

## Détermination expérimentale du pKa d'un couple acide base

### CONTEXTE DU SUJET

Deux acides forts de même concentration ont le même pH contrairement à deux acides faibles de même concentration. Mais les acides faibles se comportent-ils tous de la même manière ?

Qu'est-ce que j'en sais moi .... Il m'énerve avec ses questions celui-là ...



Bien sûr que non ! Heu , je crois que les acides faibles sont plus ou moins faibles .... Je crois qu'ils peuvent être classés en fonction de leur pKa, tu sais le truc dont a parlé la prof hier !

### TRAVAIL A EFFECTUER

Lire les documents ci-dessous et proposer un protocole permettant de déterminer une valeur précise du pKa du couple acide/base  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$  (acide éthanoïque / ion éthanoate).

Vous disposez du matériel de chimie disponible sur votre paillasse (• Solutions aqueuses d'acide éthanoïque et d'ions éthanoate de concentration  $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  • pH-mètre • agitateur magnétique • 2 burettes) ainsi que d'un tableur grapheur.

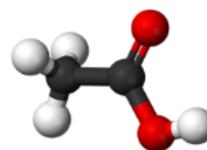
A vous de jouer ! Appelez le professeur lorsque vous pensez avoir trouvé !

### QUELQUES DOCUMENTS

#### Document 1 : Composition du vinaigre

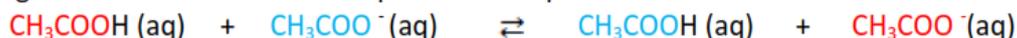
Bien connu pour ses qualités gustatives, le vinaigre est aussi utilisé aujourd'hui comme produit ménager pour ses propriétés désinfectantes et détartrantes. Il est fabriqué par oxydation naturelle de l'éthanol présent dans le vin ou le cidre. Son pH est compris entre 2,0 et 3,0 et il contient majoritairement de l'acide éthanoïque de formule  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

L'acide éthanoïque, notée AH, (voir molécule ci-contre) est un acide faible. Sa base conjuguée, notée  $\text{A}^-$  est l'ion éthanoate, de formule  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .



#### Document 2 : Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

En l'absence d'autres acides ou bases, le mélange d'une quantité  $n_1(\text{AH})$  d'un acide faible et d'une quantité  $n_1(\text{A}^-)$  de sa base conjuguée dans l'eau conduit à l'équilibre chimique suivant :



Ainsi, les concentrations des deux espèces ne varient pas et restent égales aux concentrations initiales dans le

$$\text{mélange} \quad [\text{AH}]_{\text{eq}} = \frac{n_1(\text{AH})}{V_{\text{mélange}}} \quad [\text{A}^-]_{\text{eq}} = \frac{n_1(\text{A}^-)}{V_{\text{mélange}}}$$

### Document 3 : Constante d'acidité $K_a$ d'un couple Acide (AH)/ Base ( $A^-$ )

La valeur du rapport  $\frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$  est constante à une température donnée et porte le nom de constante d'acidité, noté  $K_a$ .

Le  $pK_a$  est défini par  $pK_a = -\log (K_a)$ . La relation qui lie le pH et le  $pK_a$  du couple HA/ $A^-$  est alors :

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right)$$

Le  $pK_a$  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.

## REALISER

### Pour le mélange 1

- Dans une burette, verser la solution d'acide éthanóique et ajuster le zéro. Faire de même dans la deuxième burette avec la solution d'ions éthanóate.
- Dans un bécher, introduire à l'aide des burettes graduées un volume  $V_{AH} = 25,0$  mL de la solution d'acide éthanóique, puis un volume  $V_{A^-} = 5,0$  mL de la solution d'ions éthanóate.
- Homogénéiser la solution à l'aide d'un agitateur magnétique puis mesurer le pH.

On souhaite recommencer pour les différentes valeurs ci-dessous :

Mélange	1	2	3	4	5	6	7
$V_{AH}$ (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							

- Effectuer les manipulations et compléter le tableau.

Faire vérifier les résultats



## ANALYSER

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. Exprimer littéralement la concentration en acide  $[AH]_{eq}$  dans le mélange, en considérant qu'aucune réaction ne se produit.
2. Exprimer littéralement la concentration en base conjuguée  $[A^-]_{eq}$  dans le mélange, en considérant qu'aucune réaction ne se produit.
3. Démontrer alors l'égalité :  $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = \frac{V_{A^-}}{V_{AH}}$

Utiliser un tableur pour :

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.

5. Tracer la courbe pH en fonction de  $\log\left(\frac{V_{A^-}}{V_{AH}}\right)$  (ou de  $\log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$ ).

Faire vérifier la courbe




6. Quelle est la nature de la courbe obtenue ? Modéliser cette courbe et déterminer son équation.

7. A l'aide de la formule donnée au début de l'activité, indiquer pour quelle valeur de  $\log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$  on a  $\text{pH} = \text{pKa}$ .

8. Déterminer graphiquement la valeur du pKa du couple acide éthanoïque / ion éthanoate et en déduire la valeur de  $K_A$ .  $\text{pKa}_{\text{exp}} = \dots\dots\dots$   $K_A = \dots\dots\dots$




9. Compléter le tableau ci-dessous, écrire le résultat de la mesure du pKa avec son incertitude. Puis calculer le facteur Q et commenter sachant que la valeur attendue est de 4,8 à 25°C

N° groupe								
Valeur de pKa								

$\overline{pKa} =$

$\sigma =$

$U(\text{pKa}) =$

$\text{pKa} = ( \quad \pm \quad )$

Q =

## VALIDER

Le pKa est une constante essentielle pour un couple acide-base.

