

Sujet 1 – corrigé

I Détermination de l'état final

On appelle K_{a1} la constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et K_{a2} la constante du couple formé par l'ion ammonium et l'ammoniac. Le produit ionique de l'eau est noté K_e .

1. Soit K_1 la constante de la réaction $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$. Exprimer la constante K_1 en fonction des concentrations à l'équilibre. En déduire l'expression de K_1 en fonction des constantes définies dans le préambule. Faire l'application numérique. Préciser si la réaction est quantitative.

Réponse :

$$\text{loi d'action de masse : } K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]}$$

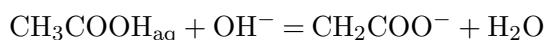
$$K_1 = K_{a1}/K_e = 10^9$$

$K_1 \geq 10^4$, la réaction est quantitative

2. On forme la solution S_1 avec 3 mmol de soude ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$), 2 mmol de $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, on complète avec de l'eau distillée pour obtenir 0,1 L de solution. Placer les couples pertinents sur un axe gradué en pK_a . Entourer les espèces présentes initialement. En déduire la réaction prépondérante, faire un tableau d'avancement volumique puis calculer les concentrations de OH^- , de $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ et CH_3COO^- à l'équilibre.

Réponse :

réaction prépondérante : entre l'acide le plus fort et la base la plus forte

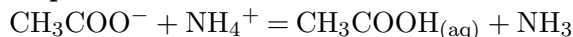


Réaction quasi-totale

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}, [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

3. Équilibrer la réaction de CH_3COO^- sur l'ion ammonium (le coefficient stoechiométrique de CH_3COO^- sera pris égal à un). On note K_2 la constante d'équilibre de cette réaction. Sans aucun calcul, préciser si la constante K_2 est-elle supérieure ou inférieure à un. Justifier. Exprimer K_2 en fonction des constantes définies dans le préambule. Faire l'application numérique. Préciser si la réaction est quasi-totale, quasi-nulle ou équilibrée.

Réponse :



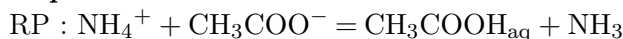
domaine de prédominance des réactifs non disjoints $K_2 < 1$ (0 sans justification)

$$K_2 = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-4}$$

$K_2 \leq 10^{-4}$, la réaction est quasi-nulle

4. On forme la solution S_2 avec 4 mmol de ($\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$), 1 mmol de chlorure d'ammonium, on complète avec de l'eau distillée pour obtenir 0,1 L de solution. Placer les couples sur un axe gradué en pK_a . En déduire la réaction prépondérante, faire un tableau d'avancement volumique puis calculer les concentrations de CH_3COO^- , de $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, de l'ammoniac et de l'ion ammonium à l'équilibre.

Réponse :



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, [\text{NH}_4^+] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Données : $pK_{a1} = 5$, $pK_{a2} = 9$ et $pK_e = 14$.

Sujet 2 – corrigé

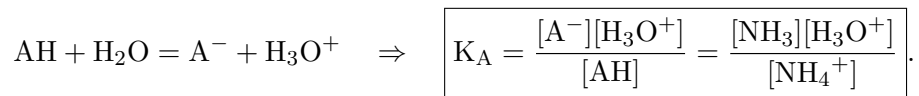
I Ammoniac et acide citrique

L'ammoniac NH_3 est la base conjuguée de l'ion ammonium. Le pK_a du couple est égal à 9,2.

1. Définir la constante d'acidité du couple.

Réponse :

La constante d'acidité d'un couple K_A est la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide AH et l'eau :



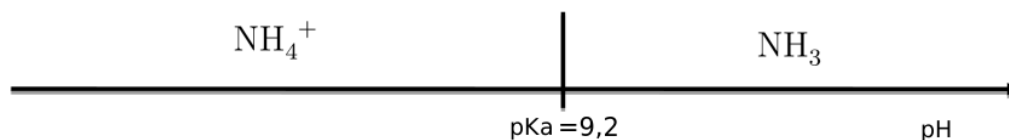
2. Construire son diagramme de prédominance.

