

TP 1 CHIMIE MINERALE - C71

ETUDE DE COMPORTEMENTS DE DIFFERENTS ACIDES

Le but de ce TP est de comparer la force de différents acides, de calculer leur pKa et d'étudier l'influence de la dilution.

1. Solution tampon :

- Une solution tampon est une solution pour laquelle son pH ne varie quasiment pas par dilution et varie très peu par ajout d'un acide ou d'une base.
- La zone tampon correspond à la zone d'Henderson.
- La solution tampon de pH = 4,75 contient certainement un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et de sa base conjuguée, l'ion éthanoate, sous forme d'éthanoate de sodium par exemple. Ceci étant donné que le pKa de l'acide éthanoïque vaut 4,75.
- Le pouvoir tampon est donné par :
$$t = \left| \frac{dn}{dpH} \right| = \ln 10 \times \frac{[A^-][AH]}{[A^-] + [AH]}$$
- Soit $t = 2,3 \times \frac{0,1 \times 0,1}{2 \times 0,1}$ On trouve que le pouvoir tampon vaut : **t=0,015**
- Plus la concentration de la solution est importante, plus le pouvoir tampon de la solution est important : il faut donc utiliser des concentrations relativement importantes.
- Le fait de prendre une solution à 10M ne changera pas la valeur du pH de cette solution : il sera toujours égale à la valeur du pKa du couple. Néanmoins le pouvoir tampon sera d'autant plus important.

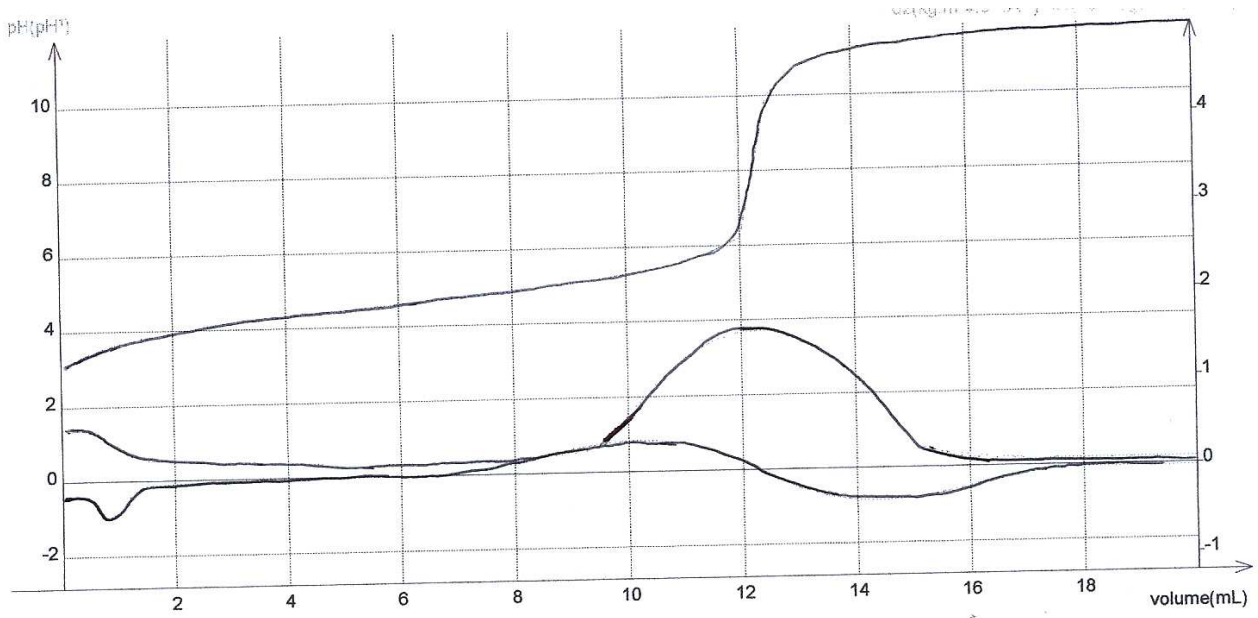
2. Détermination de la concentration des solutions :

