

TP 9 – Constante d'acidité

Le programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
Constante d'acidité K_A d'un couple acide-base	Associer K_A aux équations de réactions correspondantes. <i>Estimer la valeur de la constante d'acidité d'un couple acide-base à l'aide d'une mesure de pH.</i>
Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau, cas limite des acides forts et des bases fortes dans l'eau.	Associer le caractère fort d'un acide (d'une base) à la transformation quasi-totale de cet acide (cette base) avec l'eau. Prévoir la composition finale d'une solution aqueuse de concentration donnée en acide fort ou faible apporté. Comparer la force de différents acides ou de différentes bases dans l'eau. <i>Mesurer le pH de solutions d'acide ou de base de concentration donnée pour en déduire le caractère fort ou faible de l'acide ou de la base.</i>
Solutions courantes d'acides et de bases.	Citer des solutions aqueuses d'acides et de bases courantes et les formules des espèces dissoutes associées : acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$), acide nitrique ($H_3O^+_{(aq)}$, $NO_3^-_{(aq)}$), acide éthanoïque ($CH_3COOH_{(aq)}$), soude ou hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$, $HO^-_{(aq)}$), ammoniac ($NH_3_{(aq)}$).

Les compétences travaillées dans le cadre de la démarche scientifique

Compétences	Quelques exemples de capacités associées
Analyser / Raisonner	- Choisir un modèle ou des lois pertinentes.
Réaliser	- Mettre en œuvre les étapes d'une démarche. - Utiliser un modèle. - Effectuer des procédures courantes (calculs, représentations, collectes de données, etc.). - Mettre en oeuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité.
Valider	- Identifier des sources d'erreur, estimer une incertitude, comparer à une valeur de référence. - Confronter un modèle à des résultats expérimentaux.
Communiquer	À l'écrit comme à l'oral : - présenter une démarche de manière argumentée, synthétique et cohérente ; - utiliser un vocabulaire adapté et choisir des modes de représentation appropriés ; - échanger entre pairs.

Mesure et incertitudes

NOTIONS ET CONTENUS	Capacités exigibles
Écriture du résultat. Valeur de référence.	Écrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure. Comparer, le cas échéant, le résultat d'une mesure m_{mes} à une valeur de référence m_{ref} en utilisant le quotient $\frac{ m_{mes} - m_{ref} }{u(m)}$ où $u(m)$ est l'incertitude-type associée au résultat.

Capacités expérimentales

- Réaliser des mesures d'absorbance, de pH, de conductivité en s'aidant d'une notice.
- Respecter les règles de sécurité lors de l'utilisation de produits chimiques et de verrerie.
- Respecter le mode d'élimination d'une espèce chimique ou d'un mélange pour minimiser l'impact sur l'environnement.

TP 9 – Constante d'acidité

Matériels

Matériels bureau (pour 10 groupes) :

1^{ère} partie :

- 100 mL de solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 100 mL de solution d'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 100 mL de solution d'acide éthanöique ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$) à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 100 mL de solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$) à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 100 mL de solution d'ammoniac ($\text{NH}_3_{(\text{aq})}$) à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

2^{ème} partie :

- 1 L de solution d'acide éthanöique ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$) à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 1 L de solution d'acide méthanoïque ($\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$) à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 1 L de solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 1 L de solution d'éthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$, $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$) à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 1 L de solution de méthanoate de sodium ($\text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$, $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$) à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 1 L de solution d'ammoniac ($\text{NH}_3_{(\text{aq})}$) à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;

Matériels élèves :

- 1 pH-mètre étalonné ;
- 1 bécher de 50 mL ;
- 3 béchers de 100 mL ;
- 2 burettes graduées de 25 mL avec béchers poubelle ;
- 1 agitateur magnétique et son turbulent ;
- 1 pissette d'eau distillée ;
- 1 PC avec Regressi.

TP 9 – Constante d'acidité

Cette activité se décline en 2 parties. Dans la 1^{ère} partie nous étudions le caractère fort ou faible d'un acide ou d'une base à l'aide d'une mesure de pH. Dans la 2^{ème} partie nous mettons en œuvre un protocole pour déterminer précisément la valeur de la constante d'acidité d'un couple.

La partie 1.2. se fait après les manipulations puisqu'elle est essentiellement théorique.

