

## PROGRAMMER EN PYTHON

### FICHE 5 : DÉTERMINER L'ÉTAT FINAL D'UN SYSTÈME SIÈGE D'UNE TRANSFORMATION

#### Notions et contenus du programme de l'enseignement de spécialité de première

Tableau d'avancement

Avancement final, avancement maximal, caractère total ou non total d'une transformation.

#### Notions et contenus du programme de l'enseignement de spécialité de terminale

Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau

Cas limite des acides forts et des bases fortes dans l'eau.

#### Capacités

Déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation.

Associer le caractère fort d'un acide (d'une base) à la transformation quasi-totale de cet acide (cette base) avec l'eau.

Prévoir la composition finale d'une solution aqueuse de concentration donnée en acide fort ou faible apporté.

Comparer la force de différents acides ou de différentes bases dans l'eau.

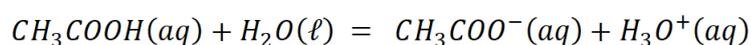
#### Capacité numérique

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.

### Cadre de l'étude

Le programme de spécialité de la classe de terminale introduit les transformations acide-base et aborde plus spécifiquement la détermination de la composition, à l'état final, d'une solution obtenue par introduction d'un acide dans de l'eau.

La mise en solution d'acide 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, comme par exemple dans le cas de l'acide éthanoïque :



Le bilan de matière de cette transformation est facilité par l'utilisation d'un tableau d'avancement suivant,  $C$  étant la concentration apportée en acide éthanoïque et  $V$  le volume de la solution préparée :

	$H_3COOH(aq) + H_2O(\ell) = CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
$x = 0 \text{ mol}$	$C V$	solvant	0	0
$x$	$C V - x$	solvant	$x$	$x$

Dans l'état final, le système atteint un état d'équilibre chimique caractérisé par l'égalité du quotient de réaction<sup>1</sup> avec la constante d'équilibre  $K(T)$ , ici nommée constante d'acidité  $K_a = 10^{-pK_a}$ .

$$Q_{r,eq} = K(T) \Rightarrow \frac{a_{CH_3COO^- eq} \cdot a_{H_3O^+ eq}}{a_{CH_3COOH eq} \cdot a_{H_2O eq}} = K_a \Rightarrow \frac{x_{eq}^2}{(C V - x_{eq}) \cdot C^\circ V} = K_a$$

La détermination de la valeur de l'avancement à l'état final  $x_{eq}$  permet de déterminer totalement la composition de la solution. Cet avancement est solution de l'équation du second degré :

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

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 de la réaction. L'objectif est de dégager les modèles d'acide faible et d'acide fort, et les limites de leur utilisation.

Le taux d'avancement  $\tau$  est défini par comparaison de l'avancement final à l'équilibre avec l'avancement maximal qui correspondrait à la valeur de l'avancement si la transformation est totale, ici  $x_{max} = C V$ .

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{x_{eq}}{C V}$$

Calculer le taux d'avancement final  $\tau$  revient à résoudre l'équation :

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

1. Les activités des espèces dissoutes sont assimilées au rapport de leur concentration en quantité de matière sur une concentration de référence  $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Par exemple,  $a_{CH_3COOH eq} = \frac{x_{eq}}{C^\circ}$ . Cette approximation est valable pour des solutés peu concentrés.

## Résolution de l'équation du second degré avec python<sup>2</sup>

Après importation de la bibliothèque `numpy`, une procédure, nommée `polynome(a, b, c)`, est définie. Ses arguments sont les coefficients du polynôme sous forme canonique  $ax^2 + bx + c$ .

```
import numpy as np

def polynome(a,b,c):
    Delta = float(b**2-4*a*c)
    if Delta<0:
        print(«le polynôme n'a pas de racines réelles»)
    elif Delta>=0:
        if Delta==0:
            T=-b/(2*a)
            print(T)
        if Delta>0:
            T1=(-b-np.sqrt(Delta))/(2*a)
            T2=(-b+np.sqrt(Delta))/(2*a)
            print(T1,T2)
```

## Résultats de simulation

Les valeurs calculées des taux d'avancement pour différents acides et différentes concentrations sont reportées dans des tableaux ci-après. Le taux d'avancement final est le nombre `T2` renvoyé par la fonction `polynome(C, 10-pKa, -10-pKa)`<sup>3</sup>.