Réponse :

On exprime le pK_A d'un couple en fonction du pH de la solution ne contenant que ce couple :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \Rightarrow \text{pK}_A = \text{pH} - \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$$

- Si $\text{pK}_A < \text{pH}$, alors la forme basique du couple A^- prédomine.
- Si $\text{pK}_A > \text{pH}$, alors la forme acide du couple AH prédomine.



L'acide citrique, de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, est un triacide. Le diagramme de distribution de ses différentes formes est représenté figure 1.

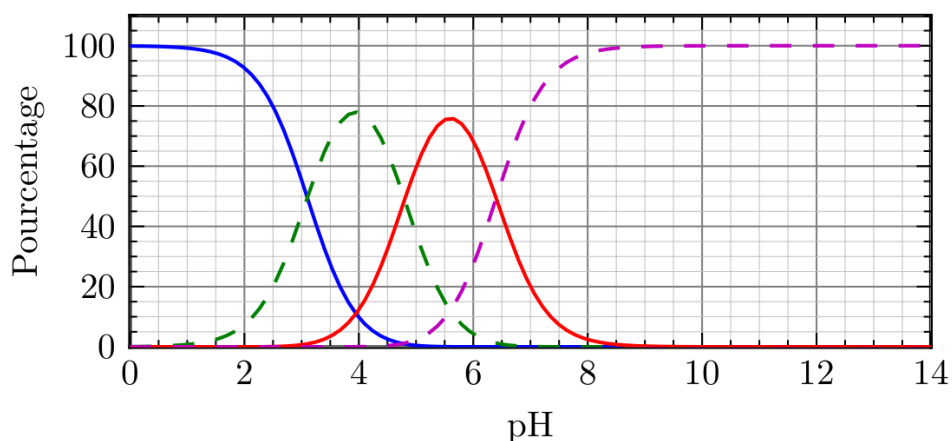
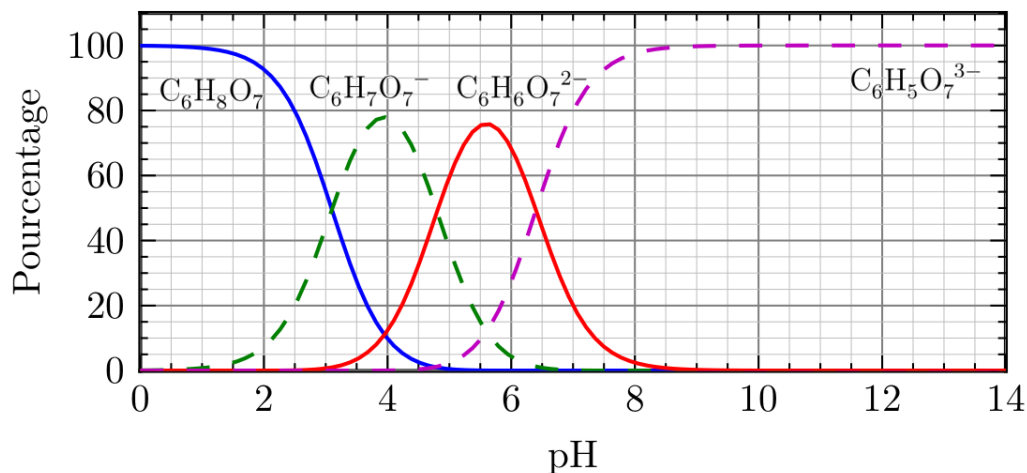


Figure 2.1 – Diagramme de distribution des formes acido-basiques de l'acide citrique.

3. Attribuer chaque courbe du diagramme à une forme acido-basique dérivant de l'acide citrique.

Réponse :

Les différentes courbes correspondent aux espèces : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$.