1. Caractère des acides et des bases

1.1. Détermination du caractère fort ou faible par une mesure de pH

On dispose de 5 solutions courantes toutes à la concentration en quantité de matière de soluté apporté $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Suivant les indications du professeur, chaque groupe fait la mesure du pH d'une solution et la reporte dans le tableau :

Solution	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$	$\text{Na}^+(\text{aq}), \text{HO}^-(\text{aq})$	$\text{NH}_3(\text{aq})$
pH					
pH					

1. Classer les solutions suivant s'il s'agit d'un acide ou d'une base.
2. Rappeler la formule qui donne le pH d'un acide fort de concentration C. Déterminer alors quelles solutions correspondent à un acide fort et quelle solution correspond à un acide faible.
3. Rappeler la formule qui donne le pH d'une base forte de concentration C. Déterminer alors quelle solution correspond à une base forte et quelle solution correspond à une base faible.

1.2. Estimation de K_a par une mesure de pH

4. Ecrire l'équation de réaction de l'acide faible trouvé à la question 2 avec l'eau.
5. Définir alors la constante d'acidité K_a de ce couple.
6. Exprimer K_a en fonction de C et de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ uniquement.
7. Rappeler la formule qui relie pH et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
8. En déduire une expression de K_a en fonction de C et du pH uniquement.
9. A l'aide de la mesure du pH réalisée au 1.1, estimer la valeur de K_a de l'acide faible trouvé à la question 2. En déduire le $\text{p}K_a$.
10. Le $\text{p}K_a$ théorique de ce couple est $\text{p}K_{a \text{ théorique}} = 4,75$. Comparer cette valeur avec celle obtenue à la question 9.
11. Pourquoi ne peut-on pas appliquer ce-même raisonnement avec la base faible trouvée à la question 3 ?

2. Détermination précise du pK_a

2.1. Objectif

On cherche à vérifier expérimentalement les pK_a des 3 couples suivants :

- Acide méthanoïque / ion méthanoate : $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$ $pK_a = 3,75$.
- Acide éthanoïque / ion éthanoate : $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ $pK_a = 4,75$.
- Ion ammonium / ammoniac : $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ $pK_a = 9,2$.

2.2. Protocole

Pour déterminer expérimentalement le pK_a d'un couple AH / A^- on utilise 2 solutions : une solution contenant l'acide AH de concentration molaire apportée c_A et une solution contenant la base conjuguée A^- de concentration molaire apportée c_B telles que $c_A = c_B$

On réalise alors plusieurs mélanges de volume V_A d'acide et V_B de base conjuguée et on mesure le pH.

La courbe pH en fonction de $\log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$ permet alors de déterminer le pK_a .

2.3. Mesures

- Chaque groupe tire au sort au bureau du professeur le nom d'un acide.
- Déterminer alors parmi les solutions disponibles au bureau, celles nécessaires à la détermination du pK_a du couple correspondant.
- A l'aide du matériel disponible, réaliser les mélanges indiqués dans le tableau et mesurer le pH.
- Saisir les valeurs dans un tableur grapheur puis afficher la courbe $\text{pH} = f\left(\log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)\right)$.

Volume d'acide V_a (mL)	Volume de base conjuguée V_b (mL)	pH du mélange
5,0	25,0	
8,0	25,0	
12,5	25,0	
20	25,0	
25	25,0	
25	5,0	
25	8,0	
25	12,5	
25	20,0	

2.4. Modélisation

En mélangeant un acide avec une base une réaction acido-basique peut avoir lieu.

1. Ecrire l'équation de réaction entre un acide AH et sa base conjuguée A⁻.
2. Que peut-on dire des quantités de matières de chaque espèce ?

Par ailleurs il a été démontré dans le cours (à savoir faire) la relation :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \right)$$

3. Exprimer [A⁻] et [AH] en fonction de V_A, V_B, c_A et c_B.
4. En déduire une relation entre pH, pK_a, V_A et V_B.
5. En définissant la variable X par : $X = \log_{10} \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$, donner la relation entre pH, pK_a et X.
6. Quelle type de courbe définit alors pH = f(X) ? Comment peut-on alors déterminer le pK_a ?

2.5. Validation

7. A l'aide d'une modélisation judicieuse, déterminer la valeur expérimentale du pK_a du couple étudié.
8. Comparer la valeur obtenue avec la valeur théorique annoncée.
9. Conclure.