Ces tableaux indiquent également la valeur calculée du *pH* de la solution, ainsi que la valeur que prendrait le *pH* si la dissociation de l'acide était totale, c'est-à-dire si la transformation modélisée par la réaction entre cet acide était totale (modèle d'un acide fort). Ces valeurs sont aisément calculées en remarquant que la concentration en ions oxonium  $H_3O^+$  à l'équilibre chimique s'exprime  $[H_3O^+]_{eq} = \tau \cdot C$ , et que dans l'hypothèse d'une dissociation totale,  $[H_3O^+]_{max} = C$ .

```
pH_calc=-np.log10(T2*a)
pH_tot=-np.log10(a)
print(pH_calc,pH_tot)
```

2. Un script simplifié est proposé à la fin de cette fiche. Son écriture nécessite néanmoins une analyse a priori du polynôme et de ses racines.

3. À condition d'entrer la valeur de *C* en mol.L<sup>-1</sup>, la saisie de la valeur de *C*<sup>o</sup> n'est pas utile puisque *C*<sup>o</sup> = 1 mol.L<sup>-1</sup>.

<b>Acide nitrique</b> $pK_a(HNO_3/NO_3^-) = -1,8$			
Concentration apportée	Taux d'avancement final	$pH_{calculé}$	$pH_{si\ acide\ fort}$
$C = 1.10^{-1} mol.L^{-1}$	100 %	1,0	1,0
$C = 1.10^{-2} mol.L^{-1}$	100 %	2,0	2,0
$C = 1.10^{-3} mol.L^{-1}$	100 %	3,0	3,0
$C = 1.10^{-4} mol.L^{-1}$	100 %	4,0	4,0
$C = 1.10^{-5} mol.L^{-1}$	100 %	5,0	5,0
$C = 1.10^{-6} mol.L^{-1}$	100 %	6,0	6,0

<b>Iodure d'hydrogène</b> $pK_a(HI/I^-) = -1,2$			
Concentration apportée	Taux d'avancement final	$pH_{calculé}$	$pH_{si\ acide\ fort}$
$C = 1.10^{-1} mol.L^{-1}$	99 %	1,0	1,0
$C = 1.10^{-2} mol.L^{-1}$	100 %	2,0	2,0
$C = 1.10^{-3} mol.L^{-1}$	100 %	3,0	3,0
$C = 1.10^{-4} mol.L^{-1}$	100 %	4,0	4,0
$C = 1.10^{-5} mol.L^{-1}$	100 %	5,0	5,0
$C = 1.10^{-6} mol.L^{-1}$	100 %	6,0	6,0

Retrouvez éduscol sur



**Acide dichloroéthanique**  $pK_a(Cl_2CHCOOH/Cl_2CHCOO^-) = 1,2$

Concentration apportée	Taux d'avancement final	$pH_{calculé}$	$pH_{si\ acide\ fort}$
$C = 1.10^{-1} mol.L^{-1}$	54 %	1,3	1,0
$C = 1.10^{-2} mol.L^{-1}$	88 %	2,1	2,0
$C = 1.10^{-3} mol.L^{-1}$	98 %	3,0	3,0
$C = 1.10^{-4} mol.L^{-1}$	100 %	4,0	4,0
$C = 1.10^{-5} mol.L^{-1}$	100 %	5,0	5,0
$C = 1.10^{-6} mol.L^{-1}$	100 %	6,0	6,0

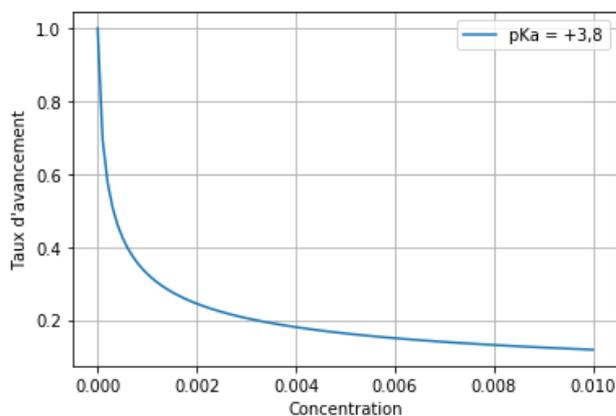
**Acide méthanoïque**  $pK_a(HCOOH/HCOO^-) = 3,8$

Concentration apportée	Taux d'avancement final	$pH_{calculé}$	$pH_{si\ acide\ fort}$
$C = 1.10^{-1} mol.L^{-1}$	4 %	2,4	1,0
$C = 1.10^{-2} mol.L^{-1}$	12 %	2,9	2,0
$C = 1.10^{-3} mol.L^{-1}$	33 %	3,5	3,0
$C = 1.10^{-4} mol.L^{-1}$	70 %	4,2	4,0
$C = 1.10^{-5} mol.L^{-1}$	94 %	5,0	5,0
$C = 1.10^{-6} mol.L^{-1}$	99 %	6,0	6,0

