

Mesure d'une constante d'acidité

Objectifs

- ▷ Préparer des solutions en utilisant le matériel adapté à la précision requise.
- ▷ Utiliser un pH-mètre en s'aidant d'une notice, étalonnage inclus.
- ▷ Déterminer une concentration en exploitant une mesure de grandeur physique.
- ▷ Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct.
- ▷ Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une constante thermodynamique d'équilibre.

Matériel sur votre paillasse :

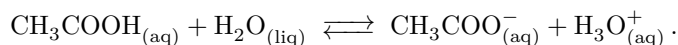
- ▷ pH-mètre et solutions d'étalonnage;
- ▷ Pipette jaugée de 5 mL;
- ▷ Deux béchers de 100 mL et deux de 250 mL;
- ▷ Burette graduée;
- ▷ Agitateur magnétique.

Matériel sur le bureau :

- ▷ Solution d'acide éthanóique à $2,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ Solution de soude à $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ Solutions d'étalonnage du pH-mètre.

Le port de la blouse et des lunettes de protection est obligatoire tant que vous êtes dans la salle, en particulier lorsque vous manipulez la soude ou qu'un bécher de soude est sur votre paillasse.

L'objectif de ce TP est de mesurer la constante d'acidité K_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ à partir d'un protocole ressemblant à celui d'un dosage, mais pour laquelle toutes les concentrations et volumes sont connus. On rappelle que la constante d'acidité d'un couple est la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide et l'eau, ici



On place dans un bécher un volume V_1 d'acide éthanóique à la concentration C_1 , et on y ajoute progressivement avec la burette un volume V de soude à la concentration C_2 . Le pH de la solution est mesuré au cours de l'expérience.

I - Étude théorique

1 - Rappeler la composition de la soude. Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu dans le bécher, qu'on appellera par abus de langage « réaction de titrage ». Prévoir sans calcul si le pH augmente ou diminue au cours du « titrage ».

On admet que la constante d'équilibre de la réaction de titrage est suffisamment grande pour la considérer quasi-totale. On rappelle que l'équivalence d'un titrage est la situation dans laquelle les deux réactifs sont versés dans les proportions stœchiométriques.

2 - Réaliser le bilan de matière du titrage, en distinguant les cas par rapport à l'équivalence. Représenter les courbes des différentes quantités de matière présentes dans le bécher en fonction du volume de soude versé.

3 - Montrer qu'il existe un volume V^* de soude versée pour lequel le pH mesuré est égal au $\text{p}K_a$ cherché. Exprimer ce volume V^* en fonction du volume équivalent.

4 - Dans la réalisation pratique, on souhaite $V^* \simeq 10 \text{ mL}$ sans avoir à diluer la solution de soude. En déduire le volume d'acide éthanóique à prélever.

5 - Pour que l'électrode du pH-mètre puisse être complètement immergée dans la solution, il peut être nécessaire d'ajouter de l'eau distillée dans le bécher. Quelle conséquence cela a-t-il sur la mesure de V^* ?

II - Réalisation expérimentale

6 - Rédiger un protocole précis pour l'expérience, sans oublier l'étalonnage du pH-mètre et en précisant la verrerie utilisée à chaque étape.

7 - Pour quelles valeurs du volume de soude versé V est-il nécessaire de rapprocher les points de mesure ?

8 - Réaliser l'expérience. En déduire le pK_a cherché avec une incertitude.

9 - On souhaite vérifier pour finir si l'hypothèse de réaction de titrage quasi-totale est valable. Écrire cette équation sous forme d'une combinaison linéaire de réactions dont la constante d'équilibre est connue et conclure.

Document 1 : Principe de fonctionnement d'un pH-mètre

Un pH-mètre est en fait un millivoltmètre qui mesure la différence de potentiel (en pratique une fém de pile) entre une électrode indicatrice et une électrode de référence. Dans les pH-mètres disponibles au lycée, les deux électrodes sont directement placées dans le même tube support sous forme d'une unique sonde de pH-mètre. L'électrode indicatrice est une électrode de verre, dont le potentiel est une fonction affine du pH de la solution dans laquelle elle est immergée.

L'électrode de verre est schématisée figure 1. Un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent plonge dans une solution de chlorure de potassium de pH fixé. L'extrémité de l'électrode est une membrane très fine (donc très fragile) de verre, d'épaisseur inférieure à $100\ \mu\text{m}$. La différence de concentration en H_3O^+ de part et d'autre de la membrane lui confère un potentiel électrique proportionnel au pH de la solution.

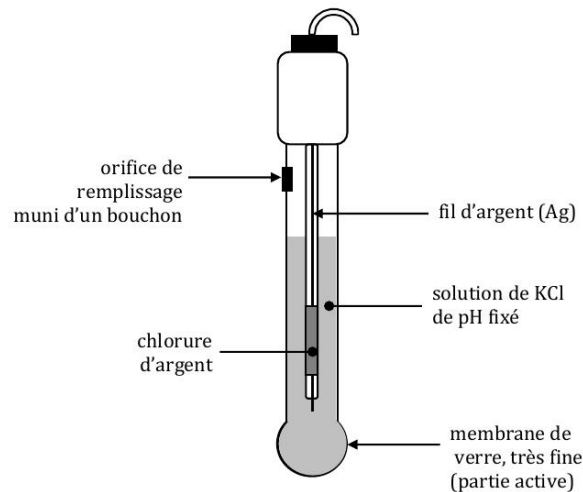


Figure 1 – Schéma d'une électrode de verre.

La différence de potentiel mesurée par le pH-mètre entre l'électrode de verre et l'électrode de référence est donc une fonction affine du pH, et y donne accès si la pente et l'ordonnée à l'origine de cette fonction sont connues. Pour cela, on procède à un étalonnage avec des solutions tampons dont le pH est connu exactement. L'étalonnage se fait avec une solution acide ou basique suivant le domaine de pH où l'on souhaite avoir la meilleure précision.

Un pH-mètre correctement étalonné a une précision de 0,05 unités de pH pour un pH compris entre 0,5 et 10. Au delà, l'erreur est plus importante.