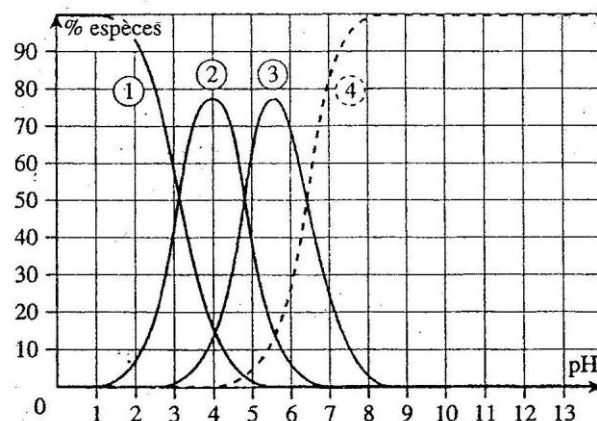


Exercice n°1 : Diagramme de distribution de l'acide citrique

L'acide citrique de formule  $C_6H_8O_7$  est un triacide noté  $H_3A$ . Le document ci-dessous donne son diagramme de distribution en fonction du pH. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant "A" lorsque le pH varie.



1) En comparant avec le diagramme de prédominance, identifier chaque courbe.

2) En déduire les constantes  $pK_{Ai}$  et  $K_{Ai}$  relatives aux trois couples mis en jeu.

3) 250,0 mL de solution ont été préparés en dissolvant 1,05 g d'acide citrique mono-hydraté  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  de masse molaire  $M = 210,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

a) Calculer la concentration  $c$  de la solution.

b) Déterminer par le calcul la composition du mélange à  $\text{pH} = 4,5$ .

La retrouver de façon approximative à partir de  $c$  et du diagramme de distribution.

Exercice n°2 : Bilan de réaction.

On introduit  $n_0 = 10^{-3}$  moles de  $(NH_4)_2S_{(s)}$ , qui se dissout totalement dans 100 mL d'eau.

$pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ ,  $pK_{a1}(H_2S/HS^-) = 7,0$ ,  $pK_{a2}(HS^-/S^{2-}) = 13$ .

1.) Tracer le diagramme de prédominance des différents couples. Les ions  $NH_4^+$  et  $S^{2-}$  peuvent-ils coexister en solution?

2.) Le pH de la solution vaut 9,2. Calculer les concentrations des différentes espèces en solution.

On n'utilisera pas la méthode de la réaction prépondérante.

Exercice n°3 : Dissolution des phosphates.

On prépare trois solutions de volume  $V = 1,00 \text{ L}$  en dissolvant  $n = 0,100 \text{ mol}$  de :

-  $NH_4 H_2PO_{4(s)}$  (solution (a) )

-  $(NH_4)_3PO_{4(s)}$  (solution (b) )

-  $(NH_4)_2HPO_{4(s)}$  (solution (c) )

On donne les  $pK_{Ai}$  de  $H_3PO_4$  : 2,2    7,2    12,2.                     $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

1.) Tracer le diagramme de prédominance des différents couples

2.) Pour chacune des solutions préparées, écrire l'équation de la réaction qui se produit entre les réactifs et calculer sa constante. Déterminer la composition du système à l'équilibre. En déduire une valeur approchée du pH de la solution (on ne résout pas d'équation du second degré).

Exercice n°4 : Solution tampon:

Définition d'une solution tampon : Une addition modérée d'acide ou de base forts, ou une dilution modérée n'entraîne qu'une faible variation du pH de la solution.

On dispose d'une solution d'acide éthanóique  $CH_3COOH$   $C_1 = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , d'une solution de potasse KOH (qui se dissout totalement dans l'eau, comme NaOH)  $C_2 = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et d'eau distillée. Comment peut-on préparer 5L d'une solution tampon vérifiant  $\text{pH} = 4,5$  et

$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ?

On donne :  $pK_A (CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$ .

