

- Equilibres acido-basiques en solution aqueuse -

↳ **Exercice 1 : pH de solutions aqueuses**

Déterminer le pH de chacune des solutions aqueuses suivantes :

- 1) Acide nitrique (HNO_3) à la concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 2) Méthanolate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$) à la concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 3) Chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) à la concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 4) Cyanure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{CN}^-$), à la concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 5) Phosphate de sodium ($3 \text{ Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$), à la concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 6) Acide dichloroéthanoïque (Cl_2CHCOOH), à la concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

Données : CH_3O^- est une base forte ;

$\text{pK}_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$;

$\text{pK}_A (\text{HCN} / \text{CN}^-) = 9,3$;

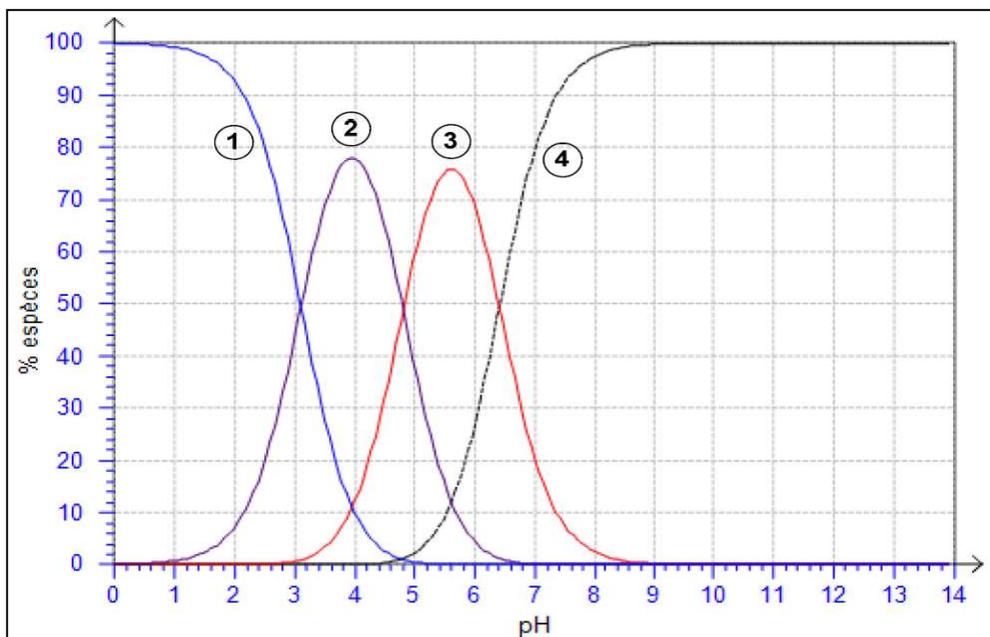
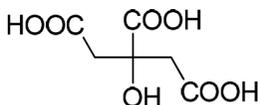
$\text{pK}_A (\text{Cl}_2\text{CHCOOH} / \text{Cl}_2\text{CHCOO}^-) = 1,3$;

pK_A successifs de H_3PO_4 : $\text{pK}_{A1} = 2,1$; $\text{pK}_{A2} = 7,2$; $\text{pK}_{A3} = 12,4$

↳ **Exercice 2 : L'acide citrique**

L'acide citrique de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ et dont la structure est représentée ci-contre est un triacide noté H_3A .

Son diagramme de distribution est représenté ci-dessous : les différentes courbes tracées représentant le pourcentage de chacune des espèces contenant «A» lorsque le pH varie.



Données : masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{O}) = 16,0$.

- 1) Identifier l'espèce correspondant à chacune des quatre courbes.
- 2) L'acide citrique étant un triacide, il est caractérisé par trois valeurs de pK_A notées pK_{A1} , pK_{A2} et pK_{A3} . Déterminer graphiquement ces valeurs en attribuant chacune à un couple acido-basique précis.
- 3) Calculer le pH d'une solution contenant cinq fois plus de $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ que de $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$.
- 4) On prépare un volume $V = 250,0 \text{ mL}$ de solution en dissolvant $m = 1,05 \text{ g}$ d'acide citrique monohydraté $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
 - a- Calculer la concentration molaire C en acide citrique apporté de la solution.
 - b- A l'aide d'une lecture graphique, déterminer la concentration molaire des trois espèces les plus abondantes si on porte cette solution à un $\text{pH} = 4,5$ (on négligera la 4^{ème} espèce).

