

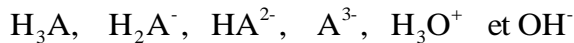
## EPREUVE D'EXERCICES D'APPLICATION - Mai 2012

### PROPOSITIONS DE REPONSES

#### Exercice 3

#### Propositions pour la partie A

1) Les espèces critiques en solution sont :



$$(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-5} \text{ M}, (\text{H}_3\text{A}) + (\text{HA}^{2-}) + (\text{HA}^{2-}) + (\text{A}^{3-}) = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (\text{équation 1})$$

$$10^{-3,08} = \frac{10^{-5} \times (\text{H}_2\text{A}^-)}{(\text{H}_3\text{A})}; 10^{-4,76} = \frac{10^{-5} \times (\text{HA}^{2-})}{(\text{H}_2\text{A}^-)}; 10^{-6,40} = \frac{10^{-5} \times (\text{A}^{3-})}{(\text{HA}^{2-})}$$

$\text{H}_3\text{A}$  ,  $\text{HA}^{2-}$  ,  $\text{A}^{3-}$  sont exprimés en fonction de  $\text{H}_2\text{A}^-$ . L'équation 1 peut s'écrire aussi :

$$(\text{H}_2\text{A}^-) [10^{-1,92} + 1 + 10^{+0,24} + 10^{-1,16}] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

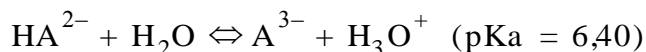
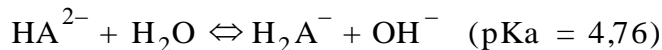
$$(\text{H}_2\text{A}^-) = 2,66 \times 10^{-3} \text{ M} , (\text{HA}^{2-}) = 4,62 \times 10^{-3} \text{ M} , (\text{H}_3\text{A}) = 3,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$(\text{A}^{3-}) = 1,84 \times 10^{-4} \text{ M}$$

2) On a neutralisé les deux premières acidités de l'acide citrique. Nous sommes en présence de  $\text{Na}_2\text{HA}$  (amphotère) appartenant aux couples de pKa : 4,76 et 6,40

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,76 + 6,40) = 5,58.$$

On peut accepter la démonstration suivante non obligatoire :



$$(\text{H}_2\text{A}^-) + (\text{HA}^{2-}) + (\text{A}^{3-}) = 5 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (\text{équation 2})$$

$(\text{Na}^+) = 10^{-2} \text{ M}$ , en supposant  $(\text{H}_3\text{O}^+)$  et  $(\text{OH}^-)$  négligeables par rapport aux concentrations des autres formes ionisées,

**\*Important :** Les propositions de réponses sont données à titre indicatif. Elles n'ont rien d'impératif pour les jurys des concours d'internat en pharmacie qui restent souverains et libres d'établir les grilles de correction et de cotation comme ils le souhaitent. Les éléments de réponses doivent être considérés pour l'année du concours auxquels ils se rapportent.

$$(\text{Na}^+) = (\text{H}_2\text{A}^-) + 2(\text{HA}^{2-}) + 3(\text{A}^{3-}) = 10^{-2} \text{ M (équation 3)}$$

en comparant les équations 2 et 3,  $(\text{H}_2\text{A}^-) = (\text{A}^{3-})$

$$10^{-4,76} \cdot 10^{-6,40} = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{HA}^{2-}) \times (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{A}^{3-})}{(\text{H}_2\text{A}^-) \times (\text{HA}^{2-})}$$

$$\rightarrow (\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-5,58} \quad \boxed{\text{pH} = 5,58}$$

$(\text{H}_3\text{O}^+)$  et  $(\text{OH}^-)$  sont en effet négligeables devant  $(\text{Na}^+)$

## Propositions pour la partie B

1 litre de solution tampon 0,4 M d'acétate de sodium et d'acide acétique de pH = 5,5 contient x mmol de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et y mmol de  $\text{CH}_3\text{COOH}$

\* Le tampon est 0,4 M contient 400 mmol de l'ensemble acétique + acétate dans un litre.

$$x + y = 400 \text{ mmol}$$

$$* \text{ le pH} = 5,5 = 4,75 + \log \frac{x}{y}$$

$$\Leftrightarrow \frac{x}{y} = 5,62 ; 6,62 y = 400 \text{ mmol.}$$

y = 60,42 mmol d'acide acétique

x = 339,6 mmol d'acétate de sodium

- 1 ml d'acide acétique pèse 1,04g correspond à 0,0173 mol (17,33 mmol)

$$\text{on devra utiliser } \frac{60,42}{17,3} = 3,486 \text{ mL}$$

- l'acétate de sodium cristallise avec  $3\text{H}_2\text{O}$  M.M.  $136 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

339,6 mmol correspond à 46,18 g d'acétate,  $3\text{H}_2\text{O}$ .

En résumé =

On mélangera

3,49 mL d'acide acétique

46,18 g d'acétate de sodium,  $3\text{H}_2\text{O}$

eau qsp 1 litre

**\*Important :** Les propositions de réponses sont données à titre indicatif. Elles n'ont rien d'impératif pour les jurys des concours d'internat en pharmacie qui restent souverains et libres d'établir les grilles de correction et de cotation comme ils le souhaitent. Les éléments de réponses doivent être considérés pour l'année du concours auxquels ils se rapportent.