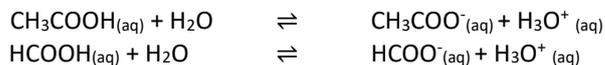


Thème : Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique.  
 TP C12 : Détermination de la valeur d'une constante d'acidité  $K_A$   
 (version professeur)

B.O. : Estimer la valeur de la constante d'acidité d'un couple acide-base à l'aide d'une mesure de pH.

Partie I : force relative d'un acide faible.

- Ces solutions sont acides car leurs pH sont tous inférieurs à 7.



- Si les réactions étaient totales on aurait :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= [\text{H}_3\text{O}^+] & \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,010 = 2 \\ [\text{HCOOH}] &= [\text{H}_3\text{O}^+] & \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,010 = 2 \end{aligned}$$

- Interprétation des résultats expérimentaux.

Premier point : le  $\text{pH}_{\text{exp}} > \text{pH}_{\text{th}}$  alors on peut en conclure que ces acides ne sont pas totalement dissociés dans l'eau. Ce sont des **acides faibles**.

La solution contient alors du  $\text{CH}_3\text{COOH}$  non dissocié et des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  formés.

La solution contient alors du  $\text{HCOOH}$  non dissocié et des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  formés.

Second point : le  $\text{pH}_{\text{exp}}$  (acide éthanoïque)  $>$   $\text{pH}_{\text{exp}}$  (acide méthanoïque)

L'acide méthanoïque s'est plus dissocié que l'acide éthanoïque car plus d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  se sont formés (pH plus petit).

On peut dire que l'acide méthanoïque **est plus fort** que l'acide éthanoïque.

Mesures du pH				
Groupe	Acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$		Acide méthanoïque $\text{HCO}_2\text{H}$	
	$S_1$ $C_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	$S_2$ $C_A = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$	$S'_1$ $C_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	$S'_2$ $C_A = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$
1	3,1	3,7	2,8	3,2
2	3,0	3,6	2,6	3,0
3	2,8	3,8	2,8	3,2
4	2,9	3,7	2,6	3,3
5	2,9	3,3	2,6	2,9
Moyenne	<b>2,9</b>	<b>3,6</b>	<b>2,7</b>	<b>3,1</b>
Incertitude-type	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>

Ces acides sont-ils des acides forts ?

L'acide éthanoïque et l'acide méthanoïque ne sont pas des acides forts.

Pour l'acide éthanoïque de concentration molaire  $C_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , on obtient un  $\text{pH} = 2,9$  soit une concentration en ions oxonium égale à  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  au lieu de  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

De même pour l'acide méthanoïque de concentration  $C_A = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ , on obtient un  $\text{pH} = 3,1$  soit une concentration en ions oxonium égale à  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,1} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  au lieu de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

La concentration des ions oxonium à l'équilibre n'est pas égale à la concentration en acide apporté.

L'acide éthanoïque et l'acide méthanoïque ne sont pas des acides forts. On peut également remarquer que  $\text{pH}_{\text{exp}} \neq -\log C_A$

Lequel de ces acides faibles est le plus fort ?

Pour  $C_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et pour  $C_A = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  :  $\text{pH}_{\text{acide méthanoïque}} < \text{pH}_{\text{acide éthanoïque}}$

L'acide méthanoïque est un acide faible plus fort que l'acide éthanoïque.

Hors programme : Influence des effets inductifs.



Etudions la stabilité des bases conjuguées de ces acides.

L'effet inducteur donneur du groupement méthyle entraîne une déstabilisation de la charge négative portée par l'atome d'oxygène de l'ion éthanoate. La base étant plus instable, elle se formera plus difficilement. L'acide perdra donc plus difficilement son proton alors l'acide est plus faible que l'acide méthanoïque où l'effet inductif est très faible.

Partie II : Détermination du pK<sub>A</sub> d'un acide faible.

Objectif : Déterminer la valeur d'une constante d'acidité à l'aide d'une mesure de pH.

On dispose de 2 solutions de même concentration (c = 0,100 mol.L<sup>-1</sup>) d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium.

