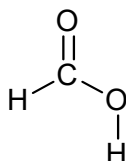


Exercice 2 – Loi de dilution d'Ostwald (4 points)

La loi de dilution d'Ostwald, du nom du chimiste allemand Wilhelm Ostwald (prix Nobel de chimie en 1909), énonce que plus une solution aqueuse d'acide faible est diluée, plus la réaction de l'acide faible avec l'eau est avancée, c'est-à-dire que le comportement d'un acide faible très dilué rejoint celui d'un acide fort.

L'acide méthanoïque est un acide utilisé couramment au laboratoire. Le but de cet exercice est de vérifier expérimentalement que cet acide suit la loi de dilution d'Ostwald.

La représentation développée de l'acide méthanoïque est :



Q1. Recopier la molécule puis entourer et nommer son groupe caractéristique.

On considère l'équilibre suivant : $\text{HCOOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$

Données :

- $\text{p}K_{\text{A}}(\text{HCOOH(aq)}/\text{HCOO}^-\text{(aq)}) = 3,8$;
- concentration standard : $c^\circ = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- pour discuter de l'accord du résultat d'une mesure avec une valeur de référence, on peut utiliser le quotient $\frac{|x-x_{\text{ref}}|}{u(x)}$ avec x la valeur mesurée, x_{ref} la valeur de référence et $u(x)$ l'incertitude-type associée à la valeur mesurée x .

On souhaite préparer une solution aqueuse d'acide méthanoïque, notée S_1 , de concentration en soluté apporté $C = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à partir d'une solution S_0 de concentration $C_0 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On dispose :

- de fioles jaugées de volumes 50 mL ou 200 mL ;
- de pipettes jaugées de volumes 10 mL, 20 mL ou 25 mL.

Q2. Déterminer la verrerie à utiliser pour effectuer cette dilution avec un seul prélèvement de S_0 .

Dans un premier temps, on mesure expérimentalement le pH de la solution aqueuse S_1 d'acide méthanoïque préparée précédemment. La valeur obtenue est $\text{pH} = 2,70$ avec une incertitude-type associée $u(\text{pH}) = 0,05$.

Dans un second temps, on cherche à déterminer la valeur théorique de ce pH, dans le cas où le comportement de l'acide étudié est celui d'un acide faible.

Q3. À l'aide d'un diagramme de prédominance, justifier que l'acide méthanoïque ne se dissocie pas totalement dans l'eau dans les conditions de l'expérience.

Q4. Déterminer la relation entre la constante d'acidité K_{A} et les concentrations en quantité de matière des différentes espèces à l'équilibre et la concentration standard c° .

Q5. Exprimer la constante d'acidité K_{A} en fonction uniquement de la concentration en ion oxonium à l'équilibre $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$, de la concentration en soluté apporté C et de la concentration standard c° .

Cette relation permet d'établir l'équation du second degré suivante :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 + K_A \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot c^0 - K_A \cdot C \cdot c^0 = 0 \quad (1)$$

La résolution de cette équation du second degré permet de déterminer la valeur théorique du pH de la solution S₁ préparée précédemment. Pour cela, on utilise un programme en langage Python (figure 1).

```

1  import math
2
3  pKa = 3.8
4  Ka = 10**(-pKa)
5  C = 4*10**(-2)                # mol/L
6  c0 = 1                        # mol/L
7
8  a = .....                     # pas d'unité
9  b = .....                     # mol/L
10 c = .....                     # mol2/L2
11
12 # Fonction permettant de calculer les racines
13 # de l'équation du second degré a.x^2+b.x+c=0
14 def calcul_racines(a, b, c):
15     # Calcul du discriminant
16     delta = b**2 - 4*a*c
17
18     # Discriminant négatif → erreur
19     if delta < 0:
20         return "Erreur : discriminant négatif, pas de racines réelles."
21
22     # Racines réelles
23     if delta == 0:
24         x = -b / (2*a)
25         return f"x1 = x2 = {x}"
26     else:
27         x1 = (-b + math.sqrt(delta)) / (2*a)
28         x2 = (-b - math.sqrt(delta)) / (2*a)
29         return f"x1 = {x1}\nx2 = {x2}"
30
31 resultat = calcul_racines(a, b, c)
32 print(resultat)

```

Figure 1. Script Python utilisé

Q6. Recopier sur la copie et compléter les lignes 8, 9 et 10 du programme permettant de calculer les solutions x1 et x2 de l'équation du second degré (1).

