

Devoir 1 à rendre le 11 Septembre

Les solutions aqueuses sont des exemples de systèmes chimiques complexes ; la détermination de leur composition repose sur un modèle désigné par *modèle de la réaction prépondérante (RP)*. Il s'agit ici de vérifier sa validité et d'illustrer ce modèle sur quelques exemples simples.

I. Composition et pH d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque ou dichloroéthanoïque

Données :

Produit ionique de l'eau à 298 K $K_e = 10^{-14}$

Constantes d'acidité à 298 : $K_a = 10^{-pK_a}$

$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ $pK_a = 4,8$

$\text{Cl}_2\text{CHCOOH} / \text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$ $pK_a = 1,3$

Q1. Proposer un protocole expérimental permettant de vérifier que l'acide éthanoïque CH_3COOH est un acide faible en solution aqueuse.

On considère une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration molaire C . On se propose dans un premier temps de déterminer rigoureusement sa composition.

Q2. Ecrire l'équation bilan des 2 réactions effectivement observées dans cette solution et exprimer leur constante d'équilibre.

En déduire la composition de la solution à l'équilibre en fonction des avancements volumiques x_1 et x_2 des deux réactions et établir le système de deux équations permettant de déterminer, en fonction de C , les valeurs de ces deux avancements.

Q3. On désigne par h la concentration molaire à l'équilibre des ions oxonium : $h = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$.

Exprimer h en fonction des deux avancements volumiques x_1 et x_2 puis montrer que h vérifie l'équation du troisième degré :

$$h = \frac{CK_a}{h+K_a} + \frac{K_e}{h} \quad \text{ou} \quad h^3 + K_a h^2 - (CK_a + K_e)h - K_a K_e = 0 \quad (\text{Eq.1})$$

Montrer que la connaissance de la valeur de h permet de déterminer quantitativement la composition de la solution.

La difficulté de résolution analytique de l'équation (Eq.1) est à l'origine du modèle de la RP : l'analyse rigoureuse ci-dessus est remplacée par une analyse simplifiée moyennant une ou des hypothèses.

Q4. Enoncer l'hypothèse classique (H1) permettant de modéliser la solution aqueuse d'acide éthanoïque comme un système à une réaction chimique ; exprimer dans ce cadre l'équation vérifiée par h (Eq.2) et préciser en fonction de h la composition de la solution.

Enoncer la deuxième hypothèse simplificatrice usuelle et exprimer alors le pH (Eq.3)

Résoudre les équations Eq.2 et Eq.3 pour $C = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.

Reprendre les calculs pour l'acide dichloroéthanoïque Cl_2CHCOOH .

Commenter les résultats obtenus.

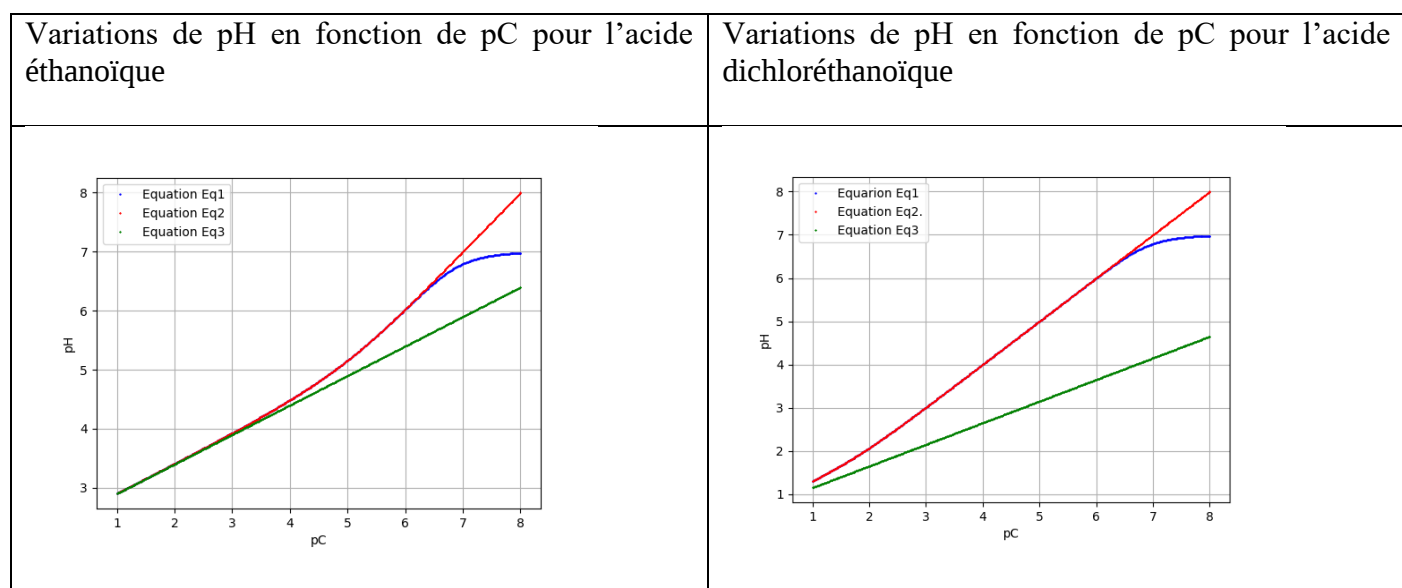
Q5. L'objet de cette question est de vérifier numériquement (à l'aide du langage Python) la validité du modèle introduit dans la question **Q4** et de regarder l'influence des grandeurs C et pK_a considérées comme des paramètres.

