

TP NIVEAU TS

DETERMINATION D'UNE CONSTANTE D'ACIDITE

OBJECTIFS DU TP :

- déterminer selon une méthode originale la valeur des constantes d'acidité (K_A) de l'acide éthanoïque (ou acétique) et de l'acide méthanoïque (ou formique)
- utiliser un tableur pour exploiter des mesures.

COMPETENCES MISES EN JEU :

- suivre un protocole
- comprendre un protocole pour résoudre une énigme

TEMPS DISPONIBLE :

- 2h

DOCUMENTS MIS A DISPOSITION

- énoncé du TP avec rappels de cours sur la constante d'acidité
- documents relatifs aux pH-mètres et à leur étalonnage
- ordinateur avec tableur et imprimante
- Eléments de sécurité sur l'acide méthanoïque, éthanoïque et hydroxyde de sodium.

DEROULEMENT DE LA SEANCE

- Groupe de 18 étudiants -9 paillasse- Salle de travaux pratiques (Laboratoires)
- la séance de TP est classique dans la première partie (en binômes) mais devient plus active pour les étudiants dans sa deuxième partie lors de la résolution de l'énigme réalisée en groupe de 4 étudiants. En effet, dans cette deuxième partie, aucune information n'est donnée aux étudiants qui doivent se débrouiller seuls pour retrouver et comprendre une formule « complexe » apparaissant dans le protocole.
- Le compte rendu est constitué des impressions des tableaux de mesures et de la courbe tracée, complété par l'explication de cette formule complexe (voir énoncé).

ENONCE

Rappels de notions sur la constante acidobasique:

Lorsqu'un acide comme l'acide éthanoïque ou l'acide méthanoïque est mis en solution dans de l'eau, il se produit une transformation acidobasique.

Les couples acido-basique sont : $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$;

$\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$;

$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

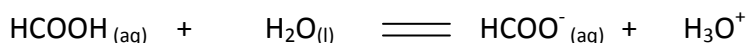
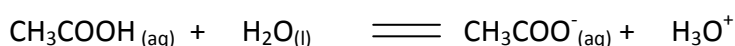


A gauche :
Acide du couple

A droite : Base conjuguée du couple

Lors de cette transformation acido-basique, il y a transfert d'un ion hydrogène de l'acide du couple vers la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire H_2O .

Pour ces deux acides, les équations chimiques symbolisant les réactions chimiques s'écrivent :



Un tableau d'avancement et une mesure du pH de la solution permettent d'arriver à la conclusion suivante : le taux d'avancement τ de la transformation est inférieur à 1. On en déduit alors que la transformation chimique entre chacun de ces deux acides et l'eau n'est pas totale.

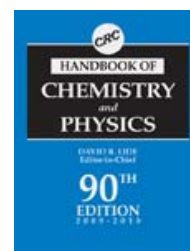
Une mesure de τ montrerait même que cette transformation est peu avancée ou très limitée, l'ionisation (passage CH_3COOH à CH_3COO^-) de l'acide en solution aqueuse n'étant finalement que partielle. Par exemple, pour un volume V d'une solution d'acide éthanoïque à la concentration en soluté apporté $c = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on obtient une valeur de τ de $1,3 \times 10^{-2}$ soit 1.3 %.

Pour de tels acides, notés par la suite HA ou AH pour plus de commodité, on peut définir pour chacun d'eux une constante d'acidité appelée K_A

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Si on analyse son expression, on peut remarquer que **plus l'acide est transformé en sa base conjuguée $[\text{A}^-]$** (plus il est donc ionisé), **plus sa constante d'acidité est élevée.**

La détermination du K_A est donc importante pour le chimiste en donnant une idée du classement des acides ou de bases conjuguées selon leur capacité à se dissocier en solution aqueuse. Actuellement il existe des tables dans tout laboratoire de physique et de chimie (« Handbook ») reprenant les constantes d'acidité de nombreux couples.



<http://www.hbcnetbase.com/>

Expérimentalement, est-il possible de déterminer la valeur de cette constante ?

Situation :



Suite à la question posée précédemment, j'ai trouvé sur Internet un protocole expérimental permettant de déterminer la valeur du pKa du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et celle du pKa du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ j'aimerais bien le tester en séance de TP

« Voici le protocole Original »

- 1- Préparer une solution de d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- 2- Préparer une solution $C_A = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en CH_3COOH (éthanoïque ou acide acétique).
- 3- Préparer une solution $C_A = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en HCOOH (méthanoïque ou acide formique).
- 4- Monter un dispositif de titrage volumétrique avec
 - o dans la burette : solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_B
 - o dans l'erenmeyer : $V_A = 25\text{ml}$ de l'acide de concentration C_A
- 5- Ajouter progressivement les volumes V_B de base tels qu'indiqués dans le tableau et mesurer le pH au pH-mètre préalablement étalonné.
- 6- Compléter le tableau

V_B [en mL]	$1/V_B$ [en L^{-1}]	Solution d'acide méthanoïque		Solution d'acide éthanoïque	
		pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$
2					
4					
6					
8					
10					
12					
14					
16					
18					
20					
22					
24					

« Voici l'exploitation originale »

Le traitement des données expérimentales se fera à l'aide d'un tableur, ce qui permettra de tracer un graphe et de trouver son équation.

