pH d'un mélange

Bac S 2006 Liban (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

I.1.a Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre.

L'acide nitreux cède un ion H^+ à l'eau :

$$HNO_2\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons NO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

La constante d'équilibre de cette réaction est la constante d'acidité K_{a1} du couple HNO_2 / NO_2^- :

$$K_{a1} = \frac{[NO_2^-]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}}{[HNO_2]_{éq}}$$

PIÈGE
Faire figurer l'eau dans l'expression : c'est le solvant, elle n'apparaît pas dans la constante d'équilibre. Les concentrations sont celles de l'état d'équilibre, pas les concentrations apportées.

I.1.b Écrire l'équation de la réaction entre l'ion méthanoate et l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre.

L'ion méthanoate est une base : il capte un ion H^+ cédé par l'eau.

$$HCOO^-\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCOOH\,(aq) + HO^-\,(aq)$$

$$K = \frac{[HCOOH]_{éq}\,[HO^-]_{éq}}{[HCOO^-]_{éq}}$$

PIÈGE
Cette constante n'est pas K_{a2} : la réaction écrite est celle de la base sur l'eau, elle produit des ions HO^- et non des ions H_3O^+.

COMPRENDRE
En multipliant haut et bas par $[H_3O^+]_{éq}$, on obtient $K = K_e/K_{a2} = 10^{-10,2}$: la réaction est très limitée, ce qui explique un pH seulement un peu basique (8,7).

I.2.a Sur l'axe des pH de l'annexe, placer les domaines de prédominance des deux couples acide/base mis en jeu.

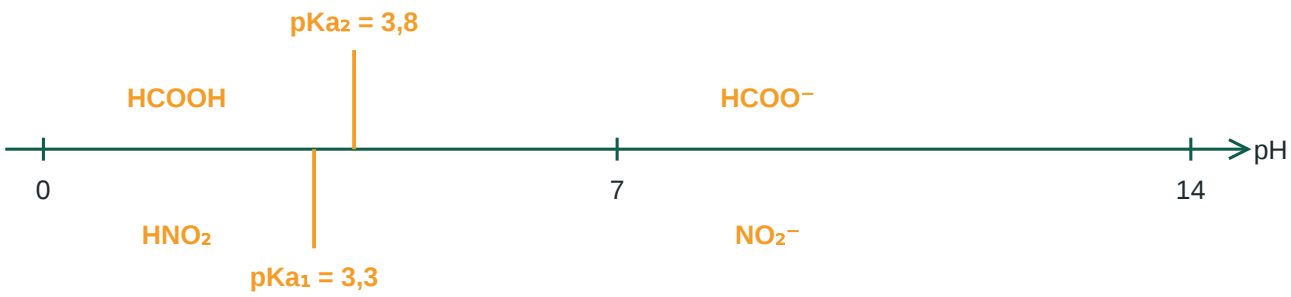
Données utiles $pK_{a1}(HNO_2\ /\ NO_2^-) = 3,3$; $pK_{a2}(HCOOH\ /\ HCOO^-) = 3,8$

Pour un couple acide/base, l'acide prédomine si $pH < pK_a$ et la base prédomine si $pH > pK_a$.

Couple 1 : HNO_2 prédomine pour $pH < 3,3$, NO_2^- pour $pH > 3,3$.

Couple 2 : $HCOOH$ prédomine pour $pH < 3,8$, $HCOO^-$ pour $pH > 3,8$.

Frontières à $pH = 3,3$ (couple 1) et $pH = 3,8$ (couple 2) : voir l'annexe complétée.



I.2.a · Annexe complétée : domaines de prédominance (en orange : ce que l'élève trace)

I.2.b Préciser l'espèce prédominante dans chacune des deux solutions précédentes.

Données utiles $\mathrm{pH}_1 = 2{,}0$; $\mathrm{pH}_2 = 8{,}7$

Solution d'acide nitreux : $\mathrm{pH}_1 = 2{,}0 < \mathrm{p}K_{a1} = 3{,}3$, donc la forme acide prédomine.

Solution de méthanoate de sodium : $\mathrm{pH}_2 = 8{,}7 > \mathrm{p}K_{a2} = 3{,}8$, donc la forme basique prédomine.

$\mathrm{HNO_2}$ prédomine dans la première solution, $\mathrm{HCOO^-}$ dans la seconde.

MÉTHODE
Pour trouver l'espèce prédominante, comparer le pH de la solution au $\mathrm{p}K_a$ du couple concerné, et à lui seul : chaque solution ne contient ici qu'un des deux couples.

II.1.a Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange entre l'acide nitreux et l'ion méthanoate.