Acide éthanóïque $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$			
Concentration apportée	Taux d'avancement final	$pH_{calculé}$	$pH_{si\ acide\ fort}$
$C = 1.10^{-1} mol.L^{-1}$	1 %	2,9	1,0
$C = 1.10^{-2} mol.L^{-1}$	4 %	3,4	2,0
$C = 1.10^{-3} mol.L^{-1}$	12 %	3,9	3,0
$C = 1.10^{-4} mol.L^{-1}$	33 %	4,5	4,0
$C = 1.10^{-5} mol.L^{-1}$	70 %	5,2	5,0
$C = 1.10^{-6} mol.L^{-1}$	94 %	6,0	6,0

Chlorure d'ammonium $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$			
Concentration apportée	Taux d'avancement final	$pH_{calculé}$	$pH_{si\ acide\ fort}$
$C = 1.10^{-1} mol.L^{-1}$	0,007 %	5,1	1,0
$C = 1.10^{-2} mol.L^{-1}$	0,02 %	5,6	2,0
$C = 1.10^{-3} mol.L^{-1}$	0,07 %	6,1	3,0
$C = 1.10^{-4} mol.L^{-1}$	0,3 %	6,6	4,0
$C = 1.10^{-5} mol.L^{-1}$	0,8 %	7,1 <sup>4</sup>	5,0
$C = 1.10^{-6} mol.L^{-1}$	2 %	7,6 <sup>3</sup>	6,0

### Cas de l'acide méthanoïque



Le graphique montre que pour la même équation de réaction et par conséquent, la même valeur de constante d'équilibre, le taux d'avancement dépend des conditions expérimentales la concentration initiale de l'acide.

Retrouvez éduscol sur

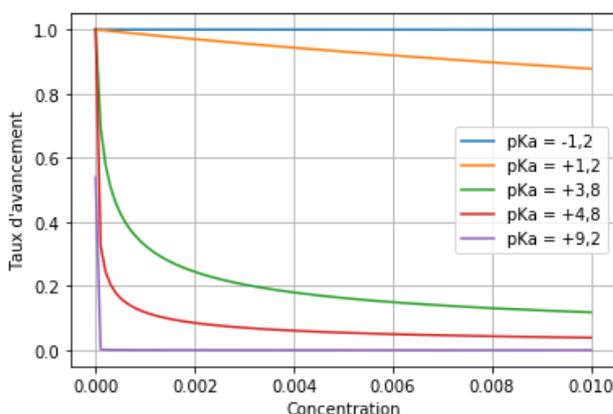


4. Voir plus loin pour les limites de la modélisation mise en œuvre.

## Influence du $pK_a$ du couple auquel appartient l'acide

La mise en solution d'un acide dans l'eau contribue à produire des ions oxonium  $H_3O^+$  et par conséquent à acidifier le milieu. 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.

	$pK_a = -1,8$	$pK_a = -1,2$	$pK_a = 1,2$	$pK_a = 3,8$	$pK_a = 4,8$	$pK_a = 9,2$
$C = 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	100 %	99 %	54 %	4 %	1 %	0,007 %
$C = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	100 %	100 %	88 %	12 %	4 %	0,02 %
$C = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	100 %	100 %	98 %	33 %	12 %	0,07 %
$C = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	100 %	100 %	100 %	70 %	33 %	0,3 %
$C = 1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	100 %	100 %	100 %	94 %	70 %	0,8 %
$C = 1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	100 %	100 %	100 %	99 %	94 %	2 %



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, certains présentent des taux d'avancement proches de 100 % quelle que soit la concentration apportée en acide dans la solution. Cette situation se retrouve pour des acides appartenant à des couples de  $pK_a$  négatifs. 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  $H_3O^+$  (aq) et  $Cl^-$  (aq) ; les solutions aqueuses d'acide nitrique sont décrites comme des solutions d'ions  $H_3O^+$  (aq) et  $NO_3^-$  (aq).

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.**

Retrouvez éducol sur



## 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 apporté à laquelle est préparée la solution a également une influence.

Les calculs réalisés montrent qu'à faible concentration, les acides, même qualifiés intrinsèquement 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  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

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 proposée est que deux réactions sont nécessaires pour modéliser correctement ces systèmes : la réaction d'échange d'ion hydrogène entre l'acide introduit et l'eau, et 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.

