

- *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 ;

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

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

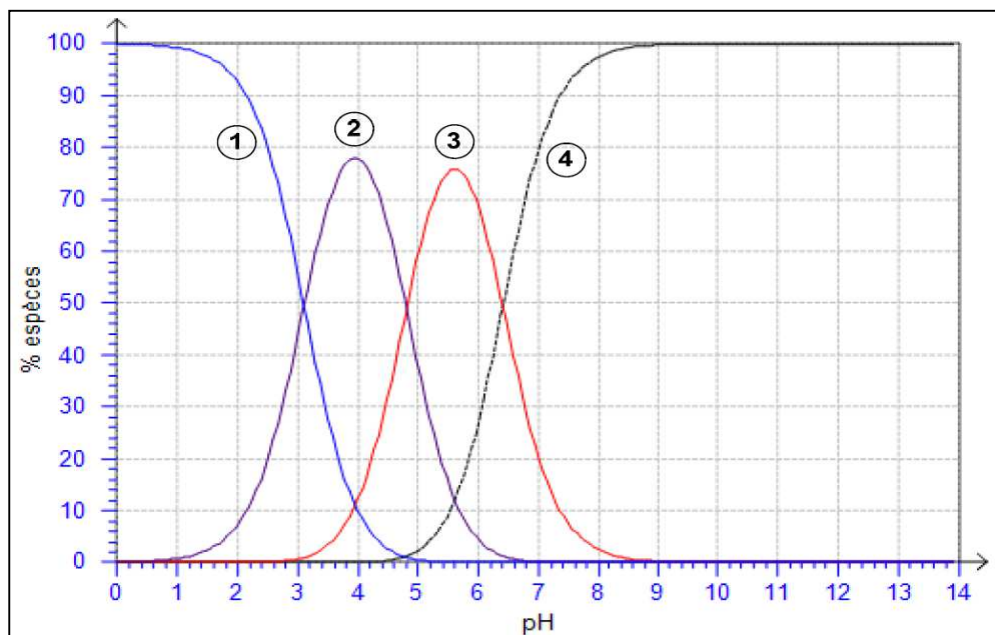
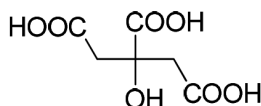
$$\text{pK}_A (\text{Cl}_2\text{CHCOOH} / \text{Cl}_2\text{CHCOO}^-) = 1,3 ;$$

$$\text{pK}_A \text{ successifs de } \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{pK}_{A1} = 2,1 ; \text{pK}_{A2} = 7,2 ; \text{pK}_{A3} = 12,4$$

☞ **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 $\text{pH} = 7,4$ en rajoutant de la soude à un volume $V_\text{A} = 250$ mL de solution d'acide phosphorique de concentration molaire $C_\text{A} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.

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 espèces (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 $V_\text{A} = 250$ mL d'acide phosphorique pour fabriquer la solution tampon et dresser un tableau d'avancement (en mol) pour chacune de ces réactions. Pour chaque réaction, déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde nécessaire.

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 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ solide dans un volume $V_2 = 250,0$ mL d'acide hypochloreux HClO (aq) à la concentration molaire $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : $\text{pK}_{\text{A}1} (\text{HClO} / \text{ClO}^-) = 7,4$; $\text{pK}_{\text{A}2} (\text{HCN} / \text{CN}^-) = 9,4$
Masse molaire du cyanure de sodium : $M_{\text{Ca}(\text{CN})_2} = 99,1 \text{ g.mol}^{-1}$

1) Exprimer le rapport $\frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]}$ en fonction de pH et de $\text{pK}_{\text{A}1}$.

2) On cherche à exprimer la proportion $x(\text{HClO})$ de l'espèce HClO par rapport à l'ensemble des espèces HClO et ClO^- . En déduire l'expression de $x(\text{HClO})$ en fonction de $[\text{HClO}]$ et de $[\text{ClO}^-]$ puis en fonction de pH et $\text{pK}_{\text{A}1}$ (Astuce : faire apparaître le rapport de la question 1)).

3) De même, exprimer la proportion $x(\text{ClO}^-)$ de l'espèce ClO^- en fonction de pH et $\text{pK}_{\text{A}1}$ ou, plus simplement, en fonction de $x(\text{HClO})$.

4) Compléter alors les pointillés du programme PYTHON page suivante pour qu'il trace le diagramme de distribution du couple $\text{HClO} / \text{ClO}^-$. 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.

5) 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.

6) 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 .

7) 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.

8) 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.

9) En déduire le pH de la solution.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
pKa = .....
pH = np.linspace(0,14,100)
HA = .....

Amoins = .....

