

TD

Exercice d'application

Savoirs et compétences :

- Méthode de dichotomie et méthode de Newton.

Exercice – pH d'une solution monoacide faible – 60 min. – Difficulté **

On se propose de montrer l'intérêt de résoudre numériquement une équation de la forme $f(x)=0$ pour déterminer le pH d'une solution de monoacide faible (noté AH dans la suite) connaissant la concentration de soluté apporté C (exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et le pK_a du couple AH/A^- .

- R** Dans toute la suite, les questions 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 sont à traiter avec le cours de sciences physiques. Seules les questions 8, 9, 10, 11, 12 et 13 font l'objet de ces travaux dirigés d'informatique.

Question 1 Écrire l'équation, noté (E), de la réaction de l'acide AH avec l'eau.

Question 2 Écrire l'équation, noté (AE), de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Pour les questions 3, 4, 5 et 6 on se place dans le cas où (AE) est négligeable devant (E).

Question 3 Montrer que (AE) est négligeable devant (E) à condition que $pH \leq 6,5$ (condition (C1)).

Question 4 On considère le cas où l'acide est fortement dissocié. Montrer que tel est le cas lorsque $pH \geq pK_a + 1$ (condition (C2)) et que dans ce cas le pH de la solution est donné par :

$$pH = -\log C \quad (1)$$

Question 5 On considère le cas où l'acide est faiblement dissocié. Montrer que tel est le cas lorsque $pH \leq pK_a - 1$ (condition (C3)) et que dans ce cas le pH de la solution est donné par :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C) \quad (2)$$

Question 6 On considère le cas où l'acide n'est ni faiblement ni fortement dissocié. Montrer que dans ce cas le pH de la solution est donné par :

$$pH = -\log \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a(K_a + 4C)}}{2} \right) \quad (3)$$

Dans la question 7, on se place dans le cas où (AE) n'est pas négligeable devant (E).

Question 7 Montrer que dans ce cas le pH de la solution est donné par $pH = -\log h$ où h est solution de l'équation du troisième degré :

$$h^3 + K_a h^2 - (K_e + K_a C) h - K_a K_e = 0 \quad (4)$$

Question 8 Écrire une fonction Python, appelée `pH_1`, prenant en paramètres la concentration C et retournant le pH de la solution à partir de la relation (1).

Question 9 Écrire une fonction Python, appelée `pH_2`, prenant en paramètres la concentration C et le pK_a , et retournant le pH de la solution à partir de la relation (2).

Question 10 Écrire une fonction Python, appelée `pH_3`, prenant en paramètres la concentration C et le pK_a , et retournant le pH de la solution à partir de la relation (3).

Question 11 Écrire une fonction Python, appelée `pH_4`, prenant en paramètres la concentration C , le pK_a et le nom de la méthode numérique (sous la forme d'une chaîne de caractères du type "dichotomie", "Newton") et retournant le pH de la solution en effectuant la résolution numérique de l'équation (4).

Il est toujours possible de calculer le pH de la solution en résolvant directement l'équation (4) puisqu'elle s'applique sans conditions. Toutefois, sa résolution n'est nécessaire que dans 7 cas sur 100. Dans les 93 autres cas, les relations (1), (2) et (3) sont suffisantes. On peut donc envisager d'appliquer le raisonnement suivant :

1. étape 1 : on calcule le pH à partir de (1). Si le pH vérifie les conditions (C1) et (C2) alors le calcul est terminé sinon on passe à l'étape 2 ;

2. étape 2 : on calcule le pH à partir de (2). Si le pH vérifie les conditions (C1) et (C3) alors le calcul est terminé sinon on passe à l'étape 3 ;
3. étape 3 : on calcule le pH à partir de (3). Si le pH vérifie la condition (C1) alors le calcul est terminé sinon on passe à l'étape 4 ;
4. étape 4 : on calcule le pH en résolvant l'équation (4).

Question 12 Écrire un programme Python permettant de calculer le pH d'une solution de monoacide faible. Ce

programme fera intervenir les fonctions pH_i ($i = 1, 2, 3$ ou 4) définies précédemment.

Question 13 En déduire le pH d'une solution d'acide nitreux [$\text{p}K_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$ et celui d'une solution d'acide éthanioïque [$\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$] dans les quatre cas suivants :

1. $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
2. $C = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
3. $C = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
4. $C = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On rappelle que le $\text{p}K_e$ de l'eau est 14.