↳ **Exercice 3 : La glycine et l'acide glutamique**

La glycine est un acide aminé dont la formule semi-développée mentionnée dans la littérature est $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Il est caractérisé par deux valeurs de pK_A : $\text{pK}_{A1} = 2,3$ et $\text{pK}_{A2} = 9,6$.

- 1) Dresser le diagramme de prédominance de la glycine en fonction du pH de la solution. On écrira les différentes formules semi-développées de la glycine pour chaque domaine de prédominance.
- 2) On dissout sans variation de volume 375 mg de glycine dans 50,0 mL d'eau (il est sous-entendu qu'il s'agit de la glycine sous sa forme zwitterionique).
 - a- Déterminer la concentration molaire en soluté apporté de cette solution.
 - b- Déterminer le pH et la composition à l'équilibre de cette solution.
- 3) Calculer le point isoélectrique de la glycine. En déduire son comportement lors d'une électrophorèse menée à $\text{pH} = 6$ puis à $\text{pH} = 13$.

L'acide glutamique est un acide aminé dont la formule semi-développée mentionnée dans la littérature est $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$. Il est caractérisé par trois valeurs de pK_A : $\text{pK}_{A1}' = 2,1$, $\text{pK}_{A2}' = 4,1$ et $\text{pK}_{A3}' = 9,5$.

- 4) Dresser le diagramme de prédominance de l'acide glutamique sachant que pK_{A2}' correspond au groupe carboxyle le plus éloigné du groupe amino. On écrira les différentes formules semi-développées de l'acide glutamique pour chaque domaine de prédominance.
- 5) Calculer le point isoélectrique de l'acide glutamique. En déduire son comportement lors d'une électrophorèse menée à $\text{pH} = 6$ puis à $\text{pH} = 13$.
- 6) Un mélange contient de l'acide glutamique et de la glycine. Dans quelle(s) zone(s) de pH doit-on porter ce mélange pour pouvoir séparer les 2 acides aminés par électrophorèse ? Expliquer.

↳ Exercice 4 : Préparation d'une solution tampon

On considère l'acide phosphorique H_3PO_4 : c'est un triacide dont les pK_A des différents couples acido-basiques associés valent respectivement 2,1 - 7,2 et 12,4.

On souhaite fabriquer une solution tampon de $pH = 7,4$ en rajoutant de la soude à un volume $V_A = 250$ mL de solution d'acide phosphorique de concentration molaire $C_A = 0,050$ mol.L⁻¹.

- 1) Tracer le diagramme de prédominance associé à l'acide phosphorique et à ses différentes espèces conjuguées.
- 2) En déduire quelles espèces phosphorées devront être présentes de façon non négligeable dans la solution tampon : laquelle sera majoritaire ? Calculer le rapport de concentration entre ces deux espèce (rapport noté α tel que $\alpha > 1$).
- 3) On note n_0 la quantité de matière d'ions HO^- nécessaire pour fabriquer la solution tampon. Ecrire les deux réactions successives qu'il faut envisager en partant du volume $V_A = 250$ mL d'acide phosphorique pour fabriquer la solution tampon et dresser un tableau d'avancement (en mol) pour chacune de ces réactions. en déduire l'expression de . Pour chaque réaction, déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde nécessaire (raisonner avec des tableaux d'avancement (en mol)).
- 4) En déduire l'expression de n_0 en fonction de C_A , V_A et α . Faire le calcul.

↳ Exercice 5 : Courbes de distribution

On dissout sans variation de volume une masse $m_1 = 1,15$ g de cyanure de calcium $CaCN_2$ solide dans un volume $V_2 = 250,0$ mL d'acide hypochloreux $HClO$ (aq) à la concentration molaire $C_2 = 0,10$ mol.L⁻¹.