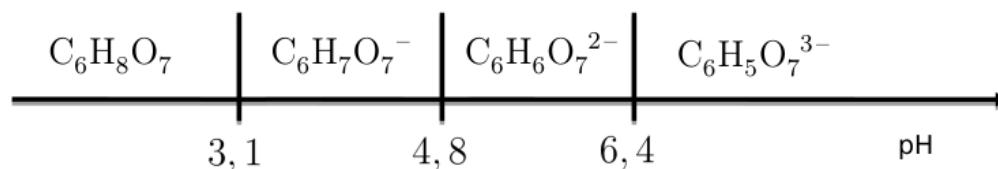
4. En déduire les pK_a successifs et le diagramme de prédominance de l'acide citrique.

Réponse :

On peut lire les pK_a lorsqu'une espèce devient majoritaire, c'est-à-dire qu'elle représente 50% de la distribution :

$$\text{pK}_a = 3,1 \quad ; \quad 4,8 \quad ; \quad 6,4.$$

Le diagramme de prédominance est donc :



On ajoute quelques gouttes d'acide citrique sous sa forme la plus acide à une solution concentrée d'ammoniac.

5. Quelles sont les espèces majoritaires dans l'état final ?

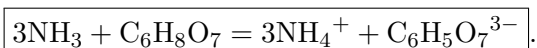
Réponse :

Puisque l'acide citrique est versée en très petite quantité alors que l'ammoniac est concentrée, l'ammoniac reste majoritaire par rapport à l'ion ammonium. L'acide citrique va donc réagir pour prendre une forme compatible avec lui, c'est-à-dire $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$.

6. En déduire l'équation bilan de la transformation.

Réponse :

L'équation de la transformation est alors :



Sujet 3 – corrigé

I Hortensias

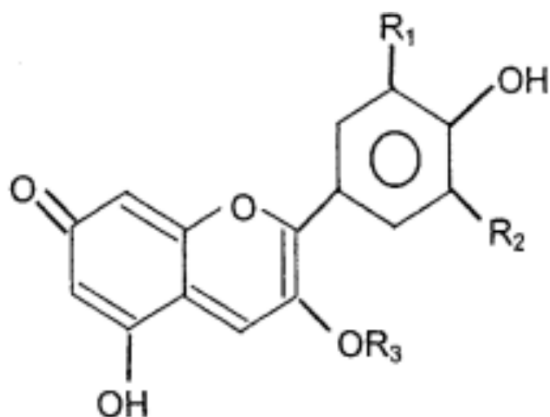


Figure 3.1 – Molécule d’anthocyanines à gauche et hortensias bleues à droite.

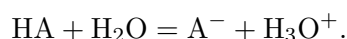
Certaines fleurs, comme celles des hortensias, possèdent des couleurs variées dues à des pigments naturels. Les couleurs rouge, mauve, violette et bleue viennent de la présence d’anthocyanines dans les pétales. La couleur violette est due à la molécule suivante que l’on notera HA dans la suite de l’exercice. L’espèce HA peut appartenir à deux couples : $\text{H}_2\text{A}^+ / \text{HA}$ de $\text{pK}_{\text{a}1} = 4,3$ et HA / A^- de $\text{pK}_{\text{a}2} = 7$. L’espèce H_2A^+ est rouge, l’espèce HA est violette et l’espèce A^- est bleue. On rappelle que $\text{pK}_{\text{e}} = 14$.

- Donner la définition d’un acide selon Brønsted. Préciser dans chacun des 2 couples la forme acide et la forme basique.

Réponse :

Un acide de Brønsted est une espèce capable de donner un proton.

- Couple $\text{H}_2\text{A}^+ / \text{HA}$: H_2A^+ est l’acide et HA est la base.
 - Couple HA / A^- : HA est l’acide et A^- est la base.
- Écrire l’équation de la réaction de HA en tant qu’acide avec l’eau. Donner l’expression de la constante d’équilibre de cette réaction. Comment appelle-t-on cette constante ? Donner sa valeur.

