

TP16 : Détermination expérimentale de la constante d'acidité d'un couple acide /base**1. Situation déclenchante :**

Sur une échelle de pKa (voir document 2), deux taches ont effacé malencontreusement les formules correspondant à deux acides faibles : l'**acide éthanoïque** et l'**acide méthanoïque**. Vous disposez de solutions de ces deux acides de concentration

$C_A = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Vous disposez également de solutions de leurs bases conjuguées : l'**éthanoate de sodium** et le **méthanoate de sodium** de concentration identique $C_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. A l'aide des documents, vous devez réaliser des expériences pour vous permettre de retrouver les noms masqués. On remarque que seules les valeurs $pK_A = 3,8$ et $pK_A = 4,8$ sont encore lisibles.

Document 1

• Un système chimique atteint un **état d'équilibre** lorsque, dans l'état final, les réactifs et les produits sont simultanément présents.
L'équation de la réaction s'écrit alors avec une **double flèche** \rightleftharpoons qui traduit le fait que deux réactions, inverses l'une de l'autre, peuvent se produire simultanément dans le système.

• Soit un couple HA / A dont l'acide réagit avec l'eau selon : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$.

La constante d'acidité K_A du couple est la valeur numérique du quotient $K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$

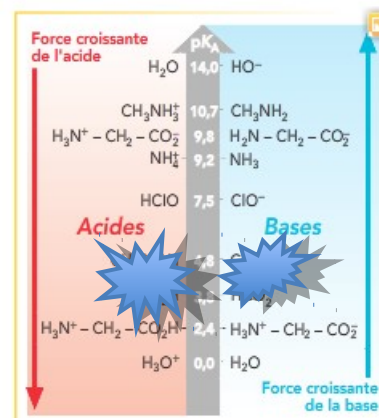
Par définition, $pK_A = -\log K_A$ soit $K_A = 10^{-pK_A}$ (K_A sans unité et les concentrations en mol.L^{-1})

On peut en déduire que $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$ (la démonstration sera faite en cours).

Document 2 : Echelle des pKa dans l'eau

Le pK_A caractérise l'aptitude d'un acide à céder un proton ou celle d'une base à l'accepter.

Les valeurs extrêmes de l'échelle des pK_A sont celles des couples de l'eau. En solution aqueuse, l'acide le plus fort est l'ion oxonium et la base la plus forte est l'ion hydroxyde.

**2. Questions préalables**

- Écrire les équations de réaction de chaque acide avec l'eau.
- Exprimer le K_A et le pK_A de chaque couple acide/base.
- Comparer le pK_A du couple de l'acide hypochloreux HClO et celui du couple de l'ion ammonium NH_4^+ .
- Comparer leurs constantes d'acidité et leurs forces.
- Comparer le pH de deux solutions de ces 2 acides de même concentration.
- Avant toute mesure de pH, quelle opération est-il nécessaire d'effectuer ?

3. Résolution du problème par une méthode simple

- Proposer une méthode simple pour compléter l'échelle de pK_A effacée.
- Mettre en pratique cette méthode et retrouver les noms masqués.

4. Résolution du problème par détermination expérimentale du pKa des deux couples**4.1 Protocole :**

On note V_A le volume de la solution contenant l'acide et V_B le volume de la solution contenant la base. Toutes les solutions ont la même concentration $C_A = C_B = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

On prélèvera un volume initial de 25,0 mL (de l'acide ou de la base) auquel on ajoutera à l'aide d'une burette graduée les volumes (de base ou d'acide conjugué) indiqués dans le tableau. Placer le mélange sous agitation magnétique et mesurer le pH après avoir arrêté l'agitation.

Reproduire et compléter le tableau dans un tableur d'Openoffice:

V_A (mL)	V_B (mL)	$\frac{V_B}{V_A}$	$\log \frac{V_B}{V_A}$	pH
25,0	5,0			
25,0	8,0			
25,0	12,5			
25,0	20,0			
25,0	25,0			
<hr/>				
5,0	25,0			
8,0	25,0			
12,5	25,0			
20,0	25,0			

4.3 Exploitation des résultats

■ On admet pour l'instant que $\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} = \frac{V_B}{V_A}$
(la démonstration sera effectuée ensuite)

■ Tracer $pH = f\left(\log \frac{V_B}{V_A}\right)$

■ Relever l'expression de l'équation de la courbe obtenue.

■ En déduire une valeur du pK_A du couple considéré. Justifier.

4.4 Conclusion :

Attribuer à chaque valeur de pK_A le couple acide/base correspondant.

Démonstration de la relation $\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} = \frac{V_B}{V_A}$

Au cours de cette séance, nous avons créé artificiellement des états d'équilibre en mélangeant des quantités variables de $HA_{(aq)}$ et de $A^-_{(aq)}$. Les réactions de ces deux espèces sur l'eau sont très limitées, nous considérerons qu'elles ne modifient pas sensiblement les concentrations de ces deux espèces. De plus, la réaction entre $HA_{(aq)}$ et $A^-_{(aq)}$ ne modifie pas non plus ces concentrations.

Nous aurons donc $[HA]_{eq} = [HA]_i$ et $[A^-]_{eq} = [A^-]_i$.

- Exprimer en fonction de C_A , C_B , V_A et V_B les concentrations en acide $[HA]_{eq}$ et en base $[A^-]_{eq}$
- En déduire la relation $\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} = \frac{V_B}{V_A}$