

T.P. 04 : Détermination de la constante d'équilibre De l'acide acétique et de l'acide formique

I. INTRODUCTION

Un acide est dit faible lorsque son ionisation en solution aqueuse est partielle (donc réversible et limitée à un équilibre). Pour un acide faible de formule HA, on peut écrire



Cette constante, appelée constante d'acidité ou K_A , permet de caractériser la force relative de cet acide. Plus l'acide est fort, plus son ionisation est marquée et plus sa constante d'acidité est élevée.

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

A tout acide faible HA est associé une base faible A⁻. Les espèces HA et A⁻ forment un couple acide-base et A⁻ est appelée base conjuguée de HA. Il est aisé de comprendre que plus la forme acide du couple est forte, plus la forme basique sera faible. Ainsi le K_A sert aussi à classer les bases faibles en fonction de leur force respective.

La détermination du K_A est donc importante pour le chimiste. Actuellement il existe des tables reprenant les constantes d'acidité de nombreux couples. Nous allons voir comment, expérimentalement, il est possible de déterminer la valeur de cette constante.

Le traitement des données expérimentales se fera à l'aide du tableur Excel de Microsoft. L'outil informatique permet entre autres d'automatiser, simplifier une tâche fastidieuse.

II. EQUILIBRE, ENTHALPIE LIBRE, ENTHALPIE et ENTROPIE

La réaction chimique est en réalité une réaction d'équilibre où la position d'équilibre peut varier d'une extrémité à l'autre. Tout dépend de l'enthalpie libre du système (ΔG):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (3)$$

ΔG° représente l'enthalpie libre du système (réaction chimique) à l'état standard (T=25°C, P=1atm, une concentration 1M pour une solution). ΔH° et ΔS° désignent respectivement la variation d'enthalpie et la variation d'entropie des produits impliqués dans la réaction pris à l'état standard. R=8,3144 J.mol⁻¹.K⁻¹

Si $\Delta G^\circ < 0$, $K_{eq} > 1$ l'équilibre se déplace vers la droite

Si $\Delta G^\circ > 0$, $K_{eq} < 1$ l'équilibre se déplace vers la gauche

Si $\Delta G^\circ = 0$, $K_{eq} = 1$ la réaction est en équilibre (on parle de réaction réversible)

III. LE PRINCIPE DE LA MANIPULATION

Soit une solution d'acide faible HA de concentration C_A et une solution de base forte de concentration C_B . A V_A ml de HA on ajoute V_B ml de base. On a alors

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

$$\text{ou } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (1)$$

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

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

l'équation (1) devient alors

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

ou encore

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

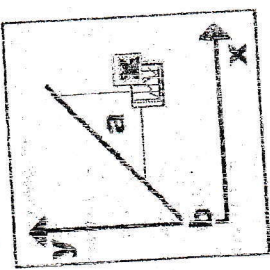
qui peut se mettre sous la forme

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

et finalement

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

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



L'équation obtenue peut se ramener à l'équation d'une droite (Les grandeurs K_A , C_A et C_B sont fixées initialement. Ce sont donc des constantes.) du type $y = ax + b$.

Supposons maintenant que, pour un même volume initial constant V_A d'acide faible, on ajoute différents volumes V_B de base. On constate que, d'après l'équation ci-dessus, le pH va varier. Si on mesure à chaque ajout le pH, on va obtenir un ensemble de couples de points V_B et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

L'équation nous montre qu'en portant en graphique $1/V_B$ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ on obtient une droite ($y = b + a \cdot x$) dont le coefficient angulaire (pente) (a) nous permet de déterminer K_A .

C'est donc à partir du graphique que nous pourrions déterminer K_A .

IV. LA MANIPULATION :

- Préparer une solution de NaOH $C_B = 0,1\text{M}$
- Préparer une solution $C_A = 0,1\text{M}$ en CH_3COOH (éthanoïque ou acide acétique).
- Préparer une solution $C_A = 0,1\text{M}$ en HCOOH (méthanoïque ou acide formique).
- Monter un dispositif de titrage volumétrique avec
 - dans la burette 50ml de NaOH $C_B = 0,1\text{M}$
 - dans l'erlen meyer $V_A = 25\text{ml}$ de l'acide $C_A = 0,1\text{M}$
- Ajouter progressivement les volumes V_B de base tels qu'indiqués dans le tableau et mesurer le pH au pH-mètre (de préférence) ou au papier indicateur.
- Compléter le tableau suivant :

V_B [en ml]	$1/V_B$ [en l^{-1}]	méthanoïque		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					

- Tracer le graphique $1/V_B$ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et déterminer graphiquement la pente de cette droite. Puis calculer K_A (voir formule plus haut),
- Utiliser la méthode de régression linéaire pour calculer la constante d'acidité K_A ,
- Comparer les valeurs obtenues avec celles données dans la littérature :

$K_A = 1,85 \cdot 10^{-5}$ (acide acétique) ; $K_A = 1,78 \cdot 10^{-4}$ (acide formique)

V. PRODUITS UTILISES

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

Méthanoïque
 HCOOH

M : 46,03
 R35 provoque des brûlures
 S23-26 ne pas respirer-en cas de contact avec les yeux,