

Exercice n°1 • Exemples de cours

cours

Cf. cours.

Exercice n°2 • Acide pyrophosphorique

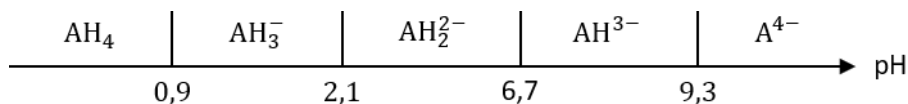
cours

1) Rouge : AH_4 , Bleue : AH_3^- , Noire : AH_2^{2-} , Verte : AH^{3-} et Violette : A^{4-} .

2) Par lecture graphique ($pH = pK_a$ lorsque deux courbes se croisent) :

$$\begin{aligned} pK_{a1}(\text{AH}_4/\text{AH}_3^-) &= 0,9 \\ pK_{a2}(\text{AH}_3^-/\text{AH}_2^{2-}) &= 2,1 \\ pK_{a3}(\text{AH}_2^{2-}/\text{AH}^{3-}) &= 6,7 \\ pK_{a4}(\text{AH}^{3-}/\text{A}^{4-}) &= 9,3 \end{aligned}$$

3) Diagramme de prédominance :



4) La concentration totale vaut :

$$C_{tot} = [\text{AH}_4] + [\text{AH}_3^-] + [\text{AH}_2^{2-}] + [\text{AH}^{3-}] + [\text{A}^{4-}] = \frac{n_0}{V_0} = 87,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On utilise le diagramme de distribution pour $pH = 8$:

$$x(\text{AH}_4) = x(\text{AH}_3^-) = 0\% \quad x(\text{AH}_2^{2-}) = x(\text{A}^{4-}) = 4\% \quad x(\text{AH}^{3-}) = 92\%$$

On en déduit les concentrations :

$$\begin{aligned} [\text{AH}_4] = [\text{AH}_3^-] &= 0 & [\text{AH}_2^{2-}] = [\text{A}^{4-}] &= 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{AH}^{3-}] &= 80,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

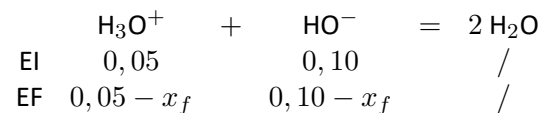
Exercice n°3 • Calculs de pH



Dans tous l'exercice, on omet les C° et toutes les concentrations sont exprimées en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1) HCl est un acide fort, il se dissocie entièrement en H^+ et Cl^- . NaOH est un solide ionique qui se dissocie entièrement en Na^+ et HO^- .

Réaction :



À l'équilibre :

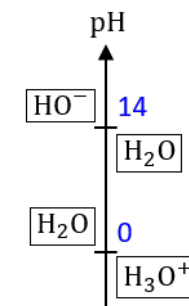
$$K = 10^{14} = \frac{1}{(0,05 - x_f)(0,10 - x_f)}$$

Hypothèse : on suppose la réaction quantitative : $x_f \simeq 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ainsi,

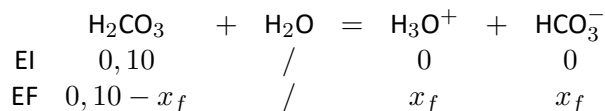
$$K = 10^{14} = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times 0,05} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-12,7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Donc : $pH = 12,7$.

L'hypothèse est vérifiée car : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f \ll [\text{H}_3\text{O}^+]_i$.



2) Réaction :



À l'équilibre :

$$K = 10^{-6,4} = \frac{x_f^2}{0,10 - x_f}$$

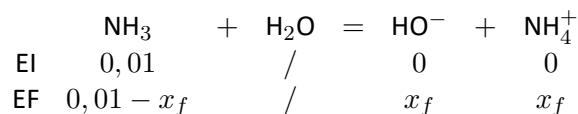
Hypothèse : on suppose la réaction peu avancée : $x_f \ll c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ainsi,

$$K = 10^{-6,4} = \frac{x_f^2}{0,10} \Rightarrow x_f = 10^{-3,7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll c_0$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 3,7}$$

L'hypothèse est vérifiée et le pH final est cohérent avec les espèces restantes en solution.

3) Réaction :



À l'équilibre :

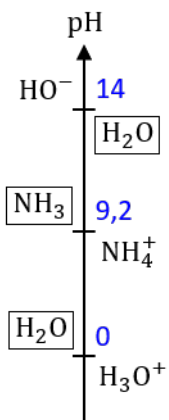
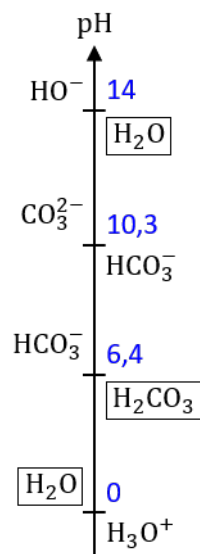
$$K = 10^{-4,8} = \frac{x_f^2}{0,01 - x_f}$$

Hypothèse : on suppose la réaction peu avancée : $x_f \ll c_0 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ainsi,

$$K = 10^{-4,8} = \frac{x_f^2}{0,01} \Rightarrow x_f = 10^{-3,4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll c_0$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 14 - 3,4 = 10,6}$$

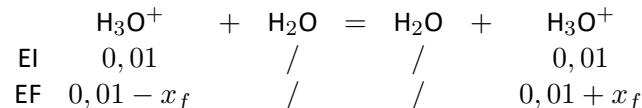
L'hypothèse est vérifiée et le pH final est cohérent avec les espèces restantes en so-



lution.

4) H_2SO_4 est un acide fort, il se dissocie totalement en $\text{HSO}_4^- + \text{H}^+$. Ainsi, l'état initial : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Réaction :

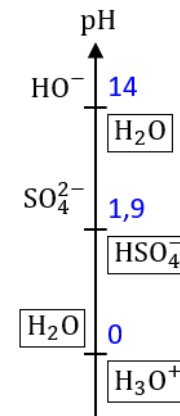


À l'équilibre :

$$K = 1 = \frac{0,01 + x_f}{0,01 - x_f}$$

Le système n'évolue plus $x_f = 0$, on a atteint un état final.

Le pH vaut : $\boxed{pH = 1,0}$. Cela est cohérent avec les espèces en solution.



Exercice n°4 • Acide citrique



1) Bleue : AH_3 , Noire : AH_2^- , Verte : AH^{2-} et Rouge : A^{3-} .

2) Par lecture graphique ($pH = pK_a$ lorsque deux courbes se croisent) :

