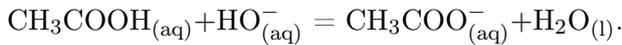


## Correction – TP 9 : Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre

### Étude théorique préliminaire

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  $K^0 = 10^{14-4.8} = 10^{9.2}$  : elle peut être considérée quasi-totale.

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

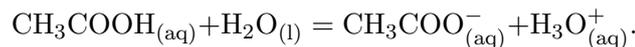
	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})} =$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$V = 0$	$c_0V_0$	$\simeq 0$	$\simeq 0$	excès
$V < V_{\text{éq}}$	$c_0V_0 - c_BV$	$\simeq 0$	$c_BV$	excès
$V = V_{\text{éq}}$	0	0	$c_BV_{\text{éq}}$	excès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

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

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 :

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

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

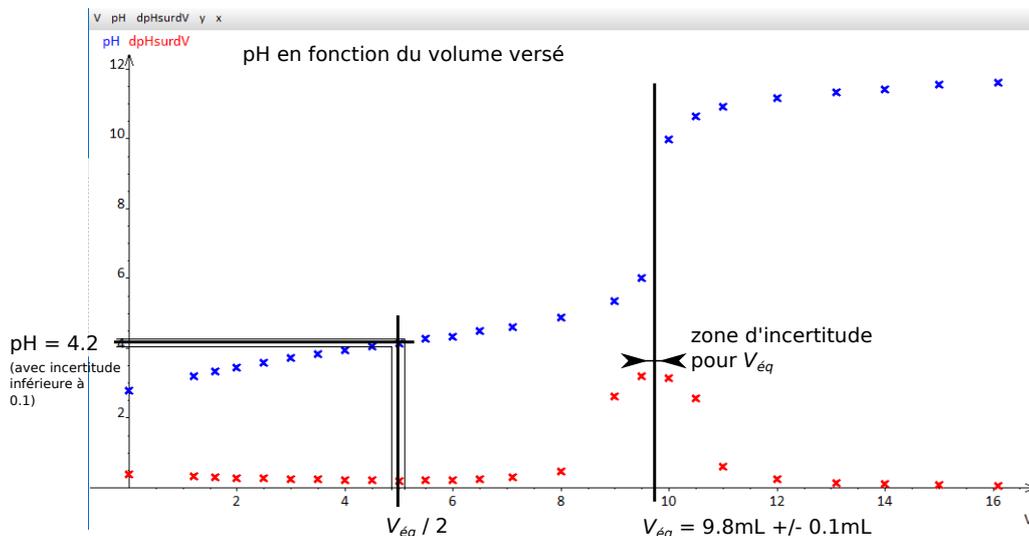
À la demi équivalence (donc pour  $V = V_{\text{éq}}/2$ ) on trouve que le log est nul, et donc on a  $\boxed{\text{pH} = \text{pKa}}$ .

## Réalisation de l'expérience

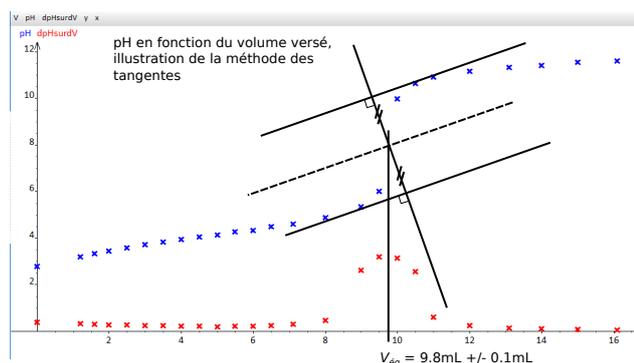
### 3 – Expérience...

## 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  $\text{pK}_a$ .

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

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  $V_{\text{éq}}$ ).