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  $\text{NH}_4^+$  et d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de même concentration.

$V_{AH}(\text{mL})$	25,0	25,0	25,0	25,0	20,0	10,0	5,0
$V_{A^-}(\text{mL})$	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

10. En déduire la valeur du pKa du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .  $\text{pKa} = \dots\dots\dots$

11. De l'ion ammonium ou de l'acide éthanoïque, lequel réagit le plus avec l'eau ? Justifier en faisant le lien entre le pKa et la définition du  $K_A$ .

12. Pouvez-vous maintenant clarifier les propos des élèves du début de l'activité ?



## POUR ALLER PLUS LOIN

On souhaite titrer un vinaigre blanc à 8° pour déterminer sa concentration en acide éthanoïque en utilisant un indicateur coloré de pH. On cherche le bon indicateur coloré à choisir.

### Document 1 : Rappel

Un indicateur coloré est une solution contenant un couple acide-base noté  $\text{IndH} / \text{Ind}^-$  dont l'acide et la base conjuguée ont des teintes différentes.

Sa zone de virage correspond à l'intervalle de pH dans lequel il passe d'une teinte à l'autre. Il peut être utilisé pour déterminer l'équivalence d'un titrage acide-base si le pH à l'équivalence est compris dans sa zone de virage.

#### DÉFINITIONS

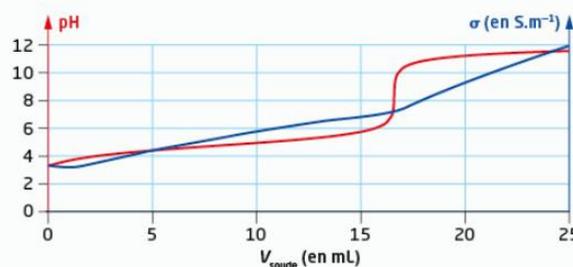
■ La proportion à l'équilibre en quantité d'acide est le rapport sans unité  $r_{\text{Acide}} = \frac{n_{\text{Acide},f}}{n_{\text{Acide},f} + n_{\text{Base},f}}$ .

■ La proportion à l'équilibre en quantité de base est le rapport sans unité  $r_{\text{Base}} = \frac{n_{\text{Base},f}}{n_{\text{Acide},f} + n_{\text{Base},f}}$ .

■ Le **diagramme de distribution** du couple *Acide / Base* est la représentation graphique qui superpose les courbes représentatives des fonctions  $r_{\text{Acide}}$  et  $r_{\text{Base}}$  en fonction du pH.

### Document 2 : Simulation du titrage

Les courbes de titrage pH-métrique et conductimétrique d'un échantillon de volume  $V = 25,0 \text{ mL}$  d'une solution diluée d'un facteur cent de vinaigre blanc à 8°, par une solution de soude à la concentration en quantité d'ion hydroxyde  $c = 20,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  sont fournies ci-dessous.



### Document 3 : Quelques indicateurs colorés couramment utilisés

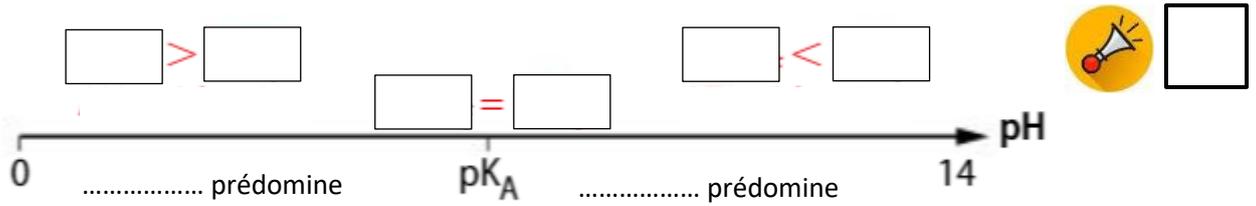
Indicateur coloré	Couleur d'une solution de l'espèce acide	Couleur d'une solution de l'espèce basique	$\text{p}K_a$
Hélianthine	Rouge	Jaune	3,4
Vert de bromocrésol	Jaune	Bleu	4,8
Rouge de phénol	Jaune	Rouge	8,0
Jaune d'alizarine	Jaune	Rouge	11,0

13. Démontrer la relation suivante à partir de la formule reliant le pH au  $\text{p}K_a$

$$r_{\text{Acide}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} \text{ et } r_{\text{Base}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}}$$

14. Modifier le fichier python fourni, pour tracer le digramme de distribution de l'hélianthine.

15. En vous aidant de ce diagramme, compléter le schéma ci-dessous appelé diagramme de prédominance.



16. Déterminer la zone de virage de l'hélianthine qui correspond à un pourcentage de base entre 20% et 90% et en déduire s'il peut être utilisé pour notre titrage. Justifier.

17. Modifier le fichier python pour tracer le diagramme de distribution des autres indicateurs colorés et indiquer celui qui sera adéquat pour le titrage.

