

## Calculer le pH d'une solution

On mélange un volume  $V_1 = 10\text{mL}$  d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de concentration  $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{mol/L}$  avec un volume  $V_2 = 30\text{mL}$  d'acide chlorhydrique à  $c_2 = 5 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}$ . On cherche le pH de la solution.

On donne  $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+, \text{NH}_3) = 9,2$  à  $25^\circ\text{C}$ .

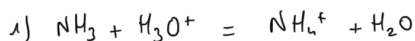
1 - Écrire l'équation bilan de la réaction se produisant lors du mélange et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre. Commenter.

2 - Faire un tableau d'avancement en moles.

3 - En déduire le pH de la solution.

$$n_1 = c_1 V_1 = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_2 = c_2 V_2 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a}$$

$$\Rightarrow K = 10^{9,2} \gg 10^3 \text{ réaction quantitative}$$

2)

	$\text{NH}_3$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$=$	$\text{NH}_4^+$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	
initial	$10^{-4}$		$1,5 \cdot 10^{-4}$					
final	$\varepsilon$		$0,5 \cdot 10^{-4}$		$10^{-4}$			

~~SOLVANT~~

3)  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,5 \cdot 10^{-4}}{(10+30) \cdot 10^{-3}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

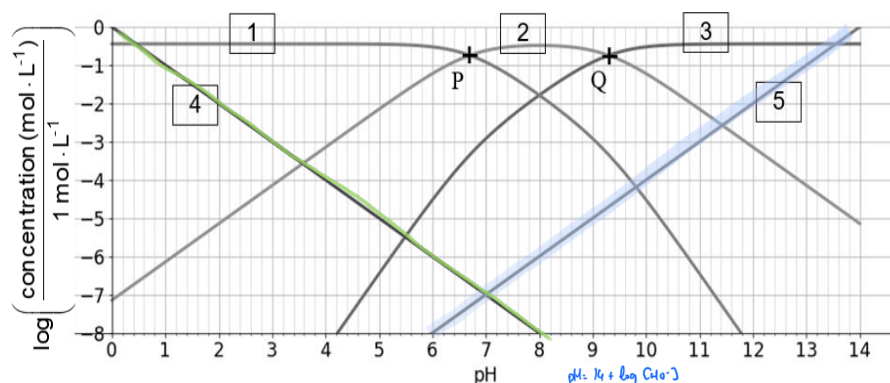
$$\Rightarrow \text{pH} = 2,9$$

Rq : on peut trouver  $\varepsilon$  dans l'état final grâce à  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$

$$\Rightarrow \varepsilon = 10^{-4} \times 10^{\text{pH} - \text{pK}_a} \quad \text{A.A. : } \varepsilon = 10^{-10,3} \text{ mol} \quad [\text{NH}_3] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

## Lire une courbe de répartition

Le diagramme simulé **figure 8** représente le logarithme décimal des concentrations des espèces  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  et  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  en fonction du pH, dans une solution de concentration totale  $C_p$  en espèces phosphorées. La valeur numérique de  $C_p$  a été choisie pour correspondre à la situation de la question Q27.



**Figure 8** - Diagramme pour les espèces  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  et  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

- Q26. a) Pour chaque numéro de courbe de la **figure 8**, attribuer l'espèce correspondante.  
 b) Déterminer  $C_p$  par lecture sur le diagramme.  
 c) Expliquer à quelles valeurs théoriques correspondent les abscisses des points P et Q.

b) À  $\text{pH} = 0$   $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  est la seule espèce phosphorée présente

$$\Rightarrow \log C_p = -0,4 \Rightarrow C_p = 10^{-0,4} \text{ mol/L} \approx 0,4 \text{ mol/L}$$

c) En P :  $[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}] \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{a1}$  du couple  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} / \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$

