

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	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	HClO/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

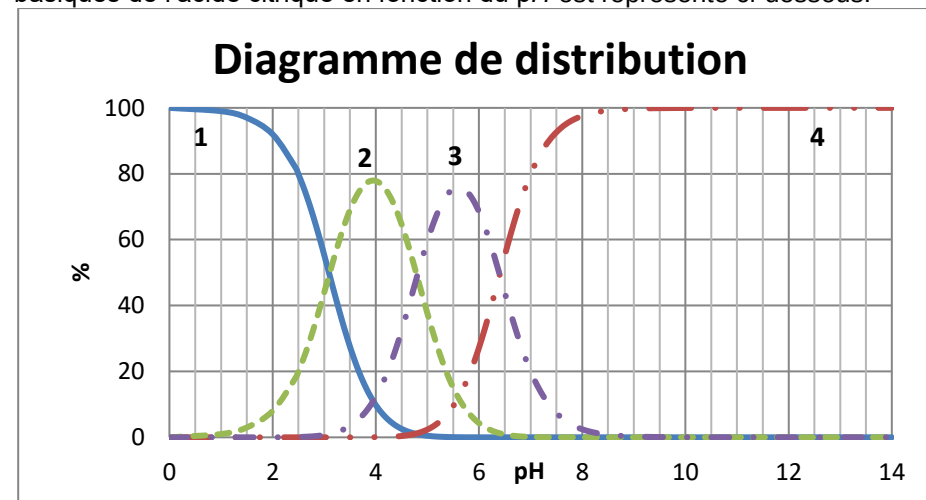
Exercice 2 : Python

On souhaite tracer le diagramme de distribution de l'acide carbonique H_2CO_3 .

1. Tracer le diagramme de prédominance associé à l'acide carbonique.
2. Exprimer le pourcentage x_1 d'acide carbonique H_2CO_3 , x_2 d'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- et de x_3 d'ion carbonate CO_3^{2-} en fonction des K_{a_i} et de la concentration h .
3. Tracer l'allure du diagramme de distribution à l'aide d'un programme python.
 $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6.3$
 $\text{pK}_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10.3$

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 H_3A 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 pK_{A1} , pK_{A2} et pK_{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 H_2S à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (diacide de pK_A 7 et 13)
- Acide oxalique à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (l'acide oxalique est un diacide de pK_A 1,23 et 4,19)
- ★ acide sulfurique à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (première acidité forte ; deuxième acidité $\text{pK}_\text{A} (\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0$)

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) $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$: $\text{pK}_{\text{A}1} = 3,8$
acide acétique/acétate (acide éthanoïque/éthanoate) : $\text{pK}_{\text{A}2} = 4,8$

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

Exercice 7 : soude carbonatée :

Données : $\text{pK}_{\text{A}1} (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{pK}_{\text{A}2} (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

Les solutions de soude préparées à l'avance se carbonatent en présence du CO_2 de l'air qui se solubilise très facilement dans ces solutions, passant dans l'eau sous forme de H_2CO_3 puis réagissant avec HO^- pour donner des ions 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 H_2CO_3 , HCO_3^- et 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.