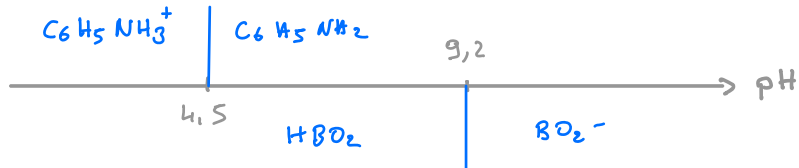


Exercice 4

On prépare 200 mL de solution en dissolvant $2,00 \cdot 10^{-2}$ mol de chlorure d'anilinium $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ ($\text{pK}_a = 4,50$) et $3,00 \cdot 10^{-2}$ mol de borate de sodium Na^+BO_2^- ($\text{pK}_a = 9,20$)

- 1) Tracer les diagrammes de prédominance des espèces acides et basiques des deux couples.
- 2) Ecrire l'équation bilan de la réaction totale qui va avoir lieu. Faire un bilan des quantités de matière à l'issue de cette réaction.
- 3) Quelle est la réaction susceptible de se produire ensuite qui possède la plus grande constante d'équilibre ?
- 4) Déterminer la composition finale du système. En déduire une valeur approchée du pH.

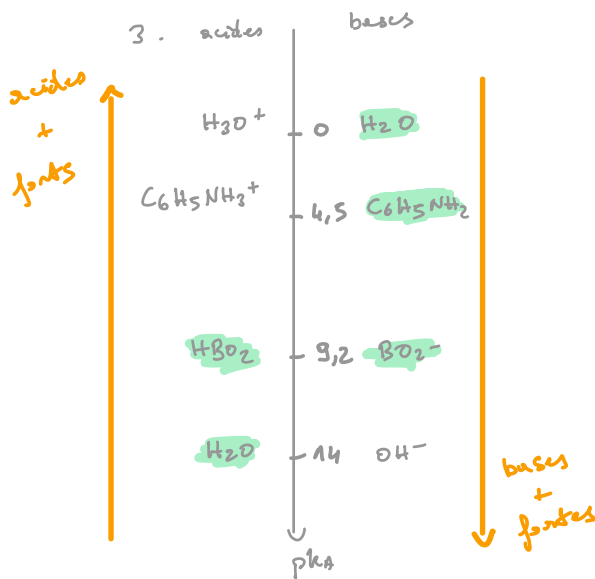
1.



$$K^0 = 10^{9,2-4,5} = 10^{4,7} \approx 5 \cdot 10^4$$

On peut considérer la réaction comme totale, donc :

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = 0$; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] \approx 0,1$; $[\text{HBO}_2] = 0,1$ et $[\text{BO}_2^-] = 0,05$
(concentrations en mol/L)



espèces initialement présentes
(après la 1^{re} réaction) soulignées

réactions possibles : H_2O avec HBO_2 ou H_2O
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ avec HBO_2 ou H_2O
 BO_2^- avec H_2O

celle qui a la plus grande constante d'équilibre est $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HBO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{BO}_2^-$
avec $K^0 = 10^{-4,7}$ (réaction inverse de celle du 2.)

4. Cette réaction a une très faible K^0 , donc ne va que peu modifier les concentrations.

On peut recalculer $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$ qui n'est pas tout à fait nulle :

$$K^0 = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HBO}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{BO}_2^-]}$$

$$\text{d'où } [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{0,1 \times 0,1}{5 \cdot 10^4 \times 0,05} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Pour le pH, le plus simple est d'écrire

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right) \text{ pour le couple } \text{HBO}_2/\text{BO}_2^-:$$

$$\text{pH} = 9,2 + \log\left(\frac{0,05}{0,1}\right) = 9,2 - \log(2), \text{ soit } \text{pH} = 8,9$$

Exercice 7

Données : Potentiel standards des couples redox : $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

1. Soit une solution de sulfate de fer (II) de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ et de chlorure de fer (III) de concentration $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$. On plonge une électrode de platine dans cette solution. Déterminer son potentiel. Application numérique.

2. Soit une solution de dichromate de potassium de concentration $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ et de chrome (III) de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$. On plonge une électrode de platine. Déterminer son potentiel.

3. On rassemble les deux demi-piles, avec un pont salin. Faire un schéma annoté. Placer l'anode et la cathode.

4. Trouver le sens de circulation du courant. Calculer la force électromotrice.

$$1. \quad \text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+} \quad E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

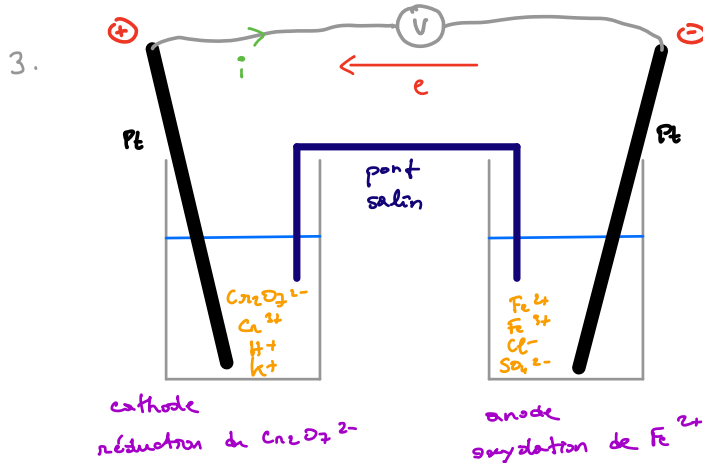
A.N. : $E_1 = 0,35 \text{ V}$



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

le pH n'est pas précisé... on prend pH = 0.

A.N. : $E_2 = 1,26 \text{ V}$



$$4. \quad e = E_2 - E_1 = 0,91 \text{ V.}$$