plt.plot(....., 'b-', label='HClO')
plt.plot(....., 'r--', label='ClO-')
plt.xlabel('pH')
plt.ylabel('Fractions molaires')
plt.title('Diagramme de distribution du couple HClO/ClO-')
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()
```

← pK_A du couple acide/base étudié
← Crée 100 valeurs de pH comprises entre 0 et 14
← 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 la base 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 : $\text{pK}_\text{A} (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$; $M(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$

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 $C_1 = 0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$.

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 $C_1 = 0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$.

3) On mélange $V_1 = 120$ mL d'ammoniaque à $C_1 = 0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_2 = 30,0$ mL d'acide chlorhydrique à $0,060 \text{ mol.L}^{-1}$.

➤ 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 $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ » mais sur la seconde, il est seulement mentionné « Acide à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ » sans plus de précision.

1) Justifier pourquoi l'acide inconnu est forcément un acide faible.

2) Déterminer la valeur des concentrations molaires de toutes les espèces présentes dans le flacon d'acide faible.

3) En déduire la valeur du coefficient de dissociation de cet acide (ou taux d'avancement final) ainsi que son pK_A .

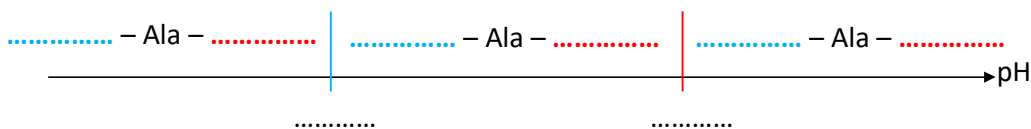
4) On dilue 100 fois cet acide. Quelle sera la nouvelle valeur du coefficient de dissociation de cet acide ? Commenter.

↳ Exercice 8 : Diagramme de distribution de l'alanine

On souhaite tracer le diagramme de distribution de l'alanine caractérisé par les deux valeurs de pK_A : $pK_{A1} = 2,33$ et $pK_{A2} = 9,7$.

En vous inspirant des questions 1 à 4 de l'exercice 05, compléter le texte à trous qui suit afin de créer le programme Python correspondant.

Comme le souligne le diagramme de prédominance ci-dessous, l'alanine est un acide aminé qui existe sous 3 formes (compléter les pointillés avec $HOOC$, ^-OOC , NH_2 ou NH_3^+) :



Dans la suite, on notera : # **Ala⁺** la forme - Ala -

Ala la forme - Ala -

Ala⁻ la forme - Ala -

Le pK_{A1} caractérise le couple **Ala⁺ / Ala**. D'après la relation de Hendersen, on a :

$$pH = pK_{A1} + \log \left(\frac{[Ala]_F}{[Ala^+]_F} \right) \leftrightarrow \frac{[Ala]_F}{[Ala^+]_F} = \quad (1)$$

Le pK_{A2} caractérise le couple **Ala / Ala⁻**. D'après la relation de Hendersen, on a :

$$pH = pK_{A2} + \log \left(\frac{[Ala^-]_F}{[Ala]_F} \right) \leftrightarrow \frac{[Ala^-]_F}{[Ala]_F} = \quad (2)$$

D'après les relations (1) et (2), on peut donc en déduire que le rapport $\frac{[Ala^-]_F}{[Ala^+]_F}$ s'exprime aussi en fonction de pH, pK_{A1} et pK_{A2} :

$$\frac{[Ala^-]_F}{[Ala^+]_F} = \quad \times \quad \leftrightarrow \frac{[Ala^-]_F}{[Ala^+]_F} = \quad (3)$$

▪ Courbe de distribution de Ala⁺ :

On cherche à déterminer quelle proportion occupe l'espèce **Ala⁺** par rapport à l'ensemble des espèces **Ala⁺ + Ala + Ala⁻** (sous lesquelles peut se présenter l'alanine en solution) en fonction du pH. On cherche donc l'expression du rapport :

$$\text{Proportion de Ala}^+ = \frac{\dots}{\dots + \dots + \dots}$$

Diviser chaque terme du numérateur et du dénominateur par $[Ala^+]_F$

$$\text{Proportion de Ala}^+ = \frac{\dots}{\dots + \dots + \dots}$$

Utiliser (1), (2) et (3) pour ne faire apparaître que pH, pK_{A1} et pK_{A2}

$$\text{Proportion de Ala}^+ = \dots (4)$$

▪ Courbe de distribution de Ala :

On cherche à déterminer quelle proportion occupe l'espèce **Ala** par rapport à l'ensemble des espèces **Ala⁺ + Ala + Ala⁻** (sous lesquelles peut se présenter l'alanine en solution) en fonction du pH. On cherche donc l'expression du rapport :

$$\text{Proportion de Ala} = \frac{\dots}{\dots + \dots + \dots}$$

Diviser chaque terme du numérateur et du dénominateur par $[Ala^+]_F$

$$\text{Proportion de Ala} = \frac{\dots}{\dots + \dots + \dots}$$

Utiliser (1), (2) et (3) pour ne faire apparaître que pH, pK_{A1} et pK_{A2}

$$\text{Proportion de Ala} = \dots (5)$$

▪ **Courbe de distribution de Ala⁻** :

On cherche à déterminer quelle proportion occupe l'espèce **Ala⁻** par rapport à l'ensemble des espèces **Ala⁺ + Ala + Ala⁻** (sous lesquelles peut se présenter l'alanine en solution) en fonction du pH. On cherche donc l'expression du rapport :

$$\text{Proportion de Ala}^- = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots + \dots\dots\dots + \dots\dots\dots}$$

Diviser chaque terme du numérateur et du dénominateur par **[Ala⁺]_F**

$$\text{Proportion de Ala}^- = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots + \dots\dots\dots + \dots\dots\dots}$$

Utiliser **(1), (2)** et **(3)** pour ne faire apparaître que **pH, pK_{A1}** et **pK_{A2}**

$$\text{Proportion de Ala}^- = \dots\dots\dots \quad (5)$$

Ou plus simplement :

$$\text{Proportion de Ala}^- = 1 - \dots\dots\dots - \dots\dots\dots \quad (6')$$

Le programme Python à renseigner est en tout point identique à celui de l'Exercice 05, les formules permettant de calculer les pourcentages de chaque forme étant celles des relations **(4)**, **(5)** et **(6)** ou **(6')** ...

Le diagramme obtenu est représenté page suivante (à compléter)

