

pH d'un mélange (Bac - Liban – juin 2006)

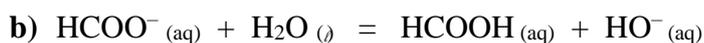
Corrigé réalisé par B. Louchart, professeur de Physique-Chimie

© <http://b.louchart.free.fr>

I. Étude de 2 solutions

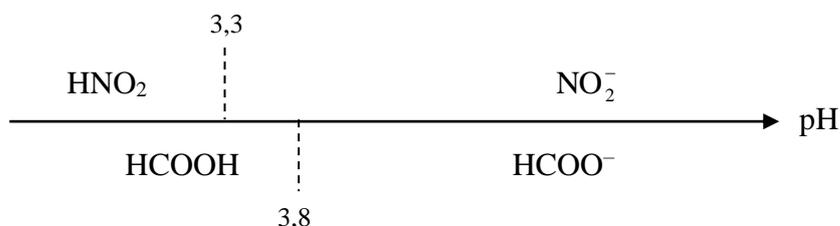


$$K_1 = Q_{r,\text{éq}1} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}}}$$



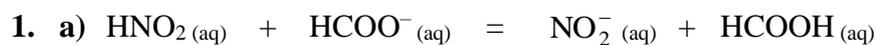
$$K_2 = Q_{r,\text{éq}2} = \frac{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}}$$

2. a)



- b) La solution d'acide nitreux a un pH de 1,3 \Rightarrow l'espèce prédominante est l'acide nitreux HNO_{2(aq)}.
La solution de méthanoate de sodium a un pH de 8,7 \Rightarrow l'espèce prédominante est l'ion méthanoate HCOO⁻_(aq).

II. Étude d'un mélange de ces solutions



$$\text{b) } Q_{r,i} = \frac{[\text{NO}_2^-]_i \times [\text{HCOOH}]_i}{[\text{HNO}_2]_i \times [\text{HCOO}^-]_i}$$

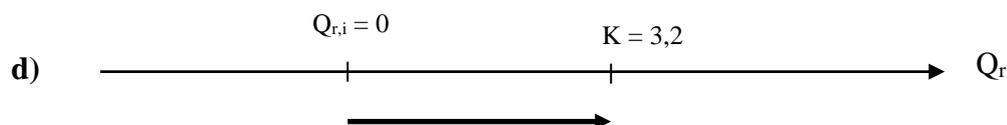
Dans l'état initial, il n'y a pas encore d'ions nitrite NO_2^- et d'acide méthanoïque HCOOH
 $\Rightarrow Q_{r,i} = 0$

$$\text{c) } Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{HCOOH}]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}} \times [\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}}$$

$$\Rightarrow Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{HCOOH}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}} \times [\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$$\text{Or } K_{a1} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}}}$$

$$\text{Donc } Q_{r,\text{éq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{3,8 - 3,3} = 3,2$$



$Q_{r,i} < K \Rightarrow$ évolution spontanée du système dans le sens direct

2. a)

| équation | $\text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} = \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{HCOOH}_{(\text{aq})}$ | | | | |
|--------------------------|--|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| état du système chimique | avancement (en mol) | Quantités de matière (en mol) | | | |
| | | $n(\text{HNO}_{2(\text{aq})})$ | $n(\text{HCOO}^-_{(\text{aq})})$ | $n(\text{NO}_2^-_{(\text{aq})})$ | $n(\text{HCOOH}_{(\text{aq})})$ |
| état initial | 0 | n_1 | n_2 | 0 | 0 |
| état intermédiaire | x | $n_1 - x$ | $n_2 - x$ | x | x |
| état d'équilibre | $x = x_{\text{éq}}$ | $n_1 - x_{\text{éq}}$ | $n_2 - x_{\text{éq}}$ | $x_{\text{éq}}$ | $x_{\text{éq}}$ |

$$\text{b) } [\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{HCOOH}]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{2V} = \frac{3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 0,200} = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HNO}_2]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{HNO}_2 \text{ final}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{n_1 - x_{\text{éq}}}{2V} = \frac{4,0 \times 10^{-2} - 3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 0,200} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} = \frac{n_2 - x_{\text{éq}}}{2V} = \frac{8,0 \times 10^{-2} - 3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 0,200} = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{c) } Q_{r, \text{éq}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{HCOOH}]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}} \times [\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{8,3 \times 10^{-2} \times 8,3 \times 10^{-2}}{1,8 \times 10^{-2} \times 0,12} = 3,3$$

écart relatif avec la valeur obtenue à la question 1.c) :

$$e_R = \left| \frac{3,3 - 3,2}{3,2} \right| = 0,03 = 3 \%$$

⇒ les valeurs correspondent, aux incertitudes de mesure près

$$3. \text{ pH} = \text{pKa}_1 + \log \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}}} = 3,3 + \log \left(\frac{8,3 \times 10^{-2}}{1,8 \times 10^{-2}} \right) = 4,0$$

$$\text{ou : } \text{pH} = \text{pKa}_2 + \log \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}}} = 3,8 + \log \left(\frac{0,12}{8,3 \times 10^{-2}} \right) = 4,0$$