

**Objectif :**

- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité

**1. PRINCIPE**

- Le pKa d'un couple acide-base est une grandeur importante, qui peut être déterminée à partir de mélanges des deux espèces conjuguées.

- Pour un couple acide-base AH/A<sup>-</sup>, le pH est lié au pKa du couple par la relation

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f}$$

Dans ce TP, A<sup>-</sup> = CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> et AH = CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H

-Ainsi, le pKa d'un couple peut être déterminé graphiquement, en mesurant le pH de différentes solutions obtenues par des mélanges de volumes variables de l'acide et de sa base conjuguée.

- On considère, lors de cette activité, qu'il n'y a pas de réaction entre les espèces conjuguées AH et A<sup>-</sup> mises en présence.

**3. MATÉRIEL A DISPOSITION**

- Solutions aqueuses d'acide éthanóique et d'ions éthanóate de concentration C = 0,10 mol.L<sup>-1</sup>
- pH-mètre étalonné
- agitateur magnétique
- 2 burettes graduées de 25 mL .

**4. PROTOCOLE EXPERIMENTAL**

- Dans une burette, verser la solution d'acide éthanóique et ajuster le zéro.
- Faire de même avec la solution d'ions éthanóate.
- Dans un bécher, introduire à l'aide des burettes graduées un volume de V<sub>AH</sub> = 25 mL de la solution d'acide éthanóique, puis un volume V<sub>A<sup>-</sup></sub> = 5,0 mL de la solution d'ions éthanóate.
- Homogénéiser la solution à l'aide de l'agitateur magnétique, puis mesurer le pH (Fig. 1).
- On souhaite recommencer pour les différentes valeurs indiquées ci-dessous.

V <sub>AH</sub> (mL)	25,0	25,0	25,0	25,0	20,0	10,0	5,0
V <sub>A<sup>-</sup></sub> (mL)	5,0	10,0	20,0	25,0	25,0	25,0	25,0
pH mesuré							

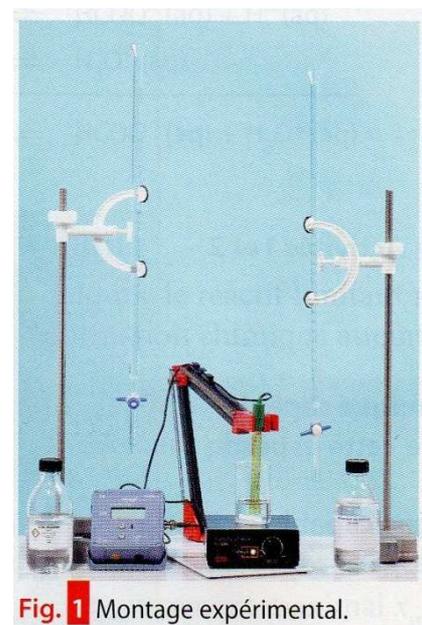


Fig. 1 Montage expérimental.

1) Doit-on refaire intégralement les mélanges pour chaque nouvelle colonne du tableau, ou bien est-il possible à partir du mélange précédent et de réaliser un ajout judicieux d'une des solutions ?

Rédiger un protocole ou vous justifiez votre choix

**Appeler le professeur pour vérification**

2) Effectuer les manipulations, puis compléter le tableau .

## 5. EXPLOITATION

On mélange un volume  $V_{AH}$  d'un acide AH de concentration C et un volume  $V_{A^-}$  de sa base conjuguée  $A^-$  de même concentration.

1)

a) Exprimer littéralement le nombre de moles d'acide AH :  $n(AH)$  présent dans un volume  $V_{AH}$

b) Exprimer littéralement le volume total  $V_{tot}$  du mélange ?

c) Exprimer littéralement la concentration en acide  $[AH]$  dans le mélange en fonction de C,  $V_{AH}$  et  $V_{A^-}$  en considérant qu'aucune réaction ne se produit c'est-à-dire qu'on fait une simple dilution.

2) Calculer littéralement la concentration en base conjuguée  $[A^-]$  dans le mélange, en considérant qu'aucune réaction ne se produit c'est-à-dire qu'on fait une simple dilution.

3) Démontrer alors l'égalité :  $\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{V_{A^-}}{V_{AH}}$

4) Calculer les valeurs des rapports  $\frac{V_{A^-}}{V_{AH}}$  et  $\log\left(\frac{V_{A^-}}{V_{AH}}\right)$  pour chaque colonne du tableau précédent ;

$V_{AH}$ (mL)	25,0	25,0	25,0	25,0	20,0	10,0	5,0
$V_{A^-}$ (mL)	5,0	10,0	20,0	25,0	25,0	25,0	25,0
pH mesuré							
$\frac{V_{A^-}}{V_{AH}}$							
$\log\left(\frac{V_{A^-}}{V_{AH}}\right)$							

5) Tracer sur une feuille de papier millimétrée, la courbe du pH en fonction de  $\log\left(\frac{V_{A^-}}{V_{AH}}\right)$  (ou de  $\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$ ).

**Appeler le professeur pour vérification**

### Aide à la réalisation de la courbe

- En math les équations de courbe se mettent sous la forme  $y = f(x)$ , avec  $y$  ordonnée et  $x$  en abscisse.

Comparer  $y = f(x)$  et  $\text{pH} = f\left(\log\left(\frac{V_{A^-}}{V_{AH}}\right)\right)$  pour trouver ce qu'il faut mettre en abscisse et en ordonnée

6) Quelle est la nature de la courbe obtenue ?

7) Son équation est de la forme  $y = a.x + b$

a) Remplacer  $y$  et  $x$  par la notation du TP

b) Calculer  $a$  et  $b$ . Détailler votre méthode

8) A l'aide de la formule donnée au début de l'activité, indiquer pour quelle valeur de  $\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$  on a

$$\text{pH} = \text{pK}_A .$$

9) Déterminer graphiquement la valeur du  $\text{pK}_A$  du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

10) A quoi correspond la valeur du  $\text{pK}_A$  dans l'équation de la courbe modélisée ?

11) Relever la valeur des  $\text{pK}_A$  obtenues par les différents groupes de votre classe de TP

12) Déterminer la moyenne des valeurs de  $\text{pK}_A$  obtenues par les différents groupes de votre classe de TP.

13) Évaluer l'incertitude de répétabilité (cf fiche) pour un niveau de confiance de 95 %

**14)** Le  $pK_A$  est une constante essentielle pour un couple acide- base.

a) Lorsque le pH est inférieur au  $pK_A$  du couple, quelle forme (acide ou basique) du couple a la concentration la plus élevée ?

b) Le tableau suivant correspond aux résultats obtenus si l'on remplace les solutions aqueuses d'acide éthanoïque et d'ions éthanoate par des solutions aqueuses d'ions ammonium  $NH_4^+_{(aq)}$  et d'ammoniac  $NH_{3(aq)}$  de même concentration.

En déduire la valeur du  $pK_A$  du couple  $NH_4^+_{(aq)}/NH_{3(aq)}$

$V_{AH}$ (mL)	25,0	25,0	25,0	25,0	20,0	10,0	5,0
$V_{A^-}$ (mL)	5,0	10,0	20,0	25,0	25,0	25,0	25,0
pH mesuré	8,5	8,8	9,1	9,2	9,3	9,5	9,9