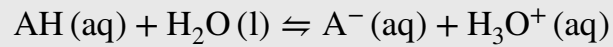


La mise en solution d'un acide AH dans de l'eau s'accompagne d'une diminution du pH qui est le signe d'une augmentation de la concentration des ions oxonium.

Ceci conduit à proposer une réaction modélisant le transfert d'ion hydrogène :



La constante d'équilibre de la réaction est notée K_a .

On appellera C la concentration apportée en acide et V le volume de la solution.

1. Compléter le tableau d'avancement de la transformation.

équation		AH + H ₂ O $\rightleftharpoons$ A ⁻ + H ₃ O ⁺			
état	avancement	quantité de matière			
initial	$x = 0$	$C \times V$	—	0	0
final	$x = x_f$	$C \times V - x_f$	—	x_f	x_f

2. Compléter.

$$Q_{r,eq} = \frac{\frac{x_f}{V} \times \frac{x_f}{V}}{\frac{CV - x_f}{V} \times c^\circ} = K_a$$

3. En déduire que x_f est solution de l'équation du second degré :

$$x_f^2 + x_f \cdot 10^{-pK_a} \cdot c^\circ \cdot V - 10^{-pK_a} \cdot c^\circ \cdot C \cdot V^2 = 0$$

$$\frac{x_f^2}{V^2} = K_a \cdot \left(\frac{CV - x_f}{V} \right) \cdot c^\circ \quad \text{et comme } K_a = 10^{-pK_a}, \quad x_f^2 = V^2 \cdot 10^{-pK_a} \cdot C \cdot c^\circ - V^3 \cdot 10^{-pK_a} \cdot x_f \cdot c^\circ$$

L'utilisation d'un langage de programmation permet, en complément d'une résolution « à la main », de faire varier aisément les paramètres pK_a et C pour étudier leur influence sur le taux d'avancement final τ de la réaction. L'objectif est de dégager les modèles d'acide faible et d'acide fort, et les limites de leur utilisation.

4. En exprimant x_f en fonction du taux d'avancement τ , en déduire que τ est racine de l'équation :

$$C \cdot \tau^2 + 10^{-pK_a} \cdot c^\circ \cdot \tau - 10^{-pK_a} \cdot c^\circ = 0$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{x_f}{CV} \Rightarrow x_f = \tau CV$$

En injectant dans l'équation précédente et en divisant par CV^2 , on obtient bien l'équation proposée.

5. Que peut-on dire du discriminant de cette équation ?

Par identification avec un trinôme $a\tau^2 + b\tau + c$, on a $a = C$, $b = 10^{-pK_a} \cdot c^\circ$ et $c = -b$

$$\Delta = (10^{-pK_a} \cdot c^\circ)^2 + 4 \cdot C \cdot 10^{-pK_a} \cdot c^\circ > 0 \quad (\text{et même } > (10^{-pK_a} \cdot c^\circ)^2, \text{ utile pour la question suivante})$$

6. Déterminer les deux racines de l'équation. Laquelle est-elle physiquement acceptable ?

$$\tau_1 = \frac{1}{2} \left(-10^{-pK_a} \cdot c^\circ + \sqrt{\Delta} \right), \quad \tau_2 = \frac{1}{2} \left(-10^{-pK_a} \cdot c^\circ - \sqrt{\Delta} \right) < 0$$

Comme $\sqrt{\Delta} > 10^{-pK_a} \cdot c^\circ$, τ_1 est positive et donc acceptable.

7. Déterminer le pH correspondant.

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \right) = -\log \left(\frac{x_f}{V \cdot c^\circ} \right) = -\log \left(\frac{\tau \cdot C}{c^\circ} \right)$$

On code ci-dessous une fonction python prenant en argument les paramètres a, b, c de l'équation du second degré $a\tau^2 + b\tau + c = 0$ et retournant la valeur de l'avancement final τ et du pH.

Rq : la racine carrée s'obtient avec `np.sqrt()` et le logarithme décimal par `np.log10()`.