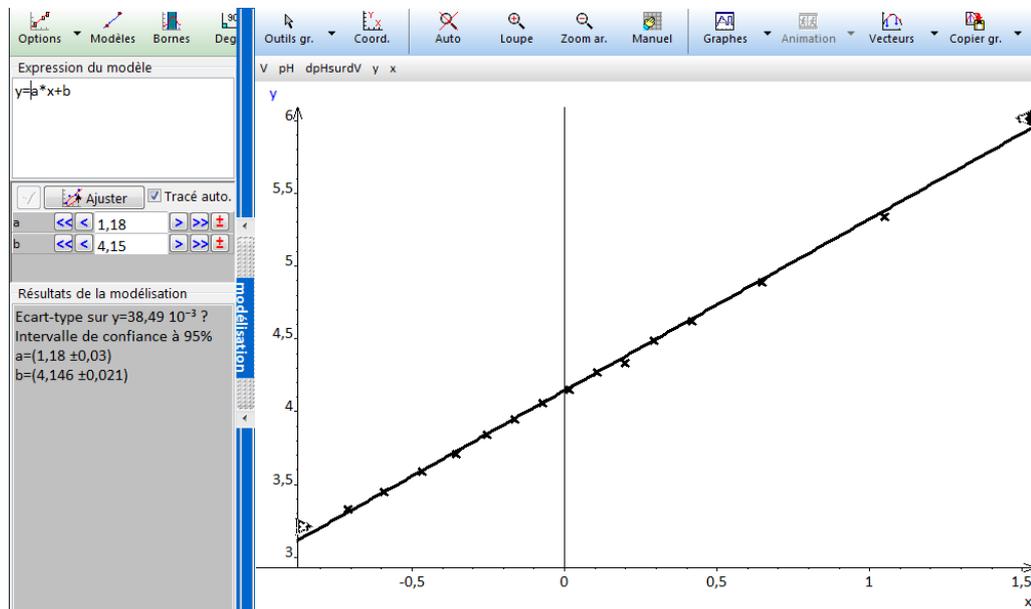
Cette incertitude est inférieure à celle donnée pour le pH-mètre étalonné avec les solutions tampons<sup>1</sup>, qui est de  $\pm 0.2 \text{ u.pH}$ . On retiendra donc une incertitude globale de  $\pm 0.2$  sur cette valeur.

- 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  $\text{pK}_a$ .

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 $V_{\text{éq}}/2$	$a_{\text{exp}}$	$b_{\text{exp}}$	
$10.2 \pm 0.1$	$4.6 \pm 0.2$	$1.1 \pm 0.1$	$4.6 \pm 0.2$	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

$a_{\text{exp}}$  et  $b_{\text{exp}}$  sont issus d'une régression linéaire  $y = a_{\text{exp}}x + b_{\text{exp}}$ . L'incertitude sur  $a_{\text{exp}}$  est donnée par Régressi lorsqu'on entre une incertitude de 0.2 sur les mesures de pH. L'incertitude sur  $b_{\text{exp}}$  est prise à 0.2, car un offset du pH-mètre translaterait toute la courbe vers le haut, et donc la valeur de  $b_{\text{exp}}$  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  $b_{\text{exp}}$ ) 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 valeur 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.)

## Remarques hors programme sur la concentration initiale et le pH initial de la solution

On a la relation  $\text{pH} = \text{pKa}$  à la demi-équivalence seulement si le pH initial de la solution (avant tout versement, donc en  $V = 0$ ) 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.

Déterminons donc théoriquement ce pH initial. La solution est de l'acide éthanique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 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	$\epsilon$
EF	$c_0 - h$	excès	$h$	$\epsilon + h$

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

On a inscrit  $\epsilon$  dans la case pour  $\text{H}_3\text{O}^+$ , car il y a initialement dans l'eau une concentration  $\epsilon = 10^{-\text{pH}}$  mol/L en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 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  $h \gg \epsilon = 10^{-7}$  mol/L si  $C_0$  est assez grand.

Reprenons donc en posant  $\epsilon = 0$ . 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  $Q_r$  a une expression plus simple, et on obtient simplement  $K_A = \frac{h^2}{C_0}$ , soit donc

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log C_0)}. \quad (5)$$

Exemples :

$C_0$ (mol/L)	pH initial de la solution	$h$ (mol/L)
$1 \times 10^{-1}$	2.90	$1.3 \times 10^{-3}$
$5 \times 10^{-2}$	3.05	$8.9 \times 10^{-4}$
$1 \times 10^{-2}$	3.40	$4.0 \times 10^{-4}$
$5 \times 10^{-3}$	3.55	$2.8 \times 10^{-4}$
$1 \times 10^{-3}$	3.90	$1.3 \times 10^{-4}$

On a bien, pour chacun de ces exemples, vérifications des deux hypothèses effectuées :  $C_0 \gg h \gg 10^{-7}$  mol/L. (On a même  $h \gg 10^{-4.5}$  mol/L, ce qui valide aussi l'hypothèse dans le cas de l'eau distillée du laboratoire qui est un peu acide (pH autour de 4.5).)

**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, 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.