Compléter le script fourni de façon à

- tracer sur un même graphe les variations des valeurs de pH obtenues en résolvant les équations Eq.1, Eq.2, Eq.3 en fonction de $pC = -\log C$ pour les acides éthanoïque et dichloroéthanoïque.
- tracer sur un même graphe les variations des valeurs de pH obtenues en résolvant les équations Eq.2, Eq.3 en fonction du pK_a pour une concentration $C = 0.01 \text{ molL}^{-1}$.
- déterminer rigoureusement les valeurs des avancements volumiques x_1 et x_2 pour une solution d'acide éthanoïque et une solution d'acide dichloroéthanoïque de concentration $C = 0.01 \text{ molL}^{-1}$. Les valeurs devront figurer dans le devoir.

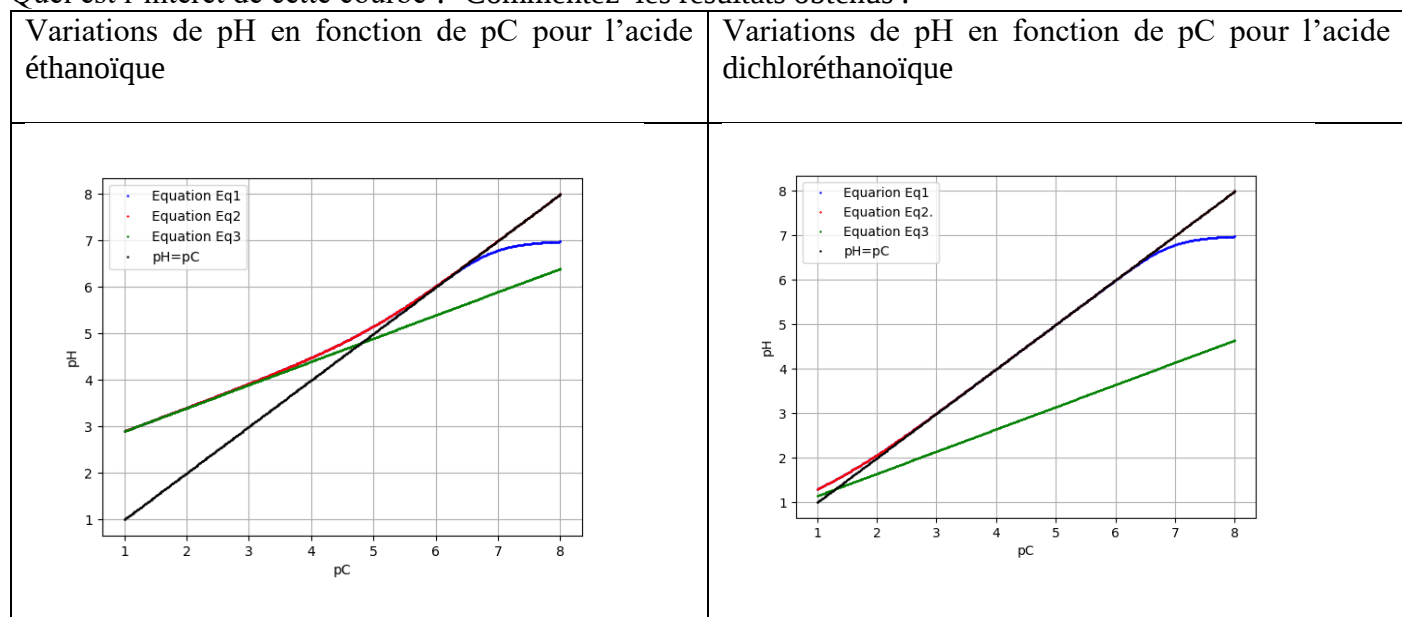
La résolution des équations se fera à l'aide de la fonction bisect dont les caractéristiques sont rappelées en annexe.