## Exercice 5 : Dosage conductimétrique acide faible-base forte

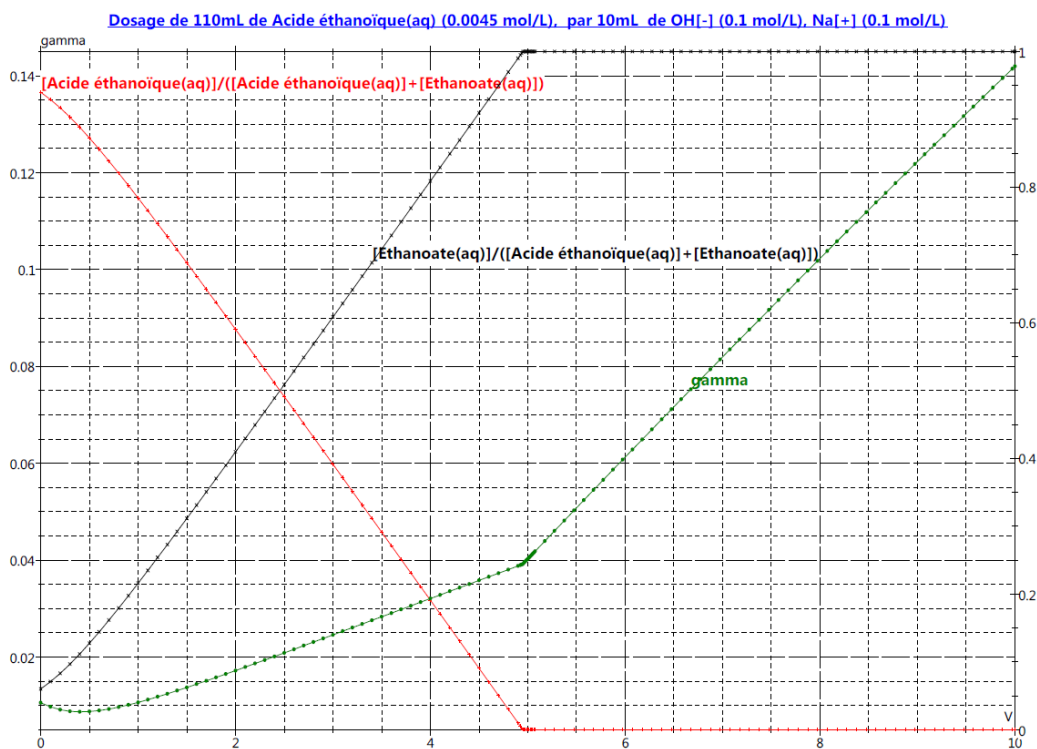
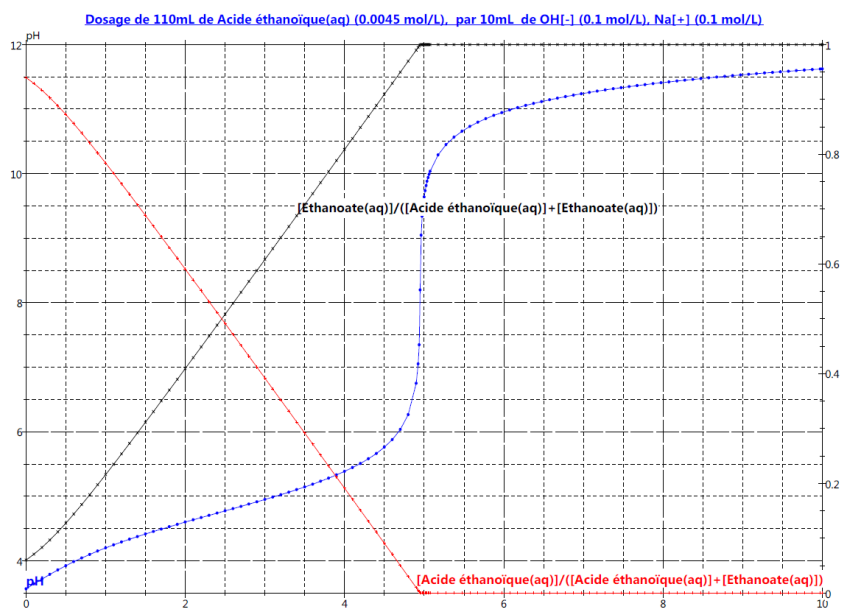
On réalise le dosage à 25°C d'une solution d'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de  $\text{pK}_a = 4,8$ , de volume  $v_A = 110 \text{ cm}^3$  et de concentration  $c_A = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par de la soude  $\text{NaOH}$  de concentration  $c_B = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On notera  $v_B$  le volume de soude versé.

