

Les Ex 1, 3 sont de base

Les Ex 4 et 7 sont classiques mais plus difficiles

Les Ex 5 et 6 sont assez difficiles

L'Ex 2 correspond à une capacité numérique de PCSI : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base, ou d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation. (ici cas le plus simple)

Les questions marquées par ★ sont difficiles

### Exercice 1 :

Trouver dans chaque cas, la réaction prépondérante, déterminer la constante associée, puis le pH. On appelle  $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ .

Lorsque dans la vérification des H, plusieurs équilibres sont à considérer, ne prendre que celui de plus grande constante d'équilibre.

1.  $[\text{NH}_3]_0 = C_0$
2.  $[\text{NH}_3]_0 = [\text{NH}_4^+]_0 = C_0$
3.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{ClO}^-]_0 = C_0$
4.  $[\text{HS}^-]_0 = C_0$
5.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = C_0$  ..5'.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = C_0 \times 10^{-2}$  5''.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = C_0 \times 10^{-4}$
6.  $[\text{HNO}_3]_0 = C_0$
7.  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = C_0$
8.  $[\text{HNO}_3]_0 = [\text{NH}_4^+]_0 = C_0$  et  $[\text{HO}^-]_0 = 2C_0$

couple	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{HClO}/\text{ClO}^-$	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$	$\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{FeOH}^{2+}$
pKa	9.2	4.8	7.5	7	13	2.2

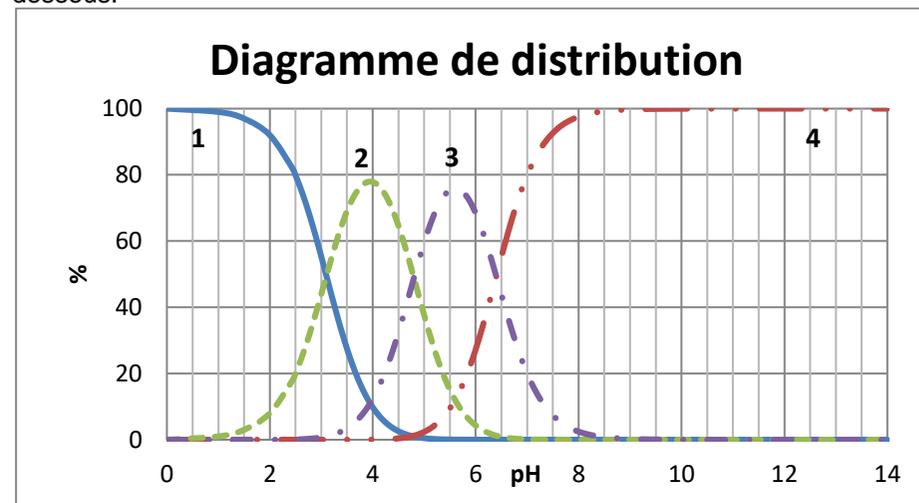
### Exercice 2 : Python

On souhaite tracer le diagramme de distribution de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

1. Tracer le diagramme de prédominance associé à l'acide carbonique.
2. Exprimer le pourcentage  $x_1$  d'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $x_2$  d'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et de  $x_3$  d'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  en fonction des  $K_{a_i}$  et de la concentration  $h$ .
3. Tracer l'allure du digramme de distribution à l'aide d'un programme python.  
 $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6.3$   
 $\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10.3$

### Exercice 3 :

L'acide citrique est un triacide faible, de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . On le notera simplement  $\text{H}_3\text{A}$  par la suite. Le diagramme de distribution des espèces acido-basiques de l'acide citrique en fonction du pH est représenté ci-dessous.



1/ Identifier chacune des courbes à une espèce acido-basique.

2/ En déduire les constantes d'acidité successives de l'acide citrique (on les notera  $\text{p}K_{A1}$ ,  $\text{p}K_{A2}$  et  $\text{p}K_{A3}$ ).

3/ On prépare  $V_0 = 250 \text{ mL}$  de solution d'acide citrique en dissolvant dans une fiole jaugée  $m_0 = 1,05 \text{ g}$  d'acide citrique monohydraté,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dans de l'eau distillée. On note (S) cette solution. Sont introduites dans (S) quelques gouttes d'hélianthine : une coloration rose apparaît.

