

Calculer le pH d'une solution

On mélange un volume $V_1 = 10\text{mL}$ d'ammoniac 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 $\text{pKa}(\text{NH}_4^+, \text{NH}_3) = 9,2$ à 25°C .

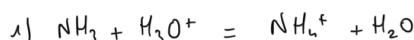
1 - Écrire l'équation bilan de la réaction se produisant lors du mélange et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre. Commenter.

2 - Faire un tableau d'avancement en moles.

3 - En déduire le pH de la solution.

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

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



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

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



	initial	10^{-4}	$1,5 \cdot 10^{-4}$		
final	Σ	$0,5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	SOLVANT	

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,5 \cdot 10^{-4}}{(20+30) \cdot 10^{-3}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

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

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

Lire une courbe de répartition

Le diagramme simulé **figure 8** représente le logarithme décimal des concentrations des espèces H_3O^+ , 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**.

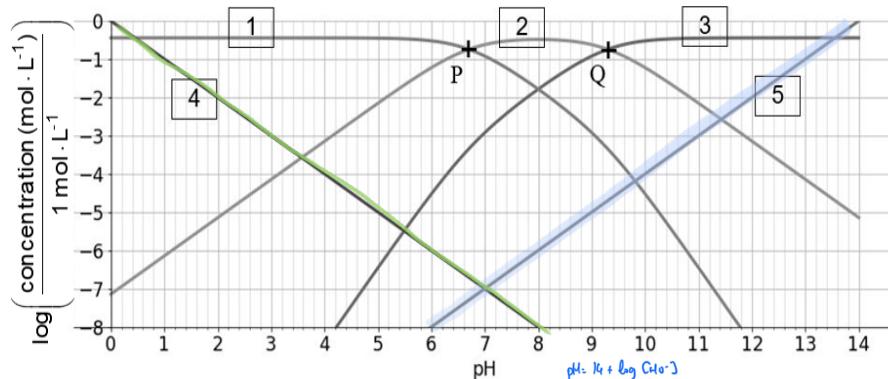


Figure 8 - Diagramme pour les espèces H_3O^+ , OH^- , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

extrait concours

CCINP MPI 2024

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

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

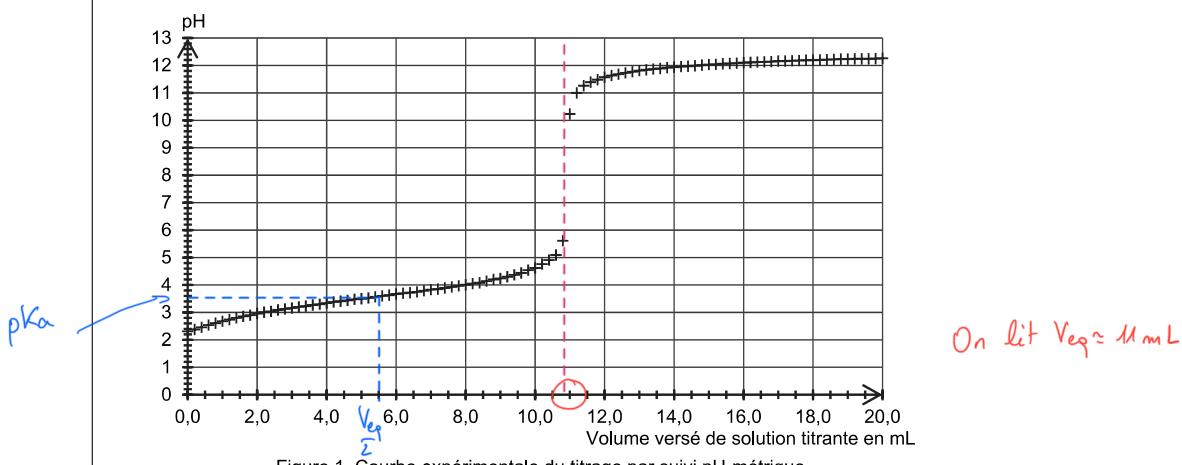
c) En P : $[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}] \Rightarrow \text{pH} = \text{pKa}_1$ du couple $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} / \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$

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

Titrage acide faible - base forte :

Pour étudier les propriétés de l'acide méthanoïque HCOOH , on prépare une solution S en diluant 1mL d'acide méthanoïque concentré commercial dans une fiole jaugée de 250mL.