- Le point d'équivalence est obtenu graphiquement par le point d'inflexion du diagramme selon la méthode des tangentes. La détermination de ce point est plus exacte si on trace les courbes de variation de la dérivée première (point d'intersection des deux courbes) et de la dérivée seconde (point où le diagramme coupe l'axe des abscisses).
- G , la conductance est donné par : $G = K \cdot \sigma$, où K est la constante de cellule ($K = S/l$). La constante de cellule K est déterminée en mesurant la conductance G d'une solution étalon. La constante de cellule vaut **$K = 0,865 \text{ cm}$** .
- $\sigma = \frac{G}{K} = \sum \lambda_i \cdot [C_i]$, connaissant la conductivité molaire des ions OH^- ($19,92 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$), Na^+ et CH_3COO^- ($4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) on peut retrouver la concentration en CH_3COOH .
- G_{CORR} est donné par :
$$G_{CORR} = G \left(\frac{V_{initial} + V_{versé}}{V_{initial}} \right)$$
- G corrigé est donné par :
- On effectue cette correction pour tenir compte de la dilution.

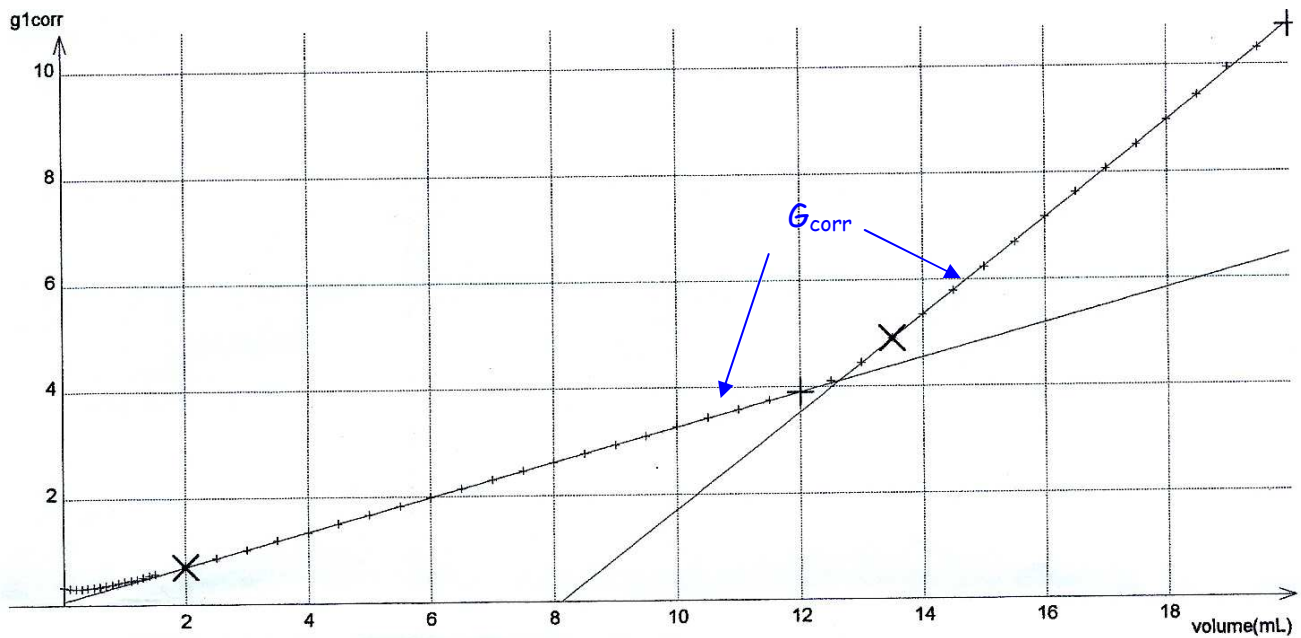
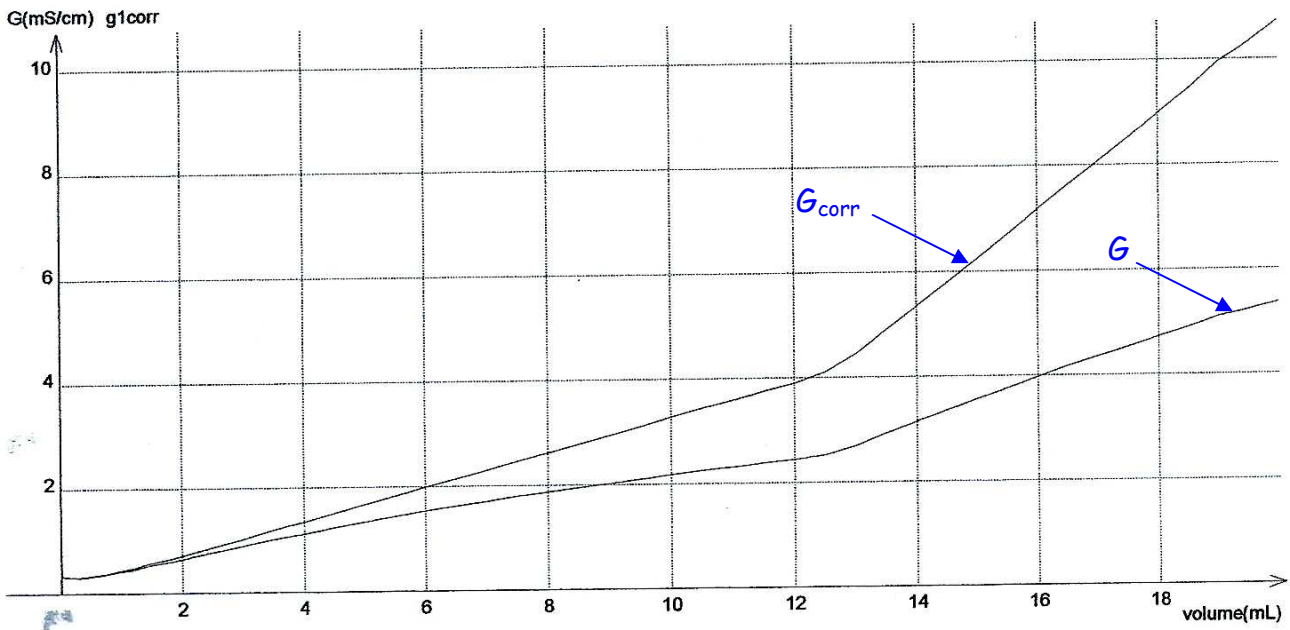
Pour le dosage de l'acide acétique, on obtient les courbes suivantes :

1. Suivi du pH du milieu

Le pH à l'équivalence vaut 8,5.



2. Suivi de la conductance



Pour déterminer le volume à l'équivalence, il suffit de tracer les dérivées première et seconde (pour la suivie du pH) et l'intersection avec l'axe des abscisses nous donne le volume équivalent. Pour l'acide acétique on trouve $V = 12,64$ mL.

