

## Sujet 1

### I Détermination de l'état final

On appelle  $Ka_1$  la constante d'acidité du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $Ka_2$  la constante du couple formé par l'ion ammonium et l'ammoniac. Le produit ionique de l'eau est noté  $Ke$ .

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.
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  $pKa$ . Entourer les espèces présentes initialement. En déduire la réaction prépondérante, faire un tableau d'avancement volumique puis calculer les concentrations de  $\text{OH}^-$ , de  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  à l'équilibre.
3. Équilibrer la réaction de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sur l'ion ammonium (le coefficient stoechiométrique de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  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.
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  $pKa$ . En déduire la réaction prépondérante, faire un tableau d'avancement volumique puis calculer les concentrations de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , de  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ , de l'ammoniac et de l'ion ammonium à l'équilibre.

Données :  $pKa_1 = 5$ ,  $pKa_2 = 9$  et  $pKe = 14$ .



## Sujet 2

### I Ammoniac et acide citrique

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est la base conjuguée de l'ion ammonium. Le  $\text{pK}_a$  du couple est égal à 9,2.

1. Définir la constante d'acidité du couple.
2. Construire son diagramme de prédominance.

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.

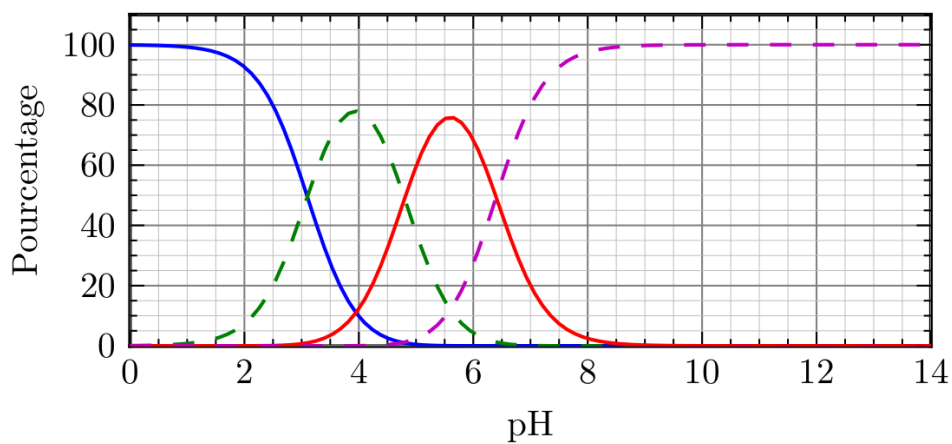


Figure 21.1: Diagramme de distribution des formes acido-basiques de l'acide citrique.

3. Attribuer chaque courbe du diagramme à une forme acido-basique dérivant de l'acide citrique.
4. En déduire les  $\text{pK}_a$  successifs et le diagramme de prédominance de l'acide citrique.

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



## Sujet 3

## I Hortensias

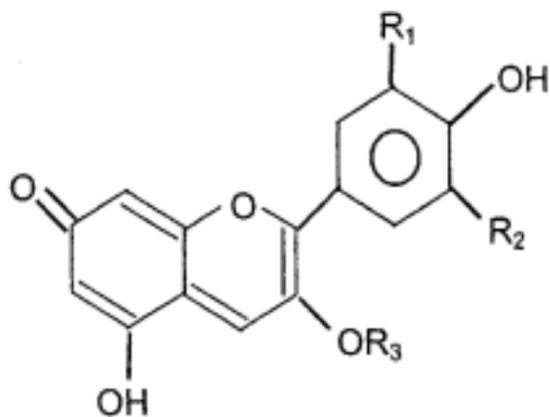


Figure 21.1: Molécule d'anthocyanines à gauche et hortensias bleues à droite.

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 :  $H_2A^+ / HA$  de  $pK_{a1} = 4,3$  et  $HA / A^-$  de  $pK_{a2} = 7$ . L'espèce  $H_2A^+$  est rouge, l'espèce HA est violette et l'espèce  $A^-$  est bleue. On rappelle que  $pK_e = 14$ .

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

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

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

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

4. En déduire l'espèce prédominante. Conclure sur la couleur de la solution.
5. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau.
6. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K'$  de cette réaction. Quelle est la relation entre  $K_{a1}$  et  $K'$  ?
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 ?



## Sujet 4

### I Réaction entre deux couples différents

On donne :  $\text{pK}_\text{A}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ ,  $\text{pK}_{\text{A}1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7$  et  $\text{pK}_{\text{A}2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$ .