Les premières courbes demandées sont représentées ci-dessous :



Pour chacun des 2 acides, commenter ces courbes, discuter de la validité des hypothèses.

Aux courbes précédentes, on a ajouté, pour chacun des acides, la courbe associée au modèle $pH = pC$. Quel est l'intérêt de cette courbe ? Commentez les résultats obtenus.



II. Réaction prépondérante : détermination et applications

Q6. A la lumière de ce qui précède et de vos connaissances , proposer une définition et une méthode de détermination de la RP .

Q7. Pour un mélange équimolaire d'acide et de base conjugués , écrire l'équation bilan de la RP et donner sa constante d'équilibre . En déduire alors le pH de cette solution .

Pour un mélange équimolaire d'acide dichloroéthanoïque et ion dichloroéthanoate ($C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$) , on mesure un $\text{pH} = 2,1$. Interpréter .

Q8. La glycine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ est le plus simple des acides α -aminés (constituants des protéines , macromolécules aux fonctions biologiques multiples). C'est un solide incolore , totalement soluble dans l'eau . En solution aqueuse , la glycine présente des propriétés acido-basiques caractérisées par $\text{pK}_{\text{a}1} = 2,3$ et $\text{pK}_{\text{a}2} = 9,6$.

On observe que la forme moléculaire $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ est ultra-minoritaire dans l'eau devant la forme zwitterionique $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$. Interpréter la formation de cette dernière forme .

Déterminer l'équation bilan de la RP pour une solution aqueuse de glycine de concentration $C = 0,01 \text{ molL}^{-1}$ et en déduire son pH .

Q9. L'acétate d'argent est un sel peu soluble dans l'eau caractérisé par un produit de solubilité égal à $2 \cdot 10^{-3}$. En utilisant le modèle de la RP , déterminer la solubilité de l'acétate d'argent dans l'eau et le pH d'une solution saturée .

III- Solution commerciale d'eau de Javel

La solution commerciale d'hypochlorite de sodium, plus communément appelée eau de Javel, est habituellement obtenue par barbotage de dichlore dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, en quantité telle que le pH de la solution commerciale est supérieur à 11.

La composition d'une eau de Javel est donnée par le «pourcentage en chlore actif», défini comme le rapport de la masse de dichlore nécessaire à sa préparation à la masse totale de la solution.

Q10-Écrire l'équation de la réaction mise en jeu lors de la préparation de l'eau de Javel par barbotage de dichlore gazeux dans une solution aqueuse de soude et calculer sa constante thermodynamique d'équilibre à 298 K.

Q11-Déterminer la concentration en ion hypochlorite dans une eau de Javel commerciale à 4,8% de chlore actif, de densité 1,07.

Q12-En déduire un protocole opératoire de préparation de 250 mL d'une solution solution S_1 de concentration $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions hypochlorite ClO^- préparée à partir d'une solution commerciale d'eau de Javel

Avant d'utiliser la solution S_1 ainsi préparée, on se propose de la titrer par un dosage indirect. On dispose d'une solution d'iodure de potassium, d'une solution de thiosulfate de sodium et d'une solution d'acide sulfurique. Les diagrammes potentiel-pH superposés de l'eau, du chlore et de l'iode sont fournis dans les données, en fin d'énoncé.

