0 V_0 / V_{\text{tot}}$	excès

Et donc $\frac{K_A}{K_e} = \frac{c_0 V_0 / V_{\text{tot}}}{\epsilon^2}$. On isole alors ϵ , puis on en déduit $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / \epsilon$ et enfin le pH.

$$\text{On obtient } \text{pH} = \frac{1}{2} \log \frac{c_0 V_0}{V_{\text{tot}}} + \frac{1}{2} \text{pKe} + \frac{1}{2} \text{pKa}.$$

Si on prend un volume total dans le bécher à l'équivalence $V_{\text{tot}} = V_{\text{initial}} + V_{\text{éq}} \approx 50$ mL, on obtient $\text{pH} = 8,55$.