

CLASSE : Terminale

VOIE :  Générale

DURÉE DE L'EXERCICE : 0h56

EXERCICE 3 : 4 points

ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE-CHIMIE

CALCULATRICE AUTORISÉE :  Oui

Ancienne annale adaptée au nouveau programme. La numérotation des questions du sujet d'origine a été conservée.

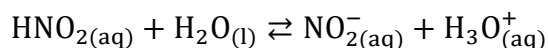
## EXERCICE 1 : pH d'un mélange

## I – ÉTUDE DE DEUX SOLUTIONS

1.

a)

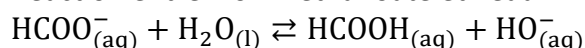
Réaction entre l'acide nitreux et l'eau :



$$K_1 = Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}}}$$

b)

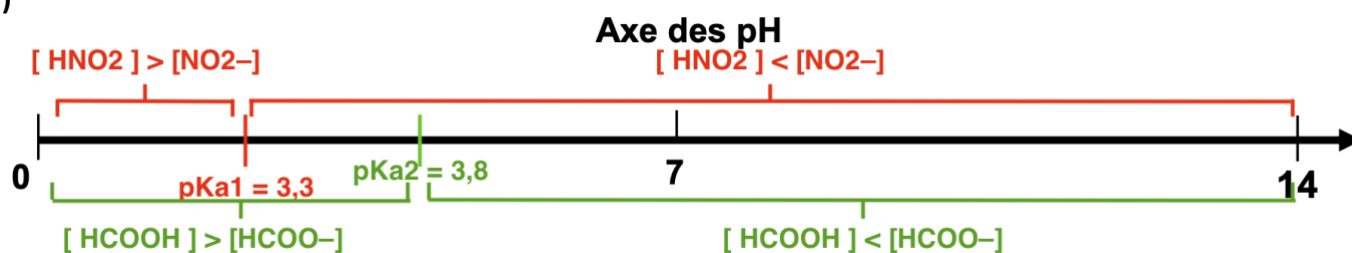
Réaction entre l'ion méthanoate et l'eau :



$$K_2 = Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}$$

2.

a)



b)

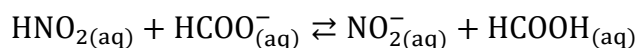
Le pH d'une solution aqueuse d'acide nitreux  $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ , a pour valeur  $\text{pH}_1 = 2,0$  $\text{pH}_1 < \text{pKa}_1$  :  $\text{HNO}_2$  est prédominant.Le pH d'une solution aqueuse de méthanoate de sodium ( $\text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq})$ ) a pour valeur  $\text{pH}_2 = 8,7$ . $\text{pH}_2 > \text{pKa}_2$  :  $\text{HCOO}^-$  est prédominant.

## II – ÉTUDE D'UN MÉLANGE DE CES SOLUTIONS

1.

a)

Réaction entre l'acide nitreux et l'ion méthanoate :



b)

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{NO}_2^-]_i \times [\text{HCOOH}]_i}{[\text{HNO}_2]_i \times [\text{HCOO}^-]_i}$$

Or à l'instant initial la concentration des produits est nulle :  $[\text{NO}_2^-]_i = [\text{HCOOH}]_i = 0 \text{ mol. L}^{-1}$ 

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

c)

$$Q_{r,eq} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{eq} \times [\text{HCOOH}]_{eq}}{[\text{HNO}_2]_{eq} \times [\text{HCOO}^-]_{eq}}$$

Point méthode : Pour faire apparaître  $K_a$  il faut faire multiplier le numérateur et le dénominateur par  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$  et  $c^0$ .

$$Q_{r,eq} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{eq} \times [\text{HCOOH}]_{eq}}{[\text{HNO}_2]_{eq} \times [\text{HCOO}^-]_{eq}} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}} \times \frac{c^0}{c^0}$$

$$Q_{r,eq} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{eq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HNO}_2]_{eq} \times c^0} \times \frac{[\text{HCOOH}]_{eq} \times c^0}{[\text{HCOO}^-]_{eq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}$$