- 1- Tracer le graphique $1/V_B$ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$
- 2- Déterminer graphiquement la pente ou coefficient directeur de cette droite.
- 3- Puis calculer K_A à partir de la formule :

$$\frac{1}{V_B} = \frac{C_B}{V_A \cdot C_A} - \frac{C_B}{K_A \cdot V_A \cdot C_A} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- 4- Pour les deux acides : comparer les valeurs obtenues avec celles théoriques :

$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: $K_A = 1,8 \times 10^{-5}$ soit $\text{pKa} = -\log K_A \approx 4,8$

$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$: $K_A = 1,8 \times 10^{-4}$ soit $\text{pKa} = -\log K_A \approx 3,7$

Éléments de sécurité

Hydroxyde de sodium

NaOH

solution 0,1M

M : 40,00

R35 provoque des brûlures

S26-27-37/39 en cas de contact avec les yeux, laver abondamment à l'eau

enlever immédiatement tout vêtement souillé

porter des gants



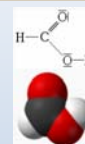
Acide Méthanoïque

HCOOH

M : 46,03

R35 provoque des brûlures

S23-26 ne pas respirer-en cas de contact avec les yeux, laver abondamment à l'eau



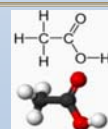
Acide Ethanoïque

CH₃COOH

M : 60,05

R10-35 inflammable-provoque des brûlures

S23-26 ne pas respirer-en cas de contact avec les yeux, laver abondamment à l'eau



Problème :

Ce protocole permet-il de déterminer les valeurs du K_A ou pK_A des couples CH_3COOH/CH_3COO^- et $HCOOH/HCOO^-$?

Feuille de recherche

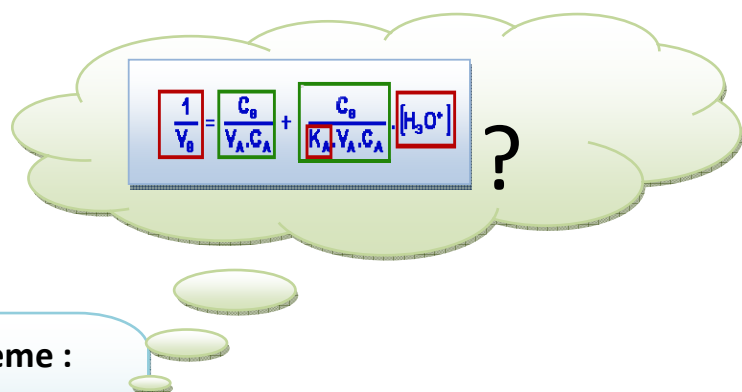
Pour chacun des deux acides :

- Réalisez les étapes du protocole expérimental original à la lettre, au besoin si les solutions sont déjà préparées adapter le protocole.
- Précisez cependant les conditions de sécurité à respecter en ce qui concerne les produits chimiques utilisés.
- Utilisez le tableau puis un tableur pour noter vos résultats
- Tracez le graphe demandé et faites afficher par le tableur l'équation de la courbe obtenue
- Déterminez alors la valeur du K_A ou du pK_A demandée.

Le protocole semble donner de bons résultats, mais....



....J'ai un problème :
Quelle est l'origine de cette formule ?



Feuille de recherche

Comment à partir d'un raisonnement faisant intervenir :

- l'expression du K_A , la stœchiométrie de la réaction modélisant la transformation, les concentrations C_A en acide et C_B en soude, les volumes V_A en acide et V_B Versés en soude, les quantités de matières de l'acide et de la base versée.....

Arriver à l'expression tracé ?

$$\frac{1}{V_b} = \frac{C_b}{V_a \cdot C_a} + \frac{C_b}{K_a \cdot V_a \cdot C_a} [H_3O^+]$$

? Quel est le lien avec le graphe

Compte rendu

- Il est à rendre la séance suivante et contiendra notamment :
 - o Le tableau complété avec vos mesures
 - o les résultats obtenus concernant les pK_A de ces deux couples acido-basiques.
 - o Les consignes de sécurité à respecter pendant les manipulations
 - o Les quelques lignes de calculs permettant d'aboutir à la formule et son lien avec le graphe et le coefficient directeur qui est demandé d'être calculé.