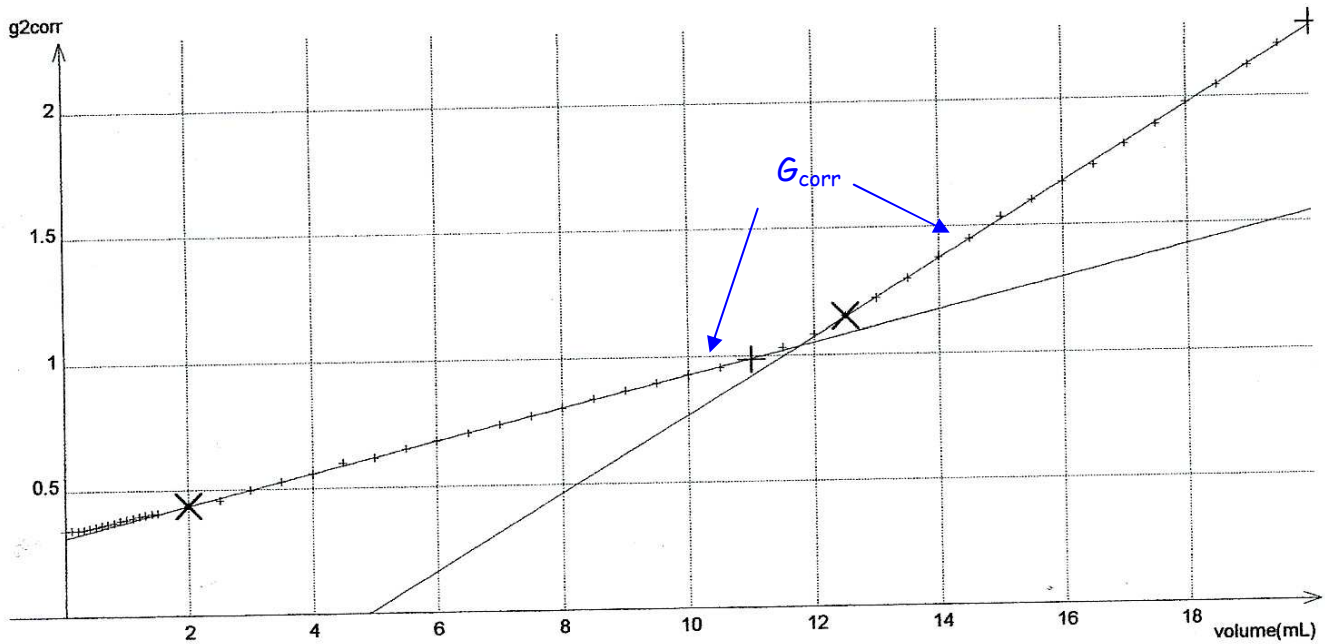
Pour la suivie par conductimétrie, l'intersection des deux droites de régression nous donne le volume équivalent : on trouve $V = 12,64$ mL.

Calcul de la concentration de la solution d'acide éthanóique :

A l'équivalence : $[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{NaOH}}$