**1ère partie**

V <sub>B</sub>	2,0	4,0	6,0	8,0	10	12	14	16	18	20
pH	3,61	3,94	4,14	4,27	4,37	4,46	4,53	4,59	4,65	4,69
$\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{V_B}{V_A}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Log $\frac{[A^-]}{[AH]}$	-1	-0,70	-0,52	-0,40	-0,30	-0,22	-0,15	-0,10	-0,05	0

**2ème partie**

V <sub>A</sub>	2,0	4,0	6,0	8,0	10	12	14	16	18	20
pH	5,90	5,55	5,33	5,19	5,07	4,98	4,90	4,84	4,79	4,74
$\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{V_B}{V_A}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Log $\frac{[A^-]}{[AH]}$	1	0,70	0,52	0,40	0,30	0,22	0,15	0,10	0,05	0

**Graphique au dos**

On détermine le pK<sub>A</sub> de ce couple en déterminant graphiquement le pH pour un rapport  $\frac{[A^-]}{[AH]} = 1$

On trouve graphiquement que le pK<sub>A</sub> = 4,7.

L'écart relatif est de 100%

Ce point correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite d'équation pH = pK<sub>A</sub> + log  $\frac{[A^-]}{[AH]}$

(y = ax + b) avec a = 1

Valeur moyenne : 4,59

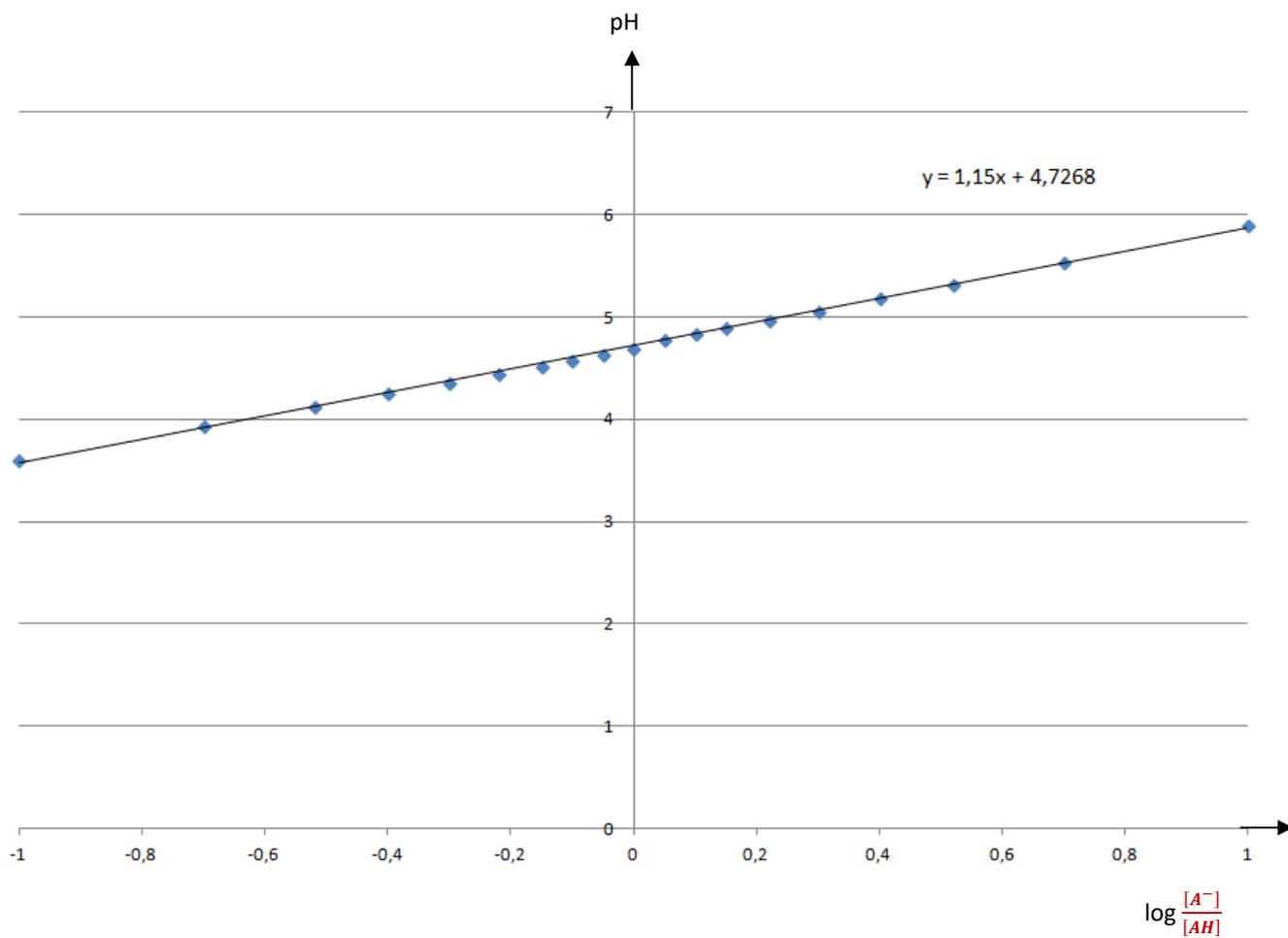
Ecart-type = 0,08

pK<sub>A</sub> = 4,59 ± 0,08

Ecart relatif :

$$\frac{|pKa_{exp} - pKa_{theo}|}{pKa_{theo}} \times 100 = \frac{|4,59 - 4,70|}{4,70} \times 100 = 2,34 \%$$

Le résultat expérimental est compatible avec la valeur théorique.



## Partie II : Utilisation du langage de programmation Python pour tracer un diagramme de prédominance.

Le programme ci-dessous permet de tracer le diagramme de prédominance d'un acide faible défini par son  $pK_A$ .