- 1.) Faire l'inventaire des espèces en solution et déterminer la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre. Déterminer le volume versé à l'équivalence  $V_{\text{Beq}}$ . Montrer que la dilution est négligeable.
- 2.) Calculer le pH à  $V_B = 0$ ,  $V_B = V_{\text{Beq}}/2$ ,  $V_B = V_{\text{Beq}}$  et  $V_B = 2V_{\text{Beq}}$ .
- 3.) Donner l'expression littérale de la conductivité de la solution.
- 4.) Déterminer l'expression de la conductivité  $\gamma = f(v_B)$  dans les deux cas .  $V_B < V_{\text{Beq}}$  et  $V_B > V_{\text{Beq}}$ . On

obtiendra l'équation de droites, à condition de négliger la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$

A.N.:  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{OH}^-} = 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{Na}^+} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .



## Exercice n°6. : Titrage de l'acide sulfurique et du mélange acide sulfurique/acide sulfureux

Données à 298 K :

Indicateur	couleur forme acide	couleur forme basique	$pK_A$
rouge de métacrésol	rouge	jaune	1,7
rouge de crésol	jaune	rouge	8,2

Acide sulfurique : première acidité forte et  $pK_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$ .

$pK_A(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 2,0$  ;  $pK_A(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,6$ .

Masse molaire de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

L'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un diacide dont la première acidité est forte.

1. L'acide commercial utilisé est une « solution aqueuse » à 98 % en masse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de masse volumique  $1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Déterminer la valeur de la concentration molaire de l'acide sulfurique commercial.

2. Un volume  $V_0 = 5,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'acide sulfurique est introduit avec 10 mL d'eau dans un bécher. Cette solution est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $c_B = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le titrage est suivi par pH-métrie.

a) Quels sont les acides présents, en quantités non négligeables, avant tout ajout de la solution titrante ? Justifier avec soin votre réponse.

b) Une simulation de ce titrage est donnée figure page suivante. Attribuer à chacune des courbes les représentations suivantes :  $\text{pH} = f(V)$ ,  $[\text{HSO}_4^-] = g(V)$  et  $[\text{SO}_4^{2-}] = h(V)$ .

3. En déduire la ou les réactions prépondérantes qui ont lieu avant l'équivalence. Déterminer la valeur de leur constante d'équilibre à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

4. Quelle la concentration molaire  $c_A$  de l'acide sulfurique titré ? Le titrage pH-métrique met-il en évidence les deux acidités ? Justifier.

On réalise maintenant le titrage de  $V_0 = 40,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à la concentration molaire  $c_1$  et du dioxyde de soufre dissous ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  encore noté  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) à la concentration molaire  $c_2$  par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à  $c_B = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On réalise deux titrages. Le premier titrage est réalisé en présence de quelques gouttes de rouge de métacrésol. Le changement de couleur a alors lieu pour  $V_{E1} = 20,0 \text{ mL}$ . Lors d'un deuxième titrage en présence de rouge de crésol, le virage de l'indicateur coloré est observé pour  $V_{E2} = 32,0 \text{ mL}$ .

5. Quelles espèces ont été titrées lors de l'équivalence observée en présence de rouge de métacrésol ? En déduire les réactions prépondérantes qui ont eu lieu et déterminer la valeur de leur constante d'équilibre.

6. Répondre à la même question lors de l'équivalence observée en présence de rouge de crésol.

7. En déduire les valeurs des concentrations  $c_1$  et  $c_2$  des deux acides titrés.

(voir courbe au verso)