3.a/ Calculer la concentration totale  $c_0$  en acide citrique introduit.

3.b/ En utilisant le diagramme de distribution, écrire l'équation de la réaction responsable de l'acidité de la solution.

3.c/ Déterminer par le calcul la concentration des espèces acido-basiques de l'acide citrique en solution, leur pourcentage, ainsi que le pH de la solution (S).

3.d/ Déterminer la concentration des espèces acido-basiques minoritaires de l'acide citrique, et vérifier qu'on pouvait bien les négliger dans le calcul précédent.

Données :  $M(\text{H}) = 1,00 \text{ g mol}^{-1}$   $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$   $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$

- Zone de virage de l'hélianthine : pH compris entre 3,1-4,4  
 Couleur: Rouge orangé à  $\text{pH} < 3,1$  et jaune à  $\text{pH} > 4,4$

**Exercice 4 : polyacides :**

Calculer le pH des solutions suivantes :

- sulfure de dihydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (diacide de  $\text{pK}_A$  7 et 13)
- Acide oxalique à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (l'acide oxalique est un diacide de  $\text{pK}_A$  1,23 et 4,19)
- ★ acide sulfurique à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (première acidité forte ; deuxième acidité  $\text{pK}_A$  ( $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ) = 2,0)

**Exercice 5 : mélanges d'acides :**

Pour chacune des deux solutions suivantes :

- Evaluer le pH de la solution à 0,1 unité pH près.

Solutions considérées :

- solution renfermant de l'acide formique à  $c_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et de l'acide acétique à  $c_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- ★★ solution renfermant de l'acide formique à  $c_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et de l'acide acétique à  $c_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

*Données :* acide formique/formiate (méthanoïque)  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$  :  $\text{pK}_{A1} = 3,8$   
acide acétique/acétate (acide éthanoïque/éthanoate) :  $\text{pK}_{A2} = 4,8$

**Exercice 6 : tampons acide/base.**

A Dans un litre de solution d'acide acétique à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$  d'acétate de sodium. On obtient une solution B.

- Calculer le pH de la solution obtenue.
- On ajoute ensuite dans cette solution  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'un acide fort, sans variation de volume. Calculer le nouveau pH obtenu, le comparer avec la valeur du pH de la solution B.
- Quelle variation de pH aurait-on eu si on avait introduit les  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'un acide fort dans un litre d'eau pure ?
- ★ Evaluer le pouvoir tampon des 2 solutions (le mélange acide/base conjugué et l'eau)

B. Dans 1 L d'eau, on ajoute 0,5 mol d'un acide fort.

On veut, avec cette solution, préparer une solution tampon de  $\text{pH} = 3,5$  ; quel composé faut-il ajouter et en quelle quantité ?

*Données :*  $\text{pK}_a$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) = 4,8  
 $\text{pK}_a$  ( $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ ) = 3,8

**Exercice 7 : soude carbonatée :**

*Données :*  $\text{pK}_{a1}$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ ) = 6,4 ;  $\text{pK}_{a2}$  ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) = 10,3

Les solutions de soude préparées à l'avance se carbonatent en présence du  $\text{CO}_2$  de l'air qui se solubilise très facilement dans ces solutions, passant dans l'eau sous forme de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  puis réagissant avec  $\text{HO}^-$  pour donner des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ainsi, la solubilité du dioxyde de carbone dans les solutions alcalines (basiques) est-elle élevée. Une solution de soude initialement à  $C_1$  est dite *carbonatée à x pourcent*, si elle a dissout l'équivalent en concentration de  $(x/100) \times C_1$  en dioxyde de carbone. On souhaite ici évaluer le pH d'une solution de soude initialement à  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , carbonatée à x% :

- Evaluer le pH initial d'une solution de soude initialement à  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , non carbonatée.
- Evaluer le pH initial d'une solution de soude initialement à  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , carbonatée à 10 %.
- Evaluer le pH initial d'une solution de soude initialement à  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , carbonatée à 20 %.
- Placer sur un diagramme de prédominance les espèces  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Vu l'ordre de grandeur du pH des solutions de soude carbonatées, sous quelle forme majoritaire se trouve l'élément carbone dans une solution de soude carbonatée ? Exprimer en fonction de x et de  $C_1$  les concentrations en espèces ioniques majoritaires dans une solution de soude carbonatée.