Or

$$K_{A1} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{eq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HNO}_2]_{eq} \times c^0}$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{HCOO}^-]_{eq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HCOOH}]_{eq} \times c^0}$$

$$\frac{1}{K_{A2}} = \frac{[\text{HCOOH}]_{eq} \times c^0}{[\text{HCOO}^-]_{eq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}$$

Ainsi :

$$Q_{r,eq} = K_{A1} \times \frac{1}{K_{A2}}$$

$$Q_{r,eq} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

Avec

- $K_{A1} = c^0 \times 10^{-pK_{a1}}$
- $K_{A2} = c^0 \times 10^{-pK_{a2}}$

$$Q_{r,eq} = \frac{c^0 \times 10^{-pK_{a1}}}{c^0 \times 10^{-pK_{a2}}}$$

$$Q_{r,eq} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}}$$

$$Q_{r,eq} = \frac{10^{-3,3}}{10^{-3,8}}$$

$$Q_{r,eq} = 3,2$$

d)

$Q_{r,i} < Q_{r,eq}$  : la réaction évolue dans le sens direct.

2.

a)

Équation	$\text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} = \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{HCOOH}_{(\text{aq})}$				
État du système chimique	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		$n(\text{HNO}_{2(\text{aq})})$	$n(\text{HCOO}^-_{(\text{aq})})$	$n(\text{NO}_2^-_{(\text{aq})})$	$n(\text{HCOOH}_{(\text{aq})})$
État initial	$x = 0$	$n_1$	$n_2$	0	0
État intermédiaire	$x$	$n_1 - x$	$n_2 - x$	$x$	$x$
État d'équilibre	$x = x_{\text{eq}}$	$n_1 - x_{\text{eq}}$	$n_2 - x_{\text{eq}}$	$x_{\text{eq}}$	$x_{\text{eq}}$

b)

$$[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} = \frac{n(\text{HNO}_{2(\text{aq})})_{\text{eq}}}{v_{\text{Sol}}} = \frac{n_1 - x_{\text{eq}}}{2v} = \frac{4,0 \times 10^{-2} - 3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 200 \times 10^{-3}} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} = \frac{n(\text{HCOO}^-)_{\text{eq}}}{v_{\text{Sol}}} = \frac{n_2 - x_{\text{eq}}}{2v} = \frac{8,0 \times 10^{-2} - 3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 200 \times 10^{-3}} = 1,2 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} = \frac{n(\text{NO}_2^-)_{\text{eq}}}{v_{\text{Sol}}} = \frac{x_{\text{eq}}}{2v} = \frac{3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 200 \times 10^{-3}} = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} = \frac{n(\text{HCOOH}_{(\text{aq})})_{\text{eq}}}{v_{\text{Sol}}} = \frac{x_{\text{eq}}}{2v} = \frac{3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 200 \times 10^{-3}} = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

c)

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}} \times [\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}$$

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{8,3 \times 10^{-2} \times 8,3 \times 10^{-2}}{1,8 \times 10^{-2} \times 1,2 \times 10^{-1}}$$

$$Q_{r,\text{eq}} = 3,2$$

Nous obtenons la même valeur que celle de la question 1.c)

3.

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}} \times c^0}$$

$$\text{p}K_a = -\log(K_a) = -\log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}} \times c^0}\right)$$

$$\text{p}K_a = -\log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}\right) - \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^0}\right)$$

$$\text{pKa} = -\log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}\right) + \text{pH}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}\right)$$

Avec le couple  $\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{2(\text{aq})}^-$

$$\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log\left(\frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}}}\right)$$

$$\text{pH} = 3,3 + \log\left(\frac{8,3 \times 10^{-2}}{1,8 \times 10^{-2}}\right)$$

$$\text{pH} = 4,0$$

Avec le couple  $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}/\text{HCOO}_{(\text{aq})}^-$

$$\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}\right)$$

$$\text{pH} = 3,8 + \log\left(\frac{1,2 \times 10^{-1}}{8,3 \times 10^{-2}}\right)$$

$$\text{pH} = 4,0$$

Ainsi, la valeur du pH du mélange est proche de la valeur  $\text{pH}_3 = 4$ .