L'acide $\mathrm{HNO_2}$ du couple 1 cède un ion $\mathrm{H^+}$ à la base $\mathrm{HCOO^-}$ du couple 2 :

$$\mathrm{HNO_2\,(aq) + HCOO^-\,(aq) \rightleftharpoons NO_2^-\,(aq) + HCOOH\,(aq)}$$

COMPRENDRE
Les ions sodium $\mathrm{Na^+}$ sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation. L'eau n'intervient pas non plus, l'ion $\mathrm{H^+}$ passe directement de l'acide à la base.

II.1.b Exprimer, puis calculer, le quotient de réaction $Q_{r,i}$ associé à cette équation dans l'état initial du système.

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{NO_2^-}]_i\,[\mathrm{HCOOH}]_i}{[\mathrm{HNO_2}]_i\,[\mathrm{HCOO^-}]_i}$$

À l'instant du mélange, les produits $\mathrm{NO_2^-}$ et HCOOH n'ont pas encore été formés par la réaction : $[\mathrm{NO_2^-}]_i = [\mathrm{HCOOH}]_i = 0$.

$$Q_{r,i} = 0$$

COMPRENDRE
En toute rigueur, les solutions de départ contiennent déjà un peu de $\mathrm{NO_2^-}$ et des traces de HCOOH (parties I.1.a et I.1.b). Le calcul donne alors $Q_{r,i}$ inférieur à 10^{-6} : le prendre nul ne change rien à la conclusion.

II.1.c Exprimer le quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$ en fonction des constantes d'acidité des couples, puis le calculer.

Données utiles $\mathrm{p}K_{a1} = 3{,}3$; $\mathrm{p}K_{a2} = 3{,}8$

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\mathrm{NO_2^-}]_{\text{éq}}\,[\mathrm{HCOOH}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{HNO_2}]_{\text{éq}}\,[\mathrm{HCOO^-}]_{\text{éq}}}$$

On multiplie le numérateur et le dénominateur par $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$:

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\mathrm{NO_2^-}]_{\text{éq}}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{HNO_2}]_{\text{éq}}} \times \frac{[\mathrm{HCOOH}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{HCOO^-}]_{\text{éq}}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}} = K_{a1} \times \frac{1}{K_{a2}}$$

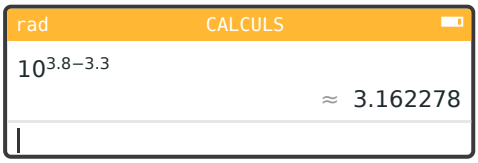
Avec $K_a = 10^{-\mathrm{p}K_a}$: $\quad Q_{r,\text{éq}} = \dfrac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{\mathrm{p}K_{a2} - \mathrm{p}K_{a1}} = 10^{3{,}8-3{,}3} = 10^{0{,}5}$

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 3{,}2$$

PIÈGE
Inverser le rapport. La constante vaut K_a du couple dont l'acide est réactif, divisée par K_a du couple dont l'acide est produit. Un quotient de réaction n'a pas d'unité.

COMPRENDRE
Les $\mathrm{p}K_a$ sont donnés au dixième : on garde deux chiffres significatifs pour $Q_{r,\text{éq}}$.

À LA CALCULATRICE



II.1.d Conclure sur le sens d'évolution de la réaction écrite en 1.a).

Données utiles $Q_{r,i} = 0$ (II.1.b) ; $Q_{r,\text{éq}} = 3{,}2$ (II.1.c)

Critère d'évolution spontanée : le système évolue de façon que Q_r se rapproche de $Q_{r,\text{éq}}$.

Ici $Q_{r,i} = 0 < Q_{r,\text{éq}} = 3{,}2$: Q_r doit augmenter, donc des produits se forment.

$Q_{r,i} < Q_{r,\text{éq}}$: la réaction évolue dans le sens direct (formation de NO_2^- et de $HCOOH$).

II.2.a Compléter le tableau d'avancement donné en annexe.

Les réactifs sont consommés mole à mole et les produits formés mole à mole (tous les nombres stœchiométriques valent 1). Les produits sont absents à l'état initial.

À l'équilibre : $n(HNO_2) = n_1 - x_{\text{éq}}$; $n(HCOO^-) = n_2 - x_{\text{éq}}$; $n(NO_2^-) = n(HCOOH) = x_{\text{éq}}$

Équation		$HNO_2(aq)$ + $HCOO^-(aq)$ = $NO_2^-(aq)$ + $HCOOH(aq)$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		$n(HNO_2(aq))$	$n(HCOO^-(aq))$	$n(NO_2^-(aq))$	$n(HCOOH(aq))$
État initial	x = 0	n_1	n_2	0	0
État intermédiaire	x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x
État d'équilibre	$x = x_{\text{éq}}$	$n_1 - x_{\text{éq}}$	$n_2 - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

II.2.a · Annexe complétée : tableau d'avancement (en orange : ce que l'élève écrit)

II.2.b L'avancement final dans l'état d'équilibre vaut $x_{\text{éq}} = 3{,}3 \times 10^{-2}$ mol. Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes à l'équilibre.