8. Compléter le code :

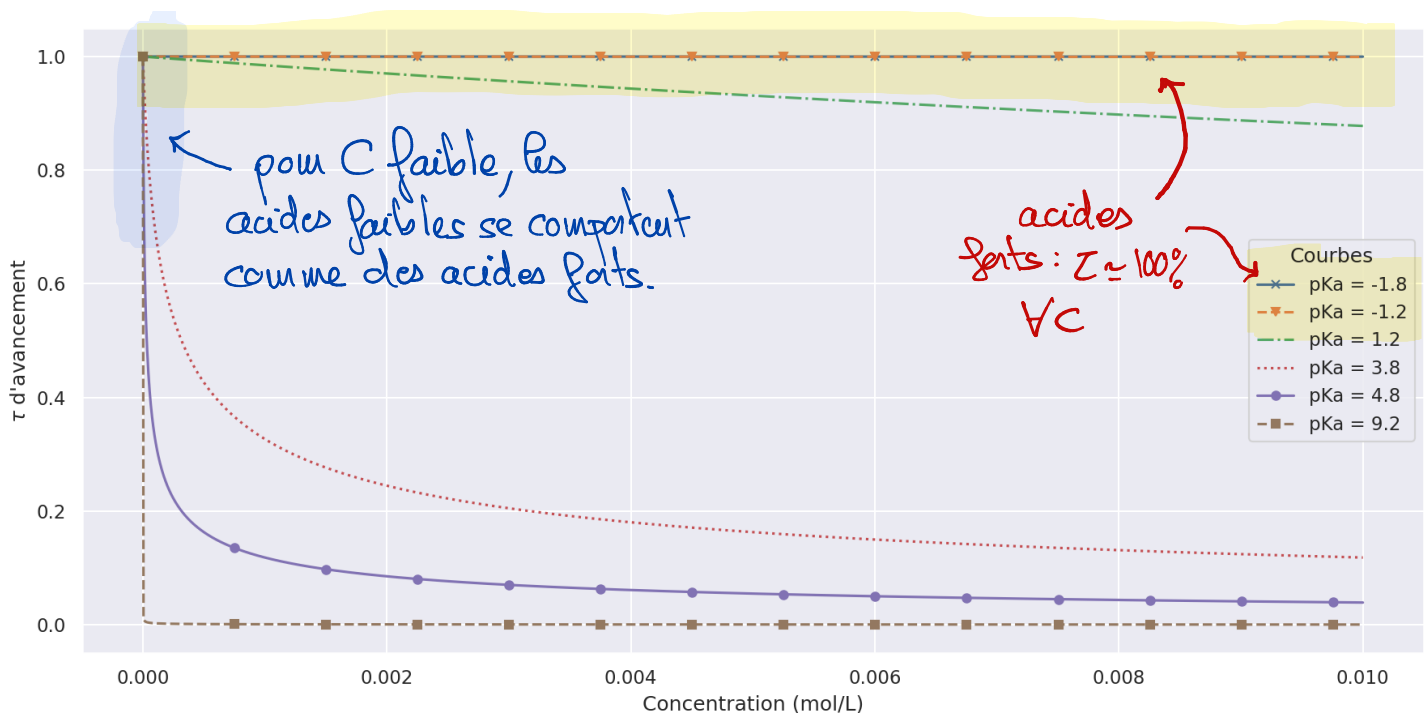
```
import numpy as np

def final(a,b,c):
    if a == 0:
        return 1, 7 # tau, pH pour C = 0
    Delta = b**2 - 4*a*c
    tau = (-b + np.sqrt(Delta))/(2*a)
    pH = - np.log10(tau * a) # car C = a ici
    return tau, pH
```

On peut maintenant créer un graphique où se superposent les courbes représentant le taux d'avancement final en fonction de la concentration apportée en acide pour différents pK_a , ainsi que les courbes du pH en fonction de la concentration.

Les différents acides considérés sont :

l'acide nitrique ($pK_a = -1,8$), l'iodure d'hydrogène ($pK_a = -1,2$), l'acide dichloroéthanique ($pK_a = 1,2$), l'acide méthanoïque ($pK_a = 3,8$), l'acide éthanique ($pK_a = 4,8$) et le chlorure d'ammonium ($pK_a = 9,2$).



Pour une concentration donnée, les valeurs calculées montrent que le taux d'avancement est une fonction **décroissante** du pK_a du couple de l'acide.

Ceci permet d'utiliser le pK_a pour comparer la force des acides : **plus le pK_a du couple de l'acide est faible, plus l'acide est fort**, c'est-à-dire que le taux d'avancement de sa réaction avec l'eau est **grand**.

Parmi les différents acides, ceux appartenant à des couples de pK_a négatifs présentent des taux d'avancement proches de **100%** quelle que soit la concentration apportée en acide dans la solution. Ces acides sont qualifiés de **forts**.