Réponse :

La constante de réaction s’appelle $K = K_{\text{a}2}$:

$$K_{\text{a}2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} = 10^{-\text{pK}_{\text{a}2}} = 10^{-7}.$$

Le pH d’une solution contenant HA est de 10.

3. À partir de l'expression de K , évaluer littéralement, puis calculer le rapport :

$$\frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}}$$

Réponse :

$$\frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}}} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a2}} = 10^3.$$

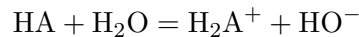
4. En déduire l'espèce prédominante. Conclure sur la couleur de la solution.

Réponse :

L'espèce prédominante est A^- , la solution est donc bleue.

5. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau.

Réponse :



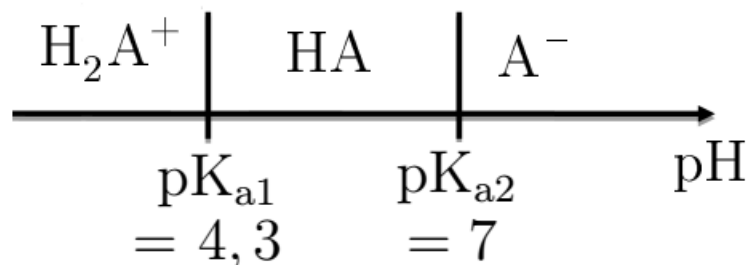
6. Donner l'expression de la constante d'équilibre K' de cette réaction. Quelle est la relation entre K_{a1} et K' ?

Réponse :

$$K' = \frac{[HO^-][H_2A^+]}{[HA]} = \frac{[HO^-][H_2A^+][H_3O^+]}{[HA][H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_{a1}}.$$

7. Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces H_2A^+ , HA et A^- suivant les valeurs du pH. Pourquoi les fleurs d'hortensias peuvent-elles elles changer de couleur suivant la nature du sol ?

Réponse :



Selon l'acidité du sol, ce n'est pas la même espèce qui prédomine. La couleur des fleurs d'hortensias dépend donc de pH du sol.

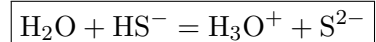
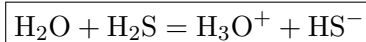
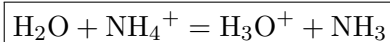
Sujet 4 – corrigé

I Réaction entre deux couples différents

On donne : $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$, $pK_{A1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7$ et $pK_{A2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$.

1. Écrire les équations des réactions sur l'eau des acides faibles cités ci-dessus.

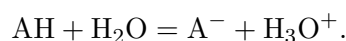
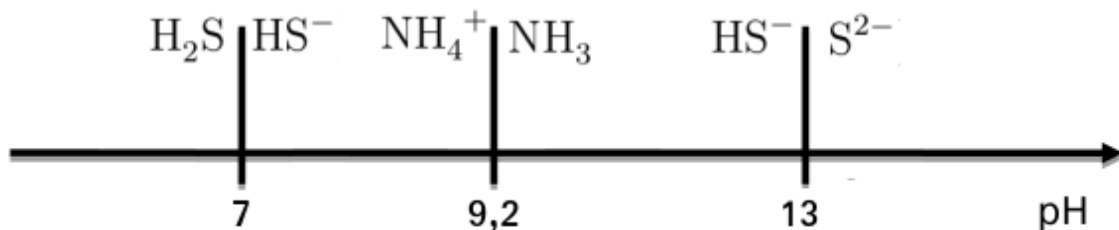
Réponse :



Domaines de prédominance :

2. Construire le diagramme de prédominance des trois couples sur le même axe de pH. Justifier la construction en démontrant pour quelles valeurs du pH l'ion ammonium est prédominant sur l'espèce ammoniacale.