Données utiles $n_1 = 4{,}0 \times 10^{-2}$ mol ; $n_2 = 8{,}0 \times 10^{-2}$ mol ; $v = 200$ mL pour chaque solution ; tableau d'avancement (II.2.a)

Volume du mélange : $V = 2v = 0{,}400$ L. Chaque concentration vaut $\frac{n_{\text{éq}}}{V}$.

$$[HNO_2]_{\text{éq}} = \frac{n_1 - x_{\text{éq}}}{2v} = \frac{4{,}0 \times 10^{-2} - 3{,}3 \times 10^{-2}}{0{,}400} = 1{,}8 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[HCOO^-]_{\text{éq}} = \frac{n_2 - x_{\text{éq}}}{2v} = \frac{8{,}0 \times 10^{-2} - 3{,}3 \times 10^{-2}}{0{,}400} = 1{,}2 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[NO_2^-]_{\text{éq}} = [HCOOH]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{2v} = \frac{3{,}3 \times 10^{-2}}{0{,}400} = 8{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ion spectateur : $[Na^+] = \frac{n_2}{2v} = \frac{8{,}0 \times 10^{-2}}{0{,}400} = 0{,}20\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[HNO_2]_{\text{éq}} = 1{,}8 \times 10^{-2}$; $[HCOO^-]_{\text{éq}} = 1{,}2 \times 10^{-1}$; $[NO_2^-]_{\text{éq}} = [HCOOH]_{\text{éq}} = 8{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE

Diviser par $v = 200$ mL au lieu du volume total. Après mélange, le volume est $2v = 400$ mL, à convertir en litres.

COMPRENDRE

Résultats à deux chiffres significatifs, comme les données. Pour les calculs suivants, on reprend les valeurs non arrondies (0,0175 ; 0,1175 ; 0,0825).

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{4.0 \times 10^{-2} - 3.3 \times 10^{-2}}{0.400} \approx 0.0175$

$\dfrac{8.0 \times 10^{-2} - 3.3 \times 10^{-2}}{0.400} \approx 0.1175$

$\dfrac{3.3 \times 10^{-2}}{0.400} \approx 0.0825$

$\dfrac{8.0 \times 10^{-2}}{0.400} \approx 0.2$

II.2.c En déduire la valeur de $Q_{r,éq}$ et la comparer à la valeur obtenue à la question 1.c).

Données utiles concentrations à l'équilibre (II.2.b) ; $Q_{r,éq} = 3{,}2$ (II.1.c)

$$Q_{r,éq} = \frac{[NO_2^-]_{éq}\,[HCOOH]_{éq}}{[HNO_2]_{éq}\,[HCOO^-]_{éq}} = \frac{0{,}0825^2}{0{,}0175 \times 0{,}1175} = 3{,}3$$

Cette valeur est très proche de celle de la question 1.c) (3,2) : l'écart est inférieur à 5 %.

$Q_{r,éq} = 3{,}3 \approx 3{,}2$: les deux valeurs concordent, l'avancement $x_{éq}$ donné correspond bien à l'état d'équilibre.

COMPRENDRE

Le petit écart vient des arrondis : $n_1 - x_{éq} = 0{,}7 \times 10^{-2}$ mol n'est connu qu'avec un seul chiffre significatif, ce qui rend le résultat sensible à la valeur de $x_{éq}$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{0.0825^2}{0.0175 \times 0.1175} \approx 3.31003$

II.3 À l'aide de l'un des couples intervenant dans le mélange, vérifier que la valeur du pH du mélange est proche de $pH_3 = 4$.

Données utiles $pK_{a1} = 3{,}3$; $[NO_2^-]_{éq} = 0{,}0825\ mol \cdot L^{-1}$ et $[HNO_2]_{éq} = 0{,}0175\ mol \cdot L^{-1}$ (II.2.b)

Pour le couple HNO_2 / NO_2^- : $K_{a1} = \dfrac{[NO_2^-]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}}{[HNO_2]_{éq}}$.

En prenant l'opposé du logarithme décimal, avec $pH = -\log [H_3O^+]_{éq}$:

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[NO_2^-]_{éq}}{[HNO_2]_{éq}}$$

$$pH = 3{,}3 + \log \frac{0{,}0825}{0{,}0175} = 4{,}0$$

$pH = 4{,}0$: valeur en accord avec $pH_3 = 4$.

PIÈGE

Inverser le rapport sous le logarithme : c'est la base au numérateur, l'acide au dénominateur. Avec le rapport inversé, on trouverait 2,6.

COMPRENDRE

L'autre couple donne le même résultat : $3{,}8 + \log(0{,}1175/0{,}0825) = 4{,}0$. C'est normal, il n'y a qu'un seul pH dans le mélange. Ce pH est supérieur aux deux pK_a : les deux bases prédominent.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$3.3 + \log\left(\dfrac{0.0825}{0.0175}\right) \approx 3.973416$