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

#### 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.

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

3. Les ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  et sulfure  $\text{S}^{2-}$  peuvent-ils coexister en solution ? Justifier.
4. Il se produit donc une réaction acide-base : laquelle ?
5. Calculer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction. Conclure.
6. Calculer la concentration molaire des espèces  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{HS}^-$  à l'équilibre.
7. Quel est le pH final de la solution ?
8. Calculer la concentration molaire des espèces  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{S}^{2-}$ .





**Sujet 5****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 ?



## Sujet 6

## I Déphosphatation des eaux

Une teneur élevée en phosphore a des conséquences écologiques néfastes comme l'eutrophisation des lacs. Pour éviter cet inconvénient différents procédés sont mis en oeuvre pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration. Un procédé envisageable consiste à précipiter le phosphore sous forme de struvite de formule  $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s})$ .

Un effluent aqueux contient une concentration totale en phosphore  $C_P = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et une concentration totale  $C_N = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 15 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'azote. Le pH de cet effluent est maintenu égal à 9,2.

On introduit, sans modification de volume, du chlorure de magnésium  $\text{MgCl}_2$ , sel totalement soluble dans les conditions utilisées, afin d'entraîner la précipitation du phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  en struvite.

**Données :** (à 25 °C)

- Produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$
  - Constantes d'acidité
    - $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^- : K_{a1} = 10^{-2,1}$  ;
    - $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} : K_{a2} = 10^{-7,2}$  ;
    - $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-} : K_{a3} = 10^{-12,4}$  ;
    - $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 : K_{a4} = 10^{-9,2}$
  - Equilibre de dissolution de la struvite :  $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s}) = \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_4^+$  ;  
Produit de solubilité de la struvite :  $K_s = 10^{-11}$
  - Masse molaire du chlorure de magnésium :  $M(\text{MgCl}_2) = 95 \text{ g/mol}$
1. A quelle condition sur la concentration initiale en  $\text{Mg}^{2+}$  observe-t-on la précipitation de la struvite ? En déduire la masse minimale  $m_{\min}$  de chlorure de magnésium que l'on doit introduire dans  $5 \text{ m}^3$  d'effluent pour faire apparaître le précipité de struvite.



**Sujet 7****I Solubilités comparées**

1. Calculer la solubilité du chlorure d'argent  $\text{AgCl}$  dont le produit de solubilité vaut :  $\text{p}K_{s1} = 9.7$  ?
2. Calculer celle du chromate d'argent,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  avec  $\text{p}K_{s2} = 12$ .
3. Quel est le composé le plus soluble ?
4. Pouvait-on le prévoir en comparant les constantes de solubilité ?

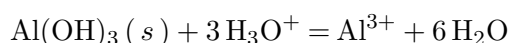


## Sujet 8

## I Diagramme d'existence de l'hydroxyde d'aluminium

Pour simplifier, on suppose que l'aluminium apparaît uniquement sous trois formes : l'ion aluminium III ( $\text{Al}^{3+}$ ), l'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ ) et le complexe  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ .

1. Exprimer la constante de formation globale du complexe  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  en fonction des concentrations à l'équilibre. Écrire la réaction correspondante.
2. Exprimer le produit de solubilité de  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  en fonction des concentrations à l'équilibre. Écrire la réaction correspondante.
3. Soit  $K_1$  la constante d'équilibre de la réaction



Exprimer  $K_1$  en fonction des données. Calculer numériquement  $\log(K_1)$ .

4. Soit  $K_2$  la constante d'équilibre de la réaction



Exprimer  $K_2$  en fonction des données. Calculer numériquement  $\log(K_2)$ .

On réalise l'expérience suivante : on part d'une solution très acide contenant des ions aluminium III. Le pH de la solution est augmenté progressivement par ajout de soude concentrée. Pour  $\text{pH} = \text{pH}_1$ , un précipité apparaît. Le précipité disparaît ensuite pour  $\text{pH} = \text{pH}_2$ .

5. Exprimer le pH de début de précipitation, soit  $\text{pH} = \text{pH}_1$ , pour une concentration en élément aluminium  $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en négligeant la présence des ions complexes  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . (On pourra commencer par calculer  $[\text{OH}^-]$ ). Faire l'application numérique.
6. Calculer numériquement  $\log([[\text{Al}(\text{OH})_4]^-])$  à  $\text{pH} = \text{pH}_1$ . Vérifier *a posteriori* la validité de l'hypothèse consistant à négliger la présence des ions complexes.
7. Exprimer le pH de fin de redissolution du précipité, soit  $\text{pH} = \text{pH}_2$ , pour une concentration en élément aluminium  $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en négligeant la présence des ions  $\text{Al}^{3+}$ . Faire l'application numérique.
8. Démontrer qu'à  $\text{pH} = \text{pH}_2$ ,  $\log([\text{Al}^{3+}]) = -24,2$ . L'hypothèse consistant à négliger les ions  $\text{Al}^{3+}$  est-elle *a posteriori* valable ?
9. Représenter le domaine d'existence de l'hydroxyde d'aluminium sur un axe gradué en pH.