Données : $pK_{A1}(HClO / ClO^-) = 7,4$; $pK_{A2}(HCN / CN^-) = 9,4$
Masse molaire du cyanure de sodium : $M_{CaCN_2} = 99,1$ g.mol⁻¹

- 1) Compléter les points d'interrogations du fichier PYTHON page suivante pour qu'il trace le diagramme de distribution du couple $HClO / ClO^-$. Vérifier la validité de vos codes en complétant ce même fichier envoyé par mail par le professeur et en le collant sur un logiciel pouvant exécuter un programme Python.
- 2) Quels changements faut-il apporter au fichier pour qu'il trace cette fois-ci le diagramme de distribution du couple HCN / CN^- . Vérifier la validité de vos codes en modifiant le fichier Python rempli précédemment.
- 3) En supposant la dissolution du cyanure de calcium totale, montrer que la concentration molaire initiale C_1 en ions cyanure dans le mélange est égale à C_2 .
- 4) Tracer les diagrammes de prédominance des deux couples acido-basiques étudiés sur un même axe de pH. En déduire que les deux espèces mélangées ne peuvent pas coexister.
- 5) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu, calculer sa constante d'équilibre puis déterminer les valeurs des concentrations molaires des différentes espèces chimiques une fois l'état d'équilibre atteint.
- 6) En déduire le pH de la solution.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
pKa= ???
pH = np.linspace(???,???,100)
HA = ???
```

Amoins = ???

```
plt.plot(???,???, 'b-', label='AH')
plt.plot(???,???, 'r--', label='A-')
plt.xlabel('???')
plt.ylabel('???')
plt.title('???')
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()
```

- ↳ pK_A du couple acide/base étudié
- ↳ Domaine de pH sur lequel on veut tracer le diagramme
- ↳ Expression de la fonction donnant le pourcentage de l'acide AH du couple AH/A- en fonction de pH et de pK_A
- ↳ Expression de la fonction donnant le pourcentage de la base A- du couple AH/A- en fonction de pH et de pK_A
- ↳ Tracé de la courbe de distribution de l'acide du couple
- ↳ Tracé de la courbe de distribution de l'acide du couple
- ↳ Légende portée sur l'axe des abscisses
- ↳ Légende portée sur l'axe des ordonnées
- ↳ Titre du graphique
- ↳ Affichage des légendes (ne rien ajouter dans la parenthèse)
- ↳ Affichage des légendes (ne rien ajouter dans la parenthèse)
- ↳ Affichage du graphique (ne rien ajouter dans la parenthèse)

↳ Exercice 6 : Mélanges d'un acide et d'une base

Données : $pK_A(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$; $M(NaOH) = 40,0$ g.mol⁻¹

Déterminer le pH des solutions obtenues lors des mélanges ci-dessous :

- 1) On dissout sans variation de volume $m = 20,0$ mg d'hydroxyde de sodium solide dans un volume $V_1 = 100$ mL d'acide chlorhydrique à $C_1 = 0,0100$ mol.L⁻¹.
- 2) On dissout sans variation de volume $m = 80,0$ mg d'hydroxyde de sodium solide dans un volume $V_1 = 100$ mL d'acide chlorhydrique à $C_1 = 0,0100$ mol.L⁻¹.
- 3) On mélange $V_1 = 120$ mL d'ammoniaque à $C_1 = 0,0100$ mol.L⁻¹ avec $V_2 = 30,0$ mL d'acide chlorhydrique à $0,060$ mol.L⁻¹.

↳ Exercice 7 : Deux solutions d'acides au même pH

Deux solutions aqueuses ont la même valeur de pH. Sur la première, il est indiqué « Solution d'acide chlorhydrique à $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ » mais sur la seconde, il est seulement mentionné « Acide à $0,010$ mol.L⁻¹ » sans plus de précision.

- 1) Justifier pourquoi l'acide inconnu est forcément un acide faible.
- 2) Montrer que le coefficient de dissociation de cet acide (ou taux d'avancement final) vaut 50 %.
- 3) Déterminer la valeur du pK_A de cet acide faible.
- 4) On dilue 100 fois cet acide. Quel sera le pH de la solution obtenu ainsi que la nouvelle valeur du coefficient de dissociation de cet acide ? Commenter.

↳ Exercice 8 : Diagramme de distribution de l'alanine

En vous inspirant de la 1^{ère} question de l'exercice 05, créer un programme Python permettant de tracer le diagramme de distribution de l'alanine caractérisé par les deux valeurs de pK_A : $pK_{A1} = 2,33$ et $pK_{A2} = 9,71$