Réponse :



$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \Rightarrow pK_A = \text{pH} - \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$$

- Si $pK_A < \text{pH}$, alors la forme basique du couple A^- prédomine.
- Si $pK_A > \text{pH}$, alors la forme acide du couple AH prédomine.

On introduit dans 100ml de solution 1mmol de sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

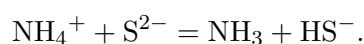
3. Les ions ammonium NH_4^+ et sulfure S^{2-} peuvent-ils coexister en solution ? Justifier.

Réponse :

Non car leur zone de prédominance sont disjointes.

4. Il se produit donc une réaction acide-base : laquelle ?

Réponse :



5. Calculer la constante d'équilibre K de cette réaction. Conclure.

Réponse :

À l'équilibre :

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}][\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{S}^{2-}][\text{NH}_4^+][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_A}{K_{A1}} = 10^{-pK_A + pK_{A1}} = \boxed{10^{3,8} \gg 1}.$$

C'est normal de trouver une constante d'équilibre grande devant 1 puisqu'on vient de dire que la réaction va se faire dans le sens direct et que la différence de pKa entre ces 2 couples est de plusieurs unités.

6. Calculer la concentration molaire des espèces NH_4^+ , NH_3 et HS^- à l'équilibre.

Réponse :

Un tableau d'avancement est

Espèce	NH_4^+	S^{2-}	=	NH_3	HS^-
État initial $t = 0$	2 mmol	1 mmol		0	0
À l'équilibre	$2 - \xi$	$1 - \xi$		ξ	ξ

On a alors :

$$K = \frac{\xi^2}{(2 - \xi)(1 - \xi)}$$

Puisque $K \gg 1$, alors $\xi \approx 1$ ou $\xi \approx 2$ donc $\boxed{\xi \approx 1}$ (car la quantité de matière de S^{2-} ne peut être négative). Le volume est de 100 ml. On a alors à l'équilibre :

$$\boxed{\begin{array}{l} [\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ mmol/l} \\ [\text{S}^{2-}] \approx 0 \text{ mmol/l} \\ [\text{NH}_3] = 0,1 \text{ mmol/l} \\ [\text{HS}^-] = 0,1 \text{ mmol/l.} \end{array}}$$

7. Quel est le pH final de la solution ?

Réponse :

On sait que à l'équilibre :

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow K_A = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{pK}_A}.$$

8. Calculer la concentration molaire des espèces H_2S et S^{2-} .

Réponse :

D'après les questions précédentes, on sait que :

$$\boxed{\begin{array}{l} [\text{H}_2\text{S}] \approx 0 \text{ mmol/l} \\ [\text{S}^{2-}] \approx 0 \text{ mmol/l} \\ [\text{HS}^-] = 0,1 \text{ mmol/l,} \end{array}}$$

et les constantes d'équilibres sont

$$K_{A1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad ; \quad K_{A2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]}.$$

On en déduit que :

$$\boxed{[\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{A1}} = 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/l}} \quad ; \quad \boxed{[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{A2}[\text{HS}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mmol/l}}.$$

On rappelle que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ (cf question 7).

Sujet 5 – corrigé**I | Mélange d'un acide fort et d'une base forte**

On mélange dans un bécher un volume $V = 10\text{ml}$ de solution d'acide chlorhydrique à la concentration $C = 0,1\text{mol/l}$ avec le même volume V de solution de soude (ou hydroxyde de sodium) à la même concentration.

1. Quelle est la valeur lue sur le pHmètre à l'équilibre du système ?

Réponse :

L'acide chlorhydrique est un acide fort et la soude une base forte. Dans l'eau, ces 2 espèces se trouvent sous forme :



chaque espèce ayant une quantité de matière CV . On en déduit que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-].$$

Or :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 7}.$$