Un acide est dit fort si la transformation acide-base mise en jeu avec l'eau est quasi-totale.

Par conséquent, les acides **forts** cèdent totalement un ion **hydrogène** à l'eau. Les solutions aqueuses d'acide **fort** sont modélisées par des solutions contenant des ions **oxonium** (et la base conjuguée de l'acide). Par exemple, l'acide chlorhydrique est une solution d'ions **oxonium** et **chlorure** (H_3O^+ , Cl^-); les solutions aqueuses d'acide nitrique sont décrites comme des solutions d'ions **oxonium** et **nitrate** (H_3O^+ , NO_3^-).

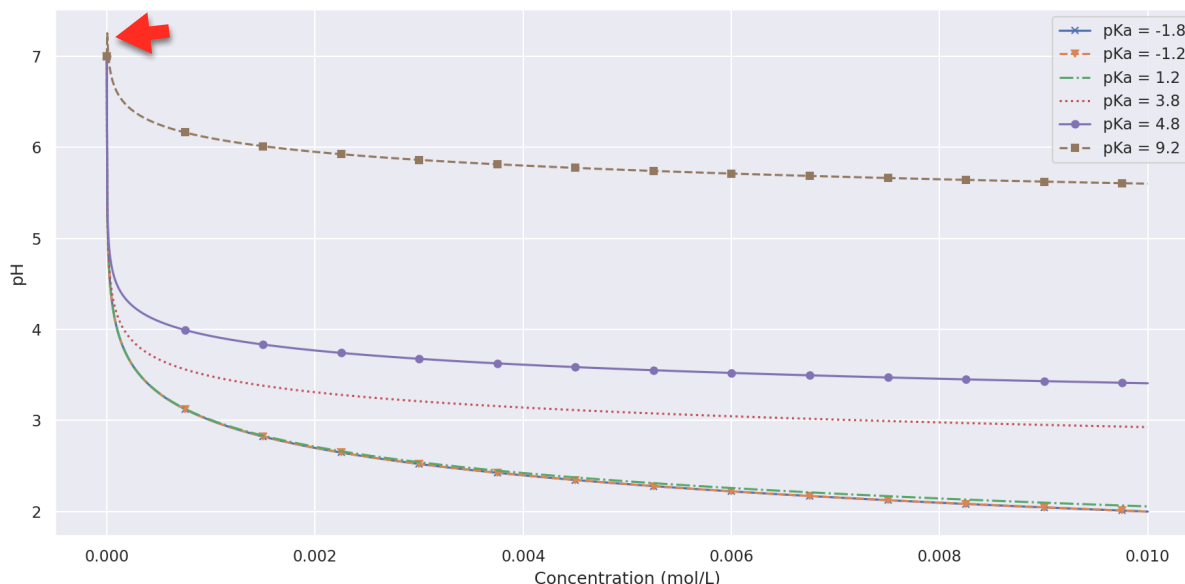
Par opposition, les acides appartenant à des couples de pK_a positifs sont qualifiés de **faibles** :

un acide est dit faible si la transformation acide-base mise en jeu avec l'eau est non totale.



Limites du modèle d'acide fort :

La valeur du pK_a n'est pas la seule à influencer la valeur du taux d'avancement de la réaction entre l'acide et l'eau. La concentration en acide apportée à laquelle est préparée la solution a également une influence. Les calculs réalisés montrent qu'à **petite** concentration, les acides, bien qu'ils soient qualifiés de faibles, tendent à être dissociés **totalement** dans l'eau. Distinguer les acides forts et les acides faibles sur la base de la valeur du pK_a du couple n'est par conséquent adapté qu'à des gammes de concentrations en quantités de matière « habituelles », c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-3} mol.L $^{-1}$.



D'autre part, l'observation des valeurs de pH calculées pour des solutions peu concentrées de chlorure d'ammonium permet d'invalider la modélisation mise en œuvre dans le cas de solutions peu concentrées d'acides faibles. En effet, certaines valeurs de pH basiques sont en contradiction avec le caractère acide constaté expérimentalement par mesure de pH.

L'explication est que la modélisation correcte du système ne peut alors plus reposer seulement sur la réaction d'échange d'ion hydrogène entre l'acide introduit et l'eau, il faut aussi considérer la réaction d'autoprotolyse de l'eau. La prise en compte quantitative de cette situation dépasse le cadre du programme de la classe de terminale.