

## Objectifs

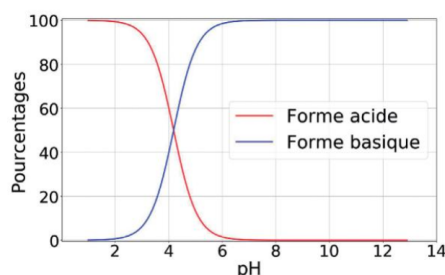
- Déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement final d'une transformation, modélisée par la réaction d'un acide sur l'eau.
- Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un couple acide-base de  $pK_A$  donné.

## Taux d'avancement final d'une réaction entre un acide et l'eau

On introduit dans un volume  $V$  d'eau distillée, une quantité  $n_A$  d'un acide noté  $AH$ .  $AH$  est l'acide du couple  $AH_{(aq)} / A^-_{(aq)}$ , dont la constante d'acidité est notée  $K_A$ . On définit  $pK_A = -\log(K_A)$

Pour le couple acide benzoïque/ion benzoate,  $pK_A = 4,19$  :

- Si  $c_a = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  alors :
  - le taux d'avancement final de la réaction entre l'acide et l'eau est 14,8 % ;
  - le pH de la solution est 3,43.
- Le diagramme de distribution est le suivant.



1. Compléter le tableau en quantité de matière suivant traduisant la réaction de l'acide avec l'eau.

mol.		$AH_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$A^-_{(aq)}$	+	$H_3O^+_{(aq)}$
État initial	$x = 0$			solvant				
Équilibre	$x_{\text{éq.}}$			solvant				

↳ Exprimer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre. L'ajout d'acide se fait sans variation de volume.

On note  $h$  la concentration en ions oxonium à l'équilibre,  $h = [H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq.}}$  et  $c_A = [AH_{(aq)}]_{\text{ini}}$ , la concentration initiale en acide de la solution.

2. Exprimer les concentrations à l'équilibre  $[AH_{(aq)}]_{\text{éq.}}$ ,  $[A^-_{(aq)}]_{\text{éq.}}$ , puis la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $AH_{(aq)} / A^-_{(aq)}$ , en fonction de  $h$ ,  $c_A$  et  $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

3. Montrer que  $h$  est solution d'une équation de la forme  $a \times h^2 + b \times h + c = 0$ , pour laquelle on donnera les expressions des coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  en fonction de  $K_A$ ,  $c_A$  et  $c^\circ$ .

4. Donner la solution positive de cette équation en fonction des coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et du déterminant  $\Delta$ .

↳ Compléter alors le programme fourni, et vérifier son bon fonctionnement sur l'exemple donné.

↳ Justifier la ligne de calcul du taux d'avancement final : **tau=h/concentration**

5. Utiliser le programme, pour compléter le tableau suivant qui rassemble les valeurs de  $\tau$  et du pH pour différentes concentrations initiales d'un même acide.

$c_A \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
$\tau \text{ (%)}$					
pH					

- ↳ Comment varie le taux d'avancement total lorsque la concentration initiale diminue ? Rédiger une phrase de synthèse de vos observations.
- ↳ Quelle réaction n'est plus négligeable pour de très faibles concentrations ?

6. De même, compléter le tableau donnant le taux d'avancement final de la réaction d'un acide avec l'eau, de concentration initiale  $c_A = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pour des  $pK_A$  de plus en plus petits.

$pK_a$	5	4	3	2	1
$\tau$ (%)					

- ↳ Comment varie le taux d'avancement total lorsque le  $pK_a$  diminue ? Est-ce une surprise ? Rédiger une phrase de synthèse de vos observations.

### Diagramme de distribution

Le second programme fourni réalise le diagramme de distribution d'un couple acide-base.

1. Compléter et exécuter le programme pour tracer le diagramme de distribution légendé de l'acide benzoïque.
2. En vous aidant du tableau d'avancement établi au paragraphe précédent, établir la relation simple entre  $c_A$ ,  $[A^-]_{\text{éq}}$  et  $[AH]_{\text{éq}}$ .
3. En utilisant la définition de la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $AH_{(\text{aq})} / A^-_{(\text{aq})}$  ou la relation de Henderson, montrer que  $[A^-]_{\text{éq}} = [AH]_{\text{éq}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}$ .

On veut déterminer les pourcentages à l'équilibre des deux formes de l'acide dissocié, par rapport à l'acide initialement introduit.

On note  $P_B$  le pourcentage à l'équilibre de la forme basique  $A^-_{(\text{aq})}$  et  $P_A$  le pourcentage à l'équilibre de la forme acide  $AH_{(\text{aq})}$ .

- 4.1. Donner les expressions de  $P_A$  et  $P_B$ , en fonction de  $c_A$ ,  $[A^-]_{\text{éq}}$  et  $[AH]_{\text{éq}}$ .
- 4.2. À l'aide des questions précédentes, montrer que :  $P_B = P_A \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}$  et  $P_A + P_B = 100 \%$ .

5. Montrer, en résolvant ce système d'équations, que les lignes de calcul des listes  $P_B$  et  $P_A$  du programme calculent bien ces pourcentages.

```
for i in range(120):
    pH.append(1+i/10)
    Pa.append(100/(1+10**(pH[i]-pKa)))
    Pb.append(100-Pa[i])
```