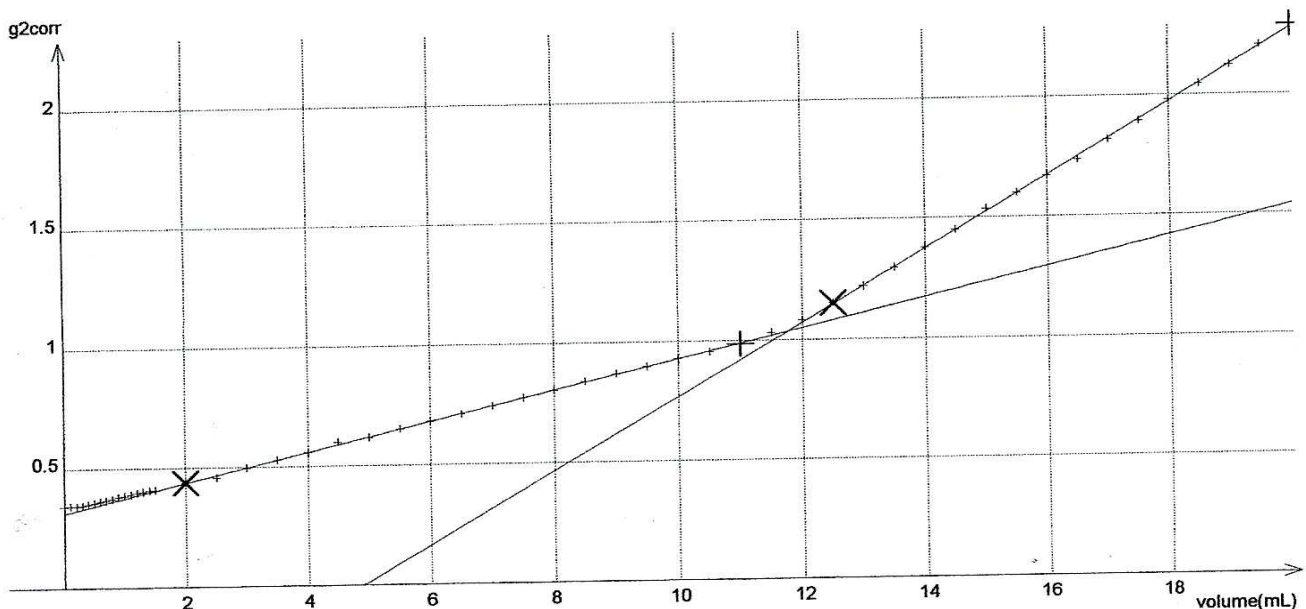
$$\text{D'où : } [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,1 \times 12,64}{10} = 0,1264 \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour le dosage de l'acide acétique **dilué**, on obtient la courbe suivante :



Les valeurs de conductances sont beaucoup plus faibles (ceci est normal car la concentration en ions éthanóate est beaucoup plus faible, même si leur quantité est plus importante étant donné que la dilution favorise la dissociation.)

Pour le dosage de l'acide monochloroacétique, on obtient la courbe suivante :



Calcul de la concentration de la solution d'acide monochloroacétique :

A l'équivalence : $[ClCH_2COOH].V_{ClCH_2COOH} = [NaOH].V_{NaOH}$

$$D'où : [CH_3COOH] = \frac{0,1 \times 9,28}{10} = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. Détermination expérimentale du pKa d'un acide :

- $pK_{a_{th}}(CH_3COOH) = 4,75$
- $pK_{a_{th}}(ClCH_2COOH) = 2,87$
- On peut déterminer la valeur du pKa d'un acide à partir de la courbe de conductimétrie, avant le début du dosage ($V_b = 0$).

Avant le dosage, la conductance de la solution vaut $G = 0,342 \text{ mS}$. Les espèces présentes dans le milieu sont : CH_3COOH , CH_3COO^- , H_3O^+ , (OH^- négligeables).

$$\text{La C.M. donne : } [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{eau}}$$

$$\text{L'ENS donne : } [H_3O^+] = [CH_3COO^-]$$

$$\text{Le pKa est donné par : } K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$\text{La conductance donne : } \sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{CH_3COO^-} [CH_3COO^-]$$

$$\text{Soit : } \sigma = \frac{G}{K} = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) [H_3O^+] \text{ Soit : } [H_3O^+] = [CH_3COO^-] = \frac{G}{K(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})}$$

$$\text{A.N. } [H_3O^+] = [CH_3COO^-] = \frac{0,342 \cdot 10^{-3}}{8,65 \cdot 10^{-3} (34,98 + 4,09) \cdot 10^{-3}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On trouve un pH de : $pH = -\log[H_3O^+] = 3,00$ (ce qui est conforme à la courbe expérimentale de pH)

La concentration d'acide acétique est alors de :

$$[CH_3COOH] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{eau}} - [CH_3COO^-] = \frac{0,13 \times 10}{10 + 10} - 10^{-3} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Le coefficient de dissociation est donné par :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles de moles de AH dissociées}}{\text{nombre de moles de moles de AH introduites}} = \frac{[A^-]_{\text{formés}}}{[AH]_{\text{initial}}} = \frac{8,75 \cdot 10^{-4}}{6,5 \cdot 10^{-2}} = 0,015$$

- Enfin le K_a du couple vaut : $K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(10^{-3})^2}{6,4 \cdot 10^{-2}} = 10^{-4,80}$

Ce qui donne un pKa de **4,80**, ce qui est relativement proche de la réalité (4,75). Néanmoins, on peut donc supposer qu'il s'agit d'une méthode assez peu précise mais qui donne un ordre d'idée de la valeur du pKa.