BILAN

- Le rappel et la construction de ce TP permet une compréhension pour l'étudiant du K_A pour un couple AH/A^- . Il est noté que dans les programmes actuels, aucune notion d'acide fort ou faible n'est mentionnée. Rappelons toutefois qu'un acide fort est totalement dissocié en solution aqueuse : l'action d'un tel composé sur l'eau est une transformation totale, le taux d'avancement pour de telles transformations est égal à 1.
- la recherche la démonstration de la formule permet aux étudiants de bien s'approprier les grandeurs concentrations, volumes d'acide, de base versés et de travailler leur habileté à calculer en littéral.
- Leurs savoirs mathématiques, notamment sur les fonctions affines sont aussi utilisés et réinvestis.

- L'utilisation du tableur permet aussi de rendre moins fastidieux le traitement des données et reste une compétence importante dans de nombreuses disciplines. Il n'y a pas de fiches méthodes proposés aux étudiants afin de les mettre en situation de recherche ou de faire réinvestir leurs connaissances sur le tableur, déjà rencontré depuis le collège, ou dans d'autres disciplines.

			acide acétique		acide formique	
2	Vb	1/Vb	pH	[H3O+]	pH	[H3O+]
3						
4	2	500	3,48	0,000331131	2,87	0,001348963
5	4	250	3,78	0,000165959	3,08	0,000831764
6	6	166,6666667	3,98	0,000104713	3,24	0,00057544
7	8	125	4,17	6,76083E-05	3,39	0,00040738
8	10	100	4,35	4,46684E-05	3,55	0,000281838
9	12	83,33333333	4,52	3,01995E-05	3,68	0,00020893
10	14	71,42857143	4,78	1,65959E-05	3,82	0,000151356
11	16	62,5	4,85	1,41254E-05	3,96	0,000109648
12	18	55,55555556	5	0,00001	4,11	7,76247E-05
13	20	50	5,22	6,0256E-06	4,3	5,01187E-05
14	22	45,45454545	5,55	2,81838E-06	4,59	2,5704E-05
15	24	41,66666667	11,01	9,77237E-12	5,4	3,98107E-06
16						
17				1352953,155		320061,1775
18				2,9565E-05		0,000124976
19		valeur expérimentale		4,529222768		3,903173007
20		valeur du tableau		4,75		3,8

$$[HA] = \frac{V_A \cdot C_A - V_B \cdot C_B}{V_A - V_B} \text{ cad } \frac{\text{nombre de moles d'acide encore présentes}}{\text{divisé par le volume total}}$$

et

$$[A^-] = \frac{V_B \cdot C_B}{V_A + V_B} \text{ cad } \frac{\text{nombre de moles de base ajoutées}}{\text{divisé par le volume total}}$$

l'équation (1) devient alors

$$[H_3O^+] = K_A \cdot \frac{V_A \cdot C_A - V_B \cdot C_B}{V_B \cdot C_B}$$

ou encore

$$[H_3O^+] = \frac{K_A \cdot V_A \cdot C_A - K_A \cdot V_B \cdot C_B}{V_B \cdot C_B} = \frac{K_A \cdot V_A \cdot C_A}{V_B \cdot C_B} - \frac{K_A \cdot V_B \cdot C_B}{V_B \cdot C_B}$$

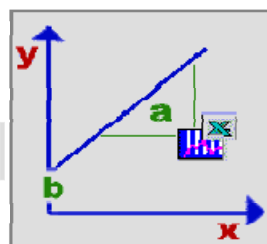
qui peut se mettre sous la forme

$$\frac{1}{V_B} \cdot \frac{K_A \cdot V_A \cdot C_A}{C_B} = [H_3O^+] + K_A$$

et finalement

$$\boxed{\frac{1}{V_B}} = \boxed{\frac{C_B}{V_A \cdot C_A}} + \boxed{\frac{C_B}{K_A \cdot V_A \cdot C_A}} \cdot \boxed{[H_3O^+]}$$

$$y = b + a \cdot x$$



- Cette méthode, pour information est à la méthode de Gran permettant de déterminer différemment un volume équivalent. En terminale, la méthode des tangentes est utilisée pour déterminer V_{eq} . Mais attention cette méthode, n'est valable que pour une courbe de dosage symétrique. La méthode de Gran est une méthode de linéarisation du problème. On ne trace plus la courbe de dosage classique mais on obtient une droite. On trouve alors facilement V_{eq}

BIBLIOGRAPHIE

http://home.scarlet.be/at_home/ka-excel.htm