Le programme Python renvoie alors deux valeurs pour x1 et x2 :

```

x1 = 0.0024398528942488128
x2 = -0.0025983422134949244

```

Q7. Dédire des résultats renvoyés par le programme la valeur théorique du pH de la solution S₁ dans ce modèle. Vérifier l'accord entre la valeur expérimentale obtenue précédemment et cette valeur théorique, considérée comme référence.

On prépare plusieurs solutions en réalisant différentes dilutions de la solution S₀ et on mesure, pour chacune d'elles, la valeur du pH. On reporte, sur le graphe de la figure 2, les valeurs expérimentales obtenues sous la forme pH = f(− log C).

Pour chacune de ces solutions, il a par ailleurs également été calculé les valeurs théoriques des pH :

- avec le modèle du comportement d'un acide faible, c'est-à-dire avec le programme Python précédent ;
- avec le modèle du comportement d'un acide fort où $\text{pH} = -\log(C)$.

Les valeurs de pH obtenues par ces deux modèles sont également reportées sur la figure 2.

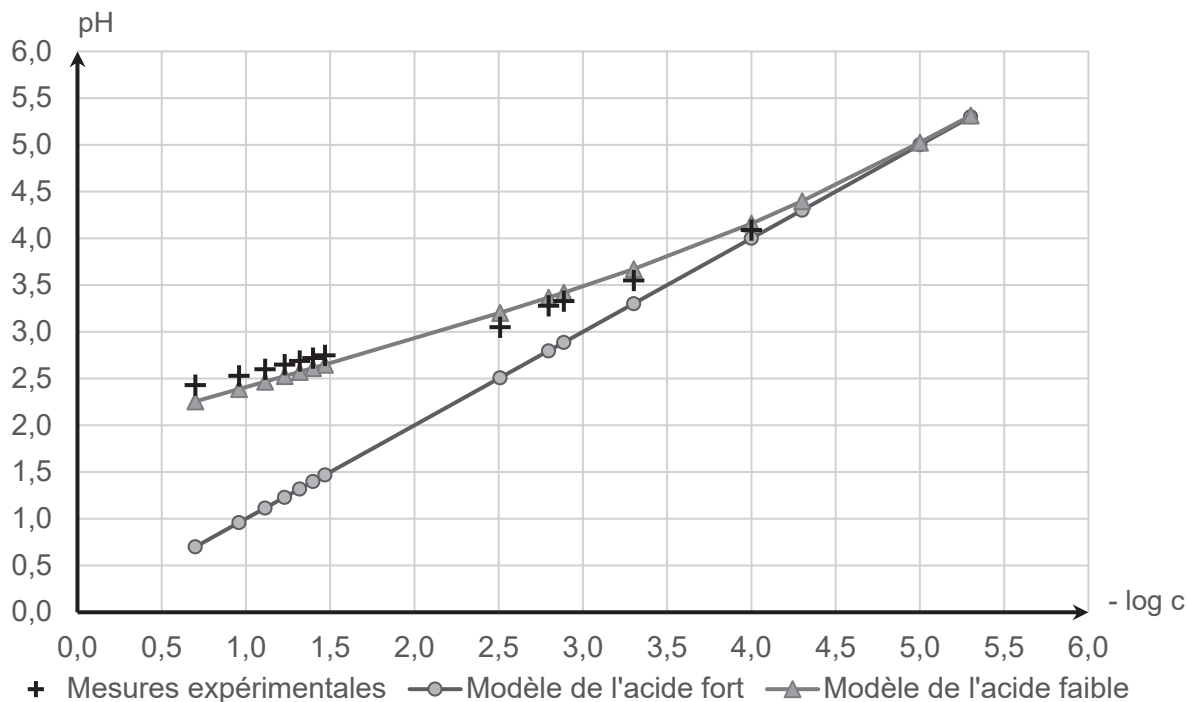


Figure 2 : Confrontation des mesures expérimentales du pH aux valeurs théoriques calculées pour les deux modèles (acide fort et acide faible)

Q8. Parmi les deux modèles étudiés (acide fort ou acide faible), indiquer en justifiant celui qui rend le mieux compte du comportement de l'acide méthanoïque dans l'eau, dans l'intervalle de pH étudié.

Q9. Vérifier que les deux modèles proposés confirment la loi de dilution d'Ostwald appliquée aux réactions acide-base : « en solution aqueuse très diluée, un acide faible se comporte comme un acide fort ».