- Pour un acide faible, à la demi équivalence, on a $pH = pKa$.
- Le dosage d'un acide faible est d'autant plus précis que la solution est concentrée.

4. Force des deux acides faibles

- $pK_{a_{th}}(CH_3COOH) > pK_{a_{th}}(ClCH_2COOH)$: l'acide monochloroacétique est donc un acide faible plus fort que l'acide éthanoïque.

- On observera des différences en plusieurs points de la courbe de dosage pHmétrique : avant le dosage le pH sera d'autant plus grand que l'acide du couple sera fort, à la demi équivalence, chaque courbe indiquera le pKa du couple; à l'équivalence, le pH sera d'autant plus proche de 7 que l'acide sera fort ou dilué, en enfin après l'équivalence, le pH tendra vers une asymptote commune à toutes les courbes de dosage, fonction de la concentration. Le point commun est un début de courbe incurvé, et deux points d'inflexion (à la demi équivalence et à l'équivalence) contrairement aux acides forts.
- Cl est fortement électronégatif : liaison OH d'autant plus polarisée, et se casse plus facilement pour libérer le proton. Cette liaison OH qui casse facilement offre à l'acide monochloracétique un caractère plus acide que l'acide éthanoïque.

5. Influence de la dilution sur l'acide acétique

- La dilution d'un acide faible favorise sa dissociation.
- Pour un acide dilué, on observera sur la courbe de conductimétrie des valeurs plus importantes (étant donné que la proportion des ions éthanoate sera plus importante), et pour la pH-métrie, on observera des pH initiaux différents et plus l'acide sera dilué moins la courbe sera incurvée à l'origine. Les pH à l'équivalence sont différents (ils sont d'autant plus proches de 7 que les solutions sont diluées).

Sur les courbes de dosages, on observe un minimum de G en début de dosage. Ce minimum correspond à la consommation des ions H_3O^+ issus de la dissociation de l'acide dans l'eau.

Attention !!! Volume en m^3 et concentrations en mol/m^3 .

- Le V_{min} est donné par :
$$V_{min} = \frac{V_a}{C_b} \sqrt{\frac{K_a C_a \lambda^\circ(H_3O^+) C_0}{\lambda^\circ(CH_3COO^-) + \lambda^\circ(Na^+)}}$$
 Avec $C_0 = 1000 \text{ mol/m}^3$

$$\text{A.N. } V_{min} = \frac{10 \cdot 10^{-6}}{100} \sqrt{\frac{10^{-4,75} \times \frac{130 \times 10}{10 + 10} \times 34,98 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{(4,09 + 5,01) \cdot 10^{-3}}} = 0,2 \text{ mL}$$