## Données :

- Produit ionique de l'eau :  
 $K_e = 10^{-14,0}$
- Constante de précipitation :  
 $K_s = K_s(\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}))$  avec  $\text{p}K_s = 32,6$
- Constante de complexation :  
 $\beta_4 = \beta_4([\text{Al}(\text{OH})_4]^-)$  avec  $\log(\beta_4) = 33,4$

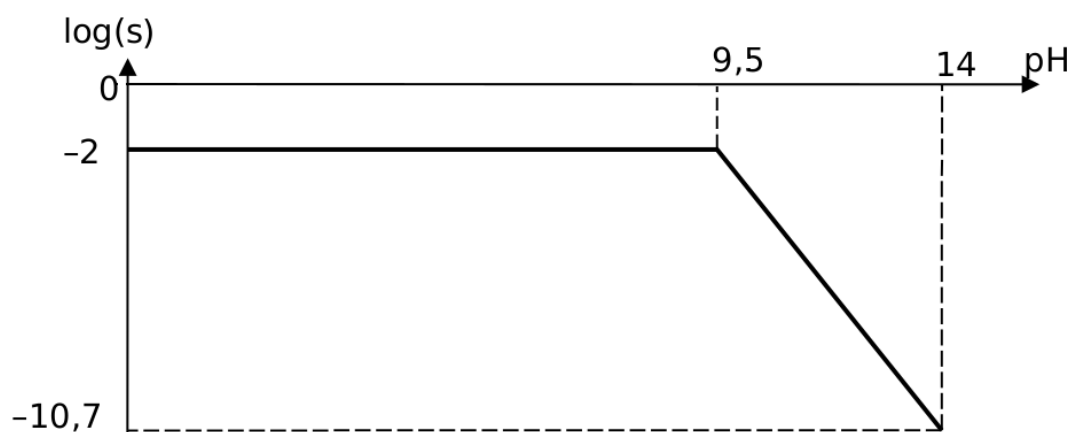




## Sujet 9

## I Lecture de diagramme pS

On considère une solution contenant des ions  $\text{Mg}^{2+}$  de concentration  $10^{-2}\text{mol/l}$ , on ajoute petit à petit une solution d'hydroxyde de sodium. On mesure le pH du mélange et on observe l'aspect de la solution. On négligera la dilution due à l'ajout de soude, en supposant par exemple que la soude est concentrée. On appelle  $s$  la solubilité de l'hydroxyde de magnésium solide qui est égale ici à la concentration en ions  $\text{Mg}^{2+}$  dissous et on trace  $\log(s)$  en fonction du pH :



1. Quelle est la réaction de précipitation étudiée ?
2. Comment varie la solubilité  $s$  sur l'axe vertical ?
3. Interpréter les deux parties de la courbe et en déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction.
4. Citer deux facteurs influençant la précipitation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ou de n'importe quel solide.



## Sujet 10

### I Précipitation du sulfure de zinc

Le sulfure de dihydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  en solution aqueuse est un diacide faible. On donne :

- couple  $\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$  :  $pK_{a1} = 7$
  - couple  $\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$  :  $pK_{a2} = 13$ .
1. Écrire les deux réactions associées aux constantes d'acidité des deux couples. Tracer le diagramme de prédominance.
  2. Déterminer le pH d'une solution de  $\text{H}_2\text{S}$  de concentration  $C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
  3. En faisant barboter du sulfure de dihydrogène dans l'eau, on réalise une solution saturée. La concentration dissoute est alors constante quelle que soit la valeur du pH :

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{dissout}} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \forall pH$$

On fait varier le pH par ajout d'acide ou de base forte. On supposera le volume  $V$  de la solution constante. Exprimer  $\log[\text{S}^{2-}]$  en fonction du pH.

4. L'ion  $\text{Zn}^{2+}$  précipite en présence d'ion sulfure pour former du sulfure de zinc  $\text{ZnS}$  de  $pK_s = 22$ . On ajoute des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en concentration  $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à la solution précédente. Déterminer le pH de début de précipitation. On considère que l'ion a totalement précipité lorsque sa concentration atteint un centième de sa concentration initiale. Déterminer le pH de fin de précipitation.