

DS

DEVOIR DE SCIENCES-PHYSIQUES

*Il sera tenu compte du soin apporté à la présentation et à la rédaction.
Le sujet comporte trois exercices. Le barème est sur 40 points.*

A. pH d'un mélange (/14)

Le pH d'une solution aqueuse d'acide nitreux HNO_2 , de concentration $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à : $\text{pH}_1 = 2,0$.

Le pH d'une solution aqueuse de méthanoate de sodium, $(\text{HCO}_2^- + \text{Na}^+)$, de concentration $C_2 = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à : $\text{pH}_2 = 8,7$.

Données à 25 °C : $\text{pK}_{A1} (\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,3$ $\text{pK}_{A2} (\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = 3,8$

Étude des deux solutions

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux HNO_2 et l'eau.
2. Donner l'expression de la constante d'acidité K_{A1} en fonction des concentrations $[\text{HNO}_2]_{\text{eq}}$ et $[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}}$.
3. Sur un axe horizontal de pH, placer les domaines de prédominance des deux couples acide/base mis en jeu.
4. Préciser l'espèce prédominante dans chacune des deux solutions.

Étude du mélange des deux solutions

On mélange un même volume $V = 200 \text{ mL}$ de chacune des deux solutions précédentes.

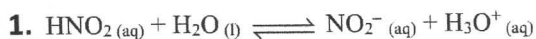
On note n_1 et n_2 respectivement les quantités d'acide nitreux et de méthanoate de sodium introduites dans le mélange réactionnel.

5. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux HNO_2 et l'ion méthanoate HCO_2^- .
6. Calculer les quantités initiales n_1 et n_2 de ces deux réactifs.
7. Compléter le tableau d'avancement de la réaction :

	$\rightleftharpoons$			
État initial ($x = 0$)				
État intermédiaire (x)				
État final (x_f)				

8. Le système chimique atteint rapidement un état d'équilibre dont l'avancement final est égal à : $x_f = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.
Calculer les concentrations des espèces HNO_2 et NO_2^- à l'équilibre.
9. En exploitant la valeur de pK_{A1} vérifier que la valeur du pH du mélange est proche de 4,0.

A. pH d'un mélange (/14)



2.
$$K_{A1} = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$

3. Diagramme de prédominance du couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$:

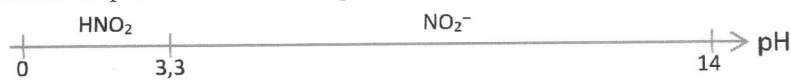
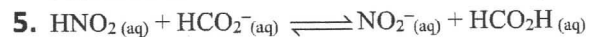


Diagramme de prédominance du couple $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$:



4. Pour la solution d'acide nitreux : $\text{pH}_1 < \text{p}K_{A1} \Rightarrow$ l'acide nitreux HNO_2 prédomine.

Pour la solution de méthanoate de sodium : $\text{pH}_2 > \text{p}K_{A2} \Rightarrow$ l'ion méthanoate HCO_2^- prédomine.



6. $n_1 = C_1 \cdot V = 0,20 \times 0,200 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$n_2 = C_2 \cdot V = 0,40 \times 0,200 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

7. Tableau d'avancement de la réaction :

	$\text{HNO}_2(\text{aq})$	+	$\text{HCO}_2^-(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{NO}_2^-(\text{aq})$	+	$\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})$
État initial (x=0)	n_1		n_2		0		0
État intermédiaire (x)	$n_1 - x$		$n_2 - x$		x		x
État final (x_f)	$n_1 - x_f$		$n_2 - x_f$		x_f		x_f

8. $[\text{NO}_2^-]_f = [\text{HCO}_2\text{H}]_f = \frac{x_f}{V_{\text{total}}} = \frac{3,3 \cdot 10^{-2}}{0,400} = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{HNO}_2]_f = \frac{n_1 - x_f}{V_{\text{total}}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-2} - 3,3 \cdot 10^{-2}}{0,400} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

9. $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{10^{-\text{p}K_{A1}} \cdot [\text{HNO}_2]_f}{[\text{NO}_2^-]_f} = \frac{10^{-3,3} \times 1,8 \cdot 10^{-2}}{8,3 \cdot 10^{-2}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,1 \cdot 10^{-4}) = 4,0$

Ou bien utiliser la relation de Henderson : $\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log\left(\frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}\right) = 3,3 + \log\left(\frac{8,3 \cdot 10^{-2}}{1,8 \cdot 10^{-2}}\right) = 4,0$