### Pour aller plus loin...<sup>5</sup>

#### Simplifier le script pour renvoyer directement le taux d'avancement et le pH

Le script précédent proposait une détermination du taux d'avancement  $\tau$  en suivant les étapes classiques de détermination des racines d'un polynôme de degré 2.

Cependant, du point de vue chimique, il n'est pas nécessaire de coder l'ensemble de la résolution puisque :

- le discriminant est strictement positif quelles que soient les valeurs du  $pK_a$  et de la concentration  $C$  ;
- le polynôme admet deux racines réelles, dont une seule, positive, est physiquement acceptable ( $0 \leq \tau \leq 1$ ).

Cette analyse permet de simplifier le script pour qu'il ne renvoie que la racine positive. Disposant du taux d'avancement final  $\tau$ , il devient aisé de calculer le  $pH$  de la solution :

$$[H_3O^+]_{eq} = \tau \cdot C \Rightarrow pH = -\log\left(\tau \cdot \frac{C}{C^0}\right)$$

```
import numpy as np

def tau(a,b,c):
    Delta = float(b**2-4*a*c)
    T=(-b+np.sqrt(Delta))/(2*a)
    ph=-np.log10(T*a)
    return (T,ph)
```

5. Ces scripts sont proposés pour faciliter la recherche des valeurs numériques de taux d'avancement et de  $pH$  pour les professeurs. Rien n'empêche cependant de les utiliser avec des élèves en fonction des objectifs du professeur et des capacités développées par ses élèves en programmation.

L'exécution de la procédure `tau(C, 10-pKa, -10-pKa)` renvoie de deux valeurs. La première est le taux d'avancement final  $\tau$ , la seconde est le  $pH$  de la solution.

Par exemple, pour une solution à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide éthanoïque apporté ( $pK_a = 4,8$ ), l'exécution de `tau(.1, 10-4,8, -10-4,8)` dans la console renvoie :

```
In [8]: tau(.1, 10**(-4.8), -10**(-4.8))
Out[8]: (0.01251025886363751, 2.902733703744934)
```

ce qui se lit :  $\tau = 0,013 = 1,3 \%$  et  $pH = 2,9$ .

### Automatiser la recherche des valeurs de $\tau$ et de $pH$ pour une gamme de plusieurs concentrations

L'utilisation d'une boucle permet de procéder aux calculs des valeurs de  $\tau$  et de  $pH$  pour plusieurs concentrations sans avoir à relancer manuellement la procédure `tau` pour chaque valeur de concentration.

En se limitant à l'ensemble des concentrations  $\{1.10^{-1}, 1.10^{-2}, 1.10^{-3}, 1.10^{-4}, 1.10^{-5}, 1.10^{-6}\} \text{ mol.L}^{-1}$ , la procédure `acide(pKa)` utilise une boucle `while` pour balayer les différentes valeurs de la concentration  $C$ , exécute la procédure `tau` pour calculer les valeurs de  $\tau$  et de  $pH$ , puis les stocke dans des listes.

```
import numpy as np

def acide(pKa) :
    T=[]
    ph=[]
    i=1
    while i<7 :
        x,y=tau(10**(-i), 10**(-pKa), -10**(-pKa))
        T.append(x)
        ph.append(y)
        i=i+1
    return (T,ph)
```

L'exécution de la procédure `acide(pKa)` renvoie deux listes de valeurs numériques. La première contient les valeurs des taux d'avancement  $\tau$ , la seconde, celles des  $pH$  pour les six valeurs de concentrations  $C$ .

Par exemple, pour l'acide éthanoïque ( $pK_a = 4,8$ ), l'exécution de `acide(4,8)` dans la console renvoie :

```
In [10]: acide(4.8)
Out[10]:
([0.01251025886363751,
 0.03902615664482992,
 0.11821723644177204,
 0.32667286318778,
 0.6951235030718286,
 0.9437972674565395],
 [2.902733703744934,
 3.4086442165929447,
 3.9273191973481296,
 4.485886940998383,
 5.1579380271545245,
 6.025121284388985])
```

ce qui se lit :

Concentration apportée	Taux d'avancement final	$pH_{calculé}$
$C = 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	1 %	2,9
$C = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	4 %	3,4
$C = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	12 %	3,9
$C = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	33 %	4,5
$C = 1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	70 %	5,2
$C = 1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	94 %	6,0

Retrouvez éduscol sur



Retrouvez éducol sur