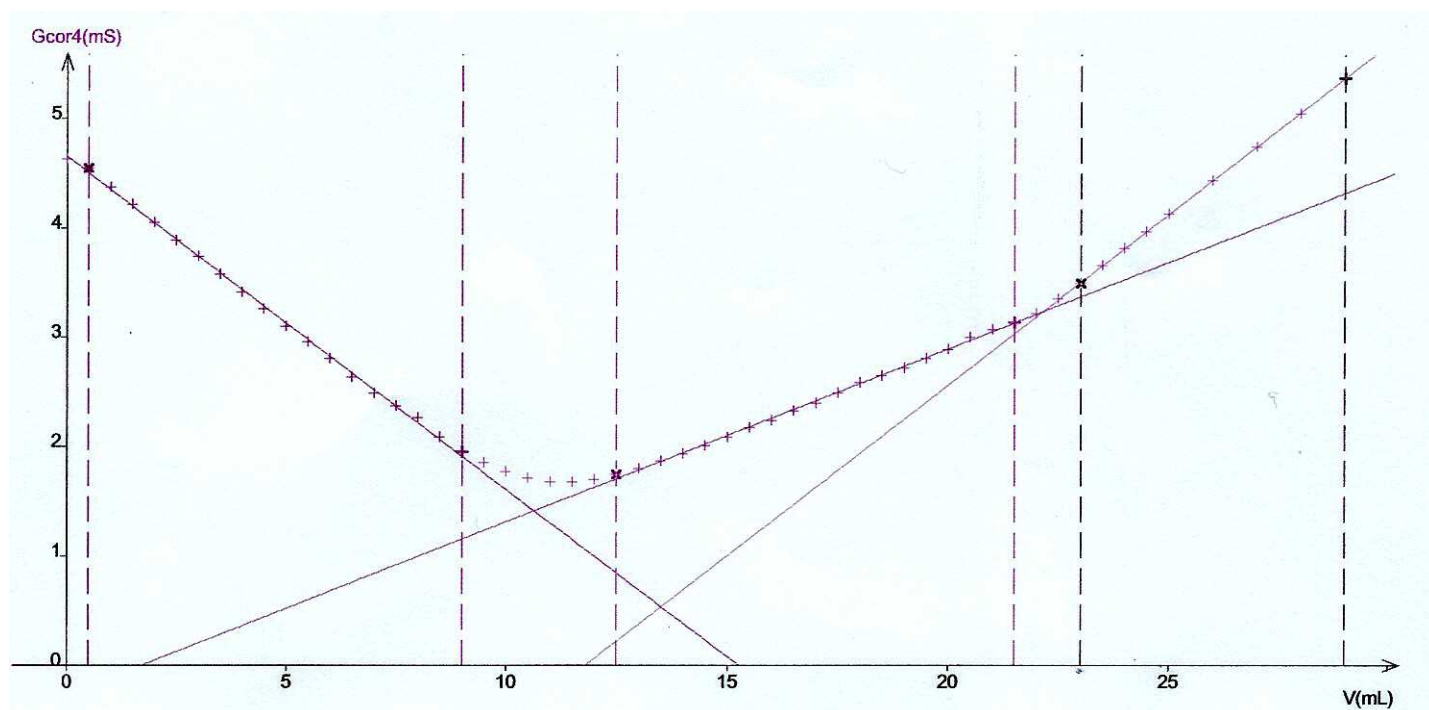
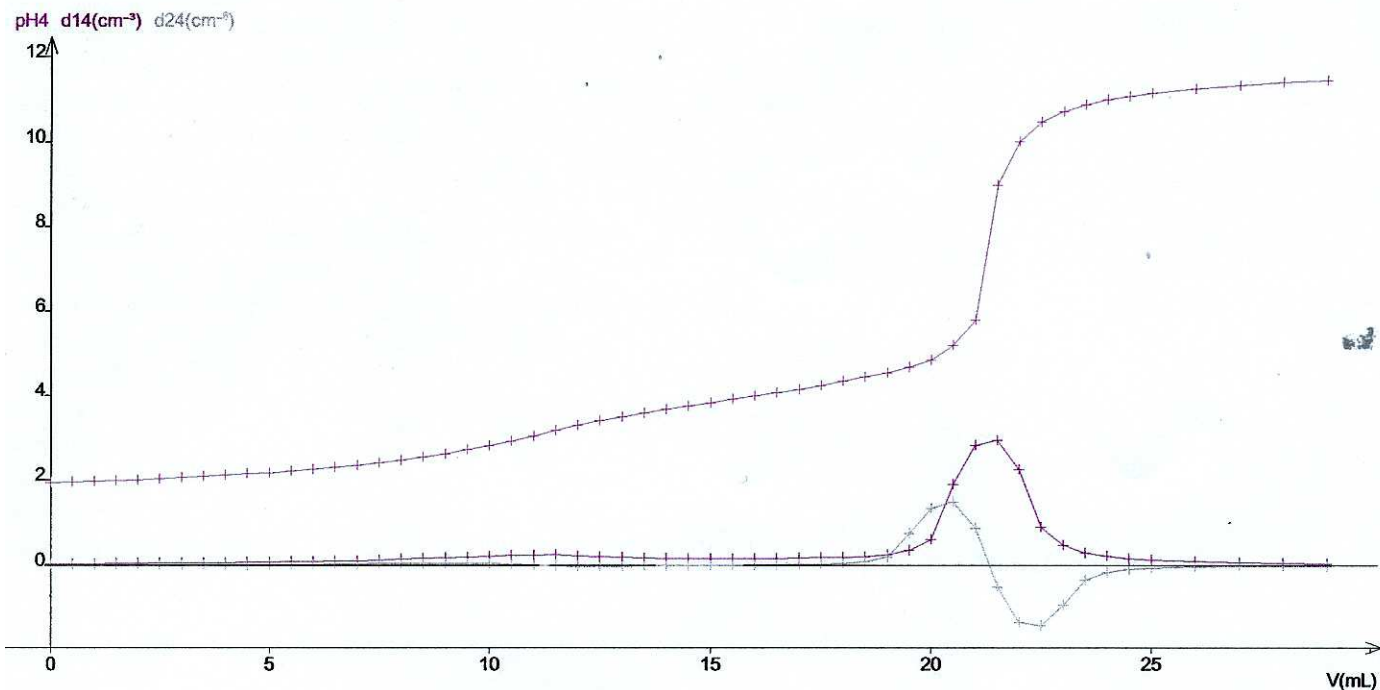
Pour l'acide acétique dilué :