Après avoir recherché sur internet les formules et les  $pK_A$  des acides étudiés ci-dessous, modifier le programme de telles manières à obtenir le diagramme de prédominance de l'acide benzoïque de  $pK_A = 4,2$  et de l'ammoniac de  $pK_A = 9,2$

- Effectuer une impression de l'écran es diagrammes obtenus.
- Déterminer pour chaque cas, quelle est la forme prédominante à  $pH = 6$ . On donnera la formule semi-développée de ces espèces chimiques prédominantes.

Source : <https://www.f-legrand.fr/scidoc/docimg/sciphys/chimieanalyt/acide/acide.html>

```
import numpy
import math
from matplotlib.pyplot import *

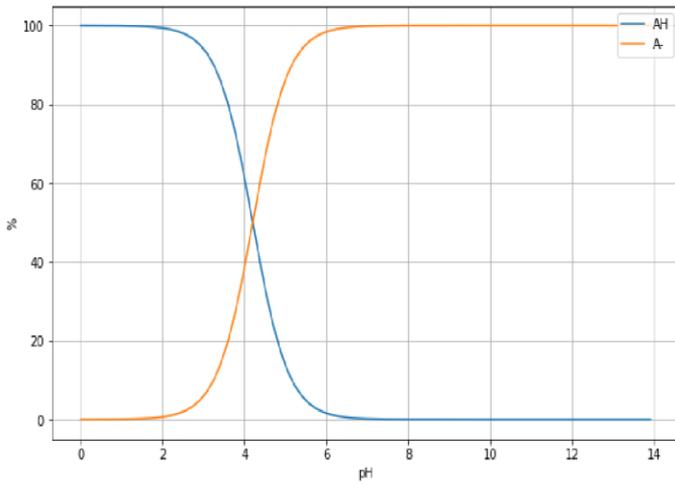
def pCO(pka,ph):
    return -math.log10((10**(-ph)-10**(-14+ph))*(1+10**(-ph+pka)))
def base(pka,ph):
    return 1.0/(1+10**(-ph+pka))
ph = numpy.arange(0,14,0.1)
n=len(ph)
b=numpy.zeros(n)
a=numpy.zeros(n)
pka=5                                     (On change la valeur du pKA sur cette ligne. Utiliser le point)
for k in range(n):
    b[k] = 100*base(pka,ph[k])
    a[k]=100-b[k]
figure(figsize=(10,6))
plot(ph,a,label="AH")
plot(ph,b,label="A-")
xlabel("pH")
ylabel("%")
grid()
legend(loc="upper right")
```

Réponses :

Acide benzoïque  $C_6H_5COOH$

Couple  $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$

Forme prédominante à  $pH = 6$  :  $C_6H_5COO^-$



Ammoniac  $NH_3$

Couple  $NH_4^+ / NH_3$

Forme prédominante à  $pH = 6$  : la forme acide  $NH_4^+$