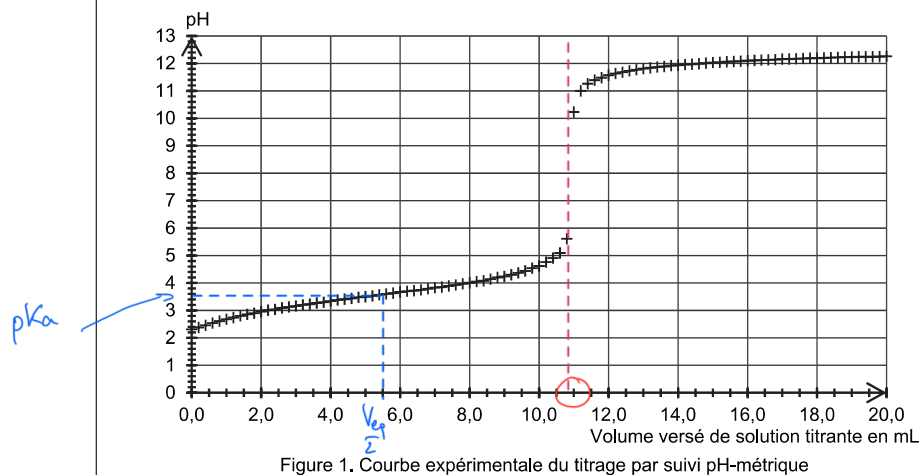
En Q :  $[\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}] = [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{a2}$  du couple  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} / \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

extrait concours

CCINP MPI 2024

### Titration acide faible - base forte :

Pour étudier les propriétés de l'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$ , on prépare une solution  $S$  en diluant 1mL d'acide méthanoïque concentré commercial dans une fiole jaugée de 250mL. Le titrage d'un volume  $V=25,0$  mL de solution  $S$  est suivi par pH-métrie. La solution titrante est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 0,20\text{mol/L}$ .



On lit  $V_{eq} \approx 11\text{ mL}$

\* Réaction de titrage:  $\text{HCOOH} + \text{HO}^- = \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$

\* À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques:  $c_a V_a = c_b V_{eq}$

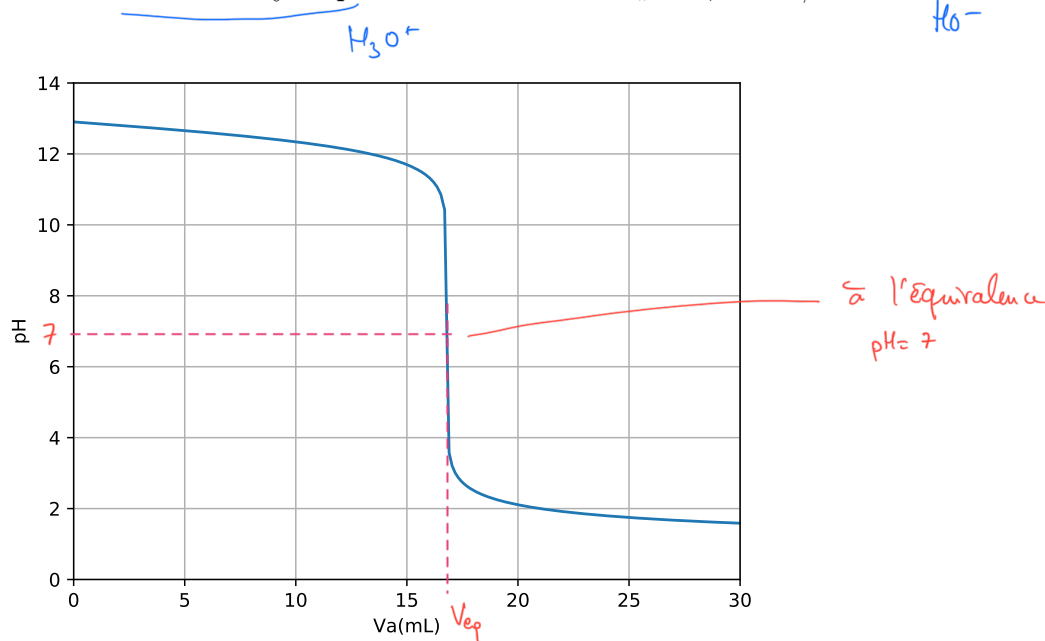
⇒ la concentration de  $\text{HCOOH}$  dans la solution  $S$  est  $c_a = \frac{0,2 \times 11}{25} \text{ mol/L}$

Elle est 250 fois plus forte dans la solution commerciale.

\* À la demi-équivalence: la moitié de  $\text{HCOOH}$  initialement présent a été transformé en  $\text{HCOO}^-$   
 ⇒  $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-]$  et  $\text{pH} = \text{pKa}$

### Titration base forte - acide fort :

On considère le titrage d'un volume  $V_b=20\text{mL}$  d'une solution d'hydroxyde de sodium par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_a = 0,10\text{mol/L}$ .



Réaction de titrage:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}$   $K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques

⇒  $c_b V_b = c_a V_{eq} \rightarrow c_b = 0,1 \times \frac{17}{20} = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

## Capacité d'une pile

On considère la pile schématisée par :



Les concentrations initiales sont :

ion	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Sn}^{4+}$	$\text{Sn}^{2+}$
(mol/L)	1	0,01	0,01	1

Les solutions des deux compartiments ont le même volume  $V=50 \text{ mL}$ .

1. Déterminer le potentiel initial des deux électrodes.
2. En déduire la polarité de la pile et l'équation bilan de sa réaction de fonctionnement.
3. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la charge qui a traversé le circuit au cours de son fonctionnement.

On donne les  $E^\circ$  en V des couples suivants :  $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+} : 0.91$  ;  $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+} : 0.15$

$$1) 2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$$

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]^2} \right)$$

$$\text{A.N.} : E_1 = 0.91 + 0.06 = 0.97 \text{ V}$$

$$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right)$$

$$\text{A.N.} : E_2 = 0.15 - 0.06 = 0.09 \text{ V}$$

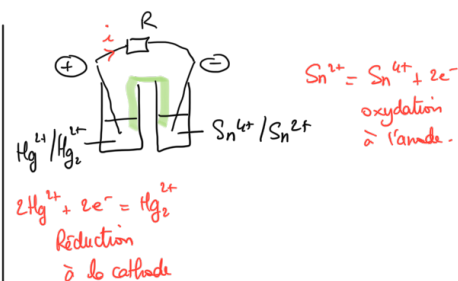
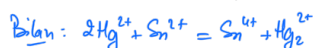
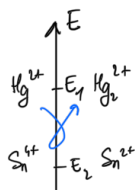


Tableau d'avancement en mol

	$2\text{Hg}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e^-$	$= \text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{4+} + 2e^-$
initial	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4} \quad 5 \cdot 10^{-4}$
final	$\varepsilon$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-2} \quad 2.5 \cdot 10^{-2}$

Rq: dans l'état final  $E_1 = E_2 \Rightarrow$  on peut déterminer la valeur de  $\varepsilon$  à l'aide de la formule de NERNST.

L'avancement final :  $x_f = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

2 mol d'électrons sont échangés pour une mol d'avancement : la charge  $Q$  ayant été échangée au cours du fonctionnement de la pile est donc :

$$Q = 2 x_f F \quad \text{constante de Faraday} \quad (F = e N_A)$$

## Énergie pile

Proposer une relation liant la fem  $e$  de la pile, sa capacité  $Q$  et l'énergie qu'elle peut libérer.

La puissance fournie par un générateur de fem  $e$  est :

$$P = e i = e \frac{dq}{dt}$$

$$\Rightarrow \mathcal{E}_{\text{fournie}} = \int_{t_i}^{t_f} e i dt$$

$$= \int_{t_i}^{t_f} e dq$$

$$= e Q \quad \text{si on suppose } e \text{ constant.}$$