Q13-Discuter de la stabilité de l'eau de Javel.

Q14-Proposer un protocole de dosage indirect de l'eau de Javel. On justifiera les choix en utilisant les diagrammes potentiel-pH fournis. On indiquera les équations impliquées dans les différentes étapes du dosage. On expliquera comment est repérée l'équivalence. On expliquera pourquoi ce dosage est qualifié d'indirect.

Données

Masses molaires atomiques en gmol^{-1}

H : 1 O : 16 Cl : 35,5 Na : 23

Potentiels standard d'oxydoréduction, à 298 K

$E^\circ (\text{Cl}_2 (\text{g}) / \text{Cl}^- (\text{aq})) = 1,36 \text{ V}$

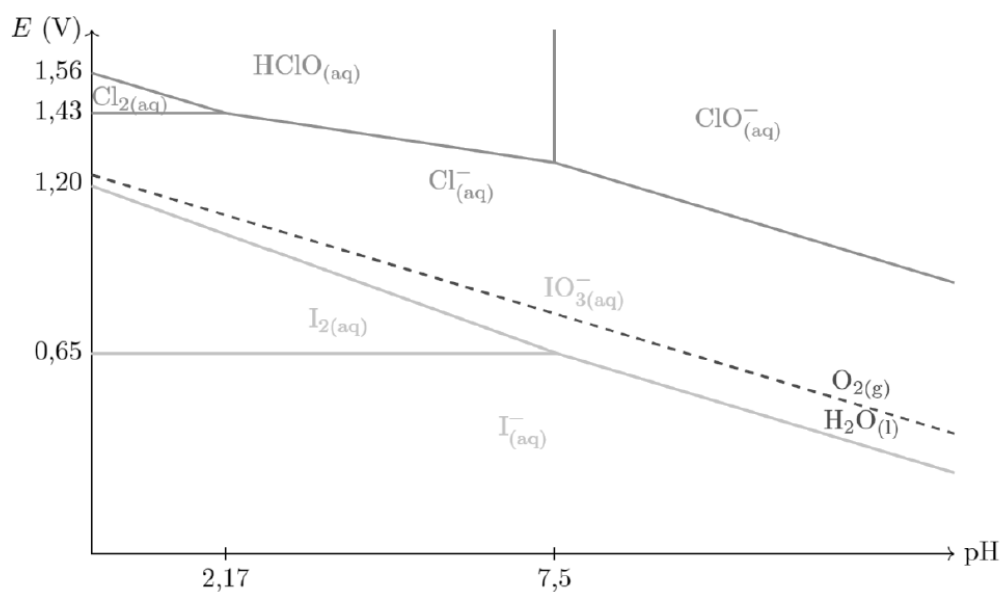
$E^\circ (\text{ClOH} (\text{aq}) / \text{Cl}_2 (\text{g})) = 1,61 \text{ V}$

$E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})) = 0,09 \text{ V}$

$\text{p}K_a$ de couples acide-base, à 298 K

$\text{p}K_a (\text{ClOH} / \text{ClO}^-) = 7,5$

Diagrammes E-pH (eau, chlore, iode). La concentration des tracés est de 0,1 mol/L



Annexe 1 : Utilisation de la fonction bisect pour résoudre une équation

- La fonction `bisect` doit être chargée à partir du module `scipy.optimize` :

Chargement du module : `from scipy.optimize import bisect`

- Cette méthode de résolution numérique concerne une équation du type $f(x) = 0$, il faut préciser les bornes de l'intervalle $[a,b]$ dans lequel on cherche la solution .

■ Utilisation de bisect

① Définir la fonction f

② Introduire la fonction `bisect` sachant qu'elle renvoie un nombre ,
les paramètres d'entrée de la fonction `bisect` sont la fonction f , les bornes de l'intervalle

`solution = bisect(f,a,b)`

■ Exemple : résolution de l'équation $x^2 + 0.05x - 5.01 \cdot 10^{-4} = 0$

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import bisect
```

```
def f(x):
    return x**2 + 0.05*x - 5.01e-4
```

```
#résolution avec bisect
solution = bisect(f, 1e-7 , 1)
```