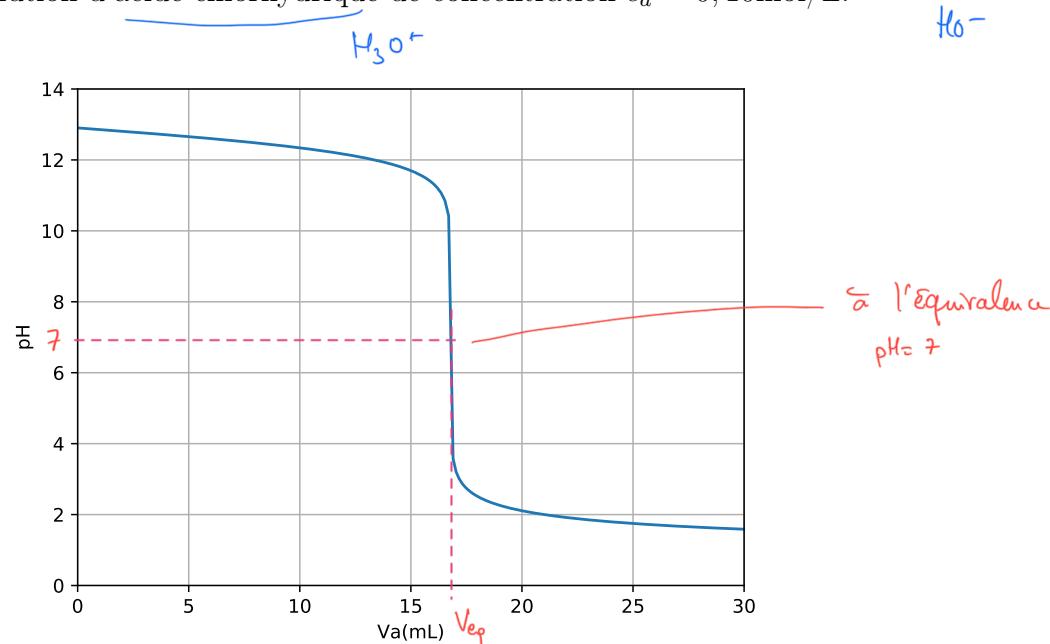
Le titrage d'un volume $V=25,0 \text{ mL}$ de solution S est suivi par pH-métrie. La solution titrante est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 0,20 \text{ mol/L}$.



- * Réaction de titrage : $\text{HCOOH} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$
- * À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques : $c_a V_a = c_b V_{eq}$
⇒ la concentration de 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-equivalence : la moitié de HCOOH initialement présent a été transformé en HCOO^-
⇒ $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-]$ et $\text{pH} = \text{pKa}$

Titrage 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 : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ $K = \frac{1}{K_a} = 10^{14}$
- À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques
 $\Rightarrow c_b V_b = c_a V_{eq} \Rightarrow c_b = 0,1 \times \frac{17}{20} = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

Capacité d'une pile

On considère la pile schématisée par :



Les concentrations initiales sont :

ion	Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	Sn^{4+}	Sn^{2+}
(mol/L)	1	0,01	0,01	1

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

- Déterminer le potentiel initial des deux électrodes.
- En déduire la polarité de la pile et l'équation bilan de sa réaction de fonctionnement.
- 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° en V des couples suivants : $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+} : 0,91$; $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+} : 0,15$

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

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right)$$

$$\underline{\text{A.N}}: E_1 = 0,91 + 0,06 = 0,97 \text{ V}$$

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

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right)$$

$$\underline{\text{A.N}}: E_2 = 0,15 - 0,06 = 0,09 \text{ V}$$

$$\text{Bilan: } 2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{4+} = \text{Sn}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+}$$

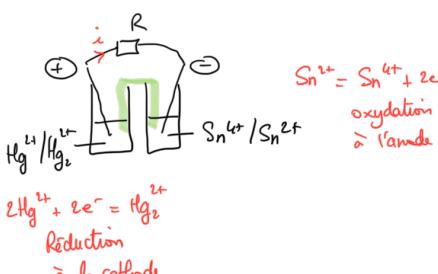
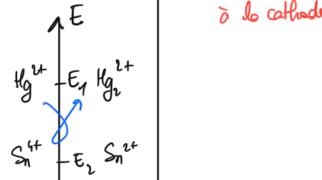


Tableau d'avancement en mol			
$2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 2e^-$			
initial	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Eq: dans l'état final $E_1 = E_2 \Rightarrow$ on peut déterminer la valeur de ε 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:

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

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 :

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

$$\Rightarrow E_{\text{fournie}} = \int_{t_i}^{t_f} e \cdot i \, dt$$

$$= \int_{t_i}^{t_f} e \cdot \frac{dq}{dt} \, dt$$

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