$$V_{min} = \frac{10 \cdot 10^{-6}}{100} \sqrt{\frac{10^{-4,75} \times \frac{130 \times 10}{10 + 100} \times 34,98 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{(4,09 + 5,01) \cdot 10^{-3}}} = 0,1 \text{ mL}$$

6. Etude de l'acide oxalique

- Acide oxalique : $(COOH)_2$ soit $HOOC-COOH$ cette acide possède deux fonctions acides.
- $pK_{a1} = 1,25$ et $pK_{a2} = 4,27$.
- Pour observer deux réactions dosages successifs dans le cas de polyacides, la condition nécessaire est : $\Delta pK_a > 4$. Ce qui n'est pas le cas ici.
- 1^{ère} réaction : $HOOC-COOH + OH^- \rightarrow HOOC-COO^- + H_2O$ $K_1 = 10^{12,75}$ (quantitatif)
- 2^{ème} réaction : $HOOC-COO^- + OH^- \rightarrow C_2O_4^{2-} + H_2O$ $K_2 = 10^{9,73}$ (quantitatif)

Courbes obtenues expérimentalement :



Les deux équivalences sont à $V = 10,64\text{mL}$ et $V = 22,14\text{mL}$.

- Acide orthophosphorique : on doit observer trois acidités. Calculons les constantes thermo :

$\text{pKa}_1 = 2,15 \rightarrow K_1 = 10^{11,85} \rightarrow$ réaction quantitative

$\text{pKa}_2 = 7,20 \rightarrow K_2 = 10^{6,80} \rightarrow$ réaction quantitative

$\text{pKa}_3 = 12,35 \rightarrow K_3 = 10^{1,65} \rightarrow$ réaction non quantitative

On observe donc les deux premières équivalences mais non la troisième. L'équilibre est tout juste déplacé dans le sens 1. Le 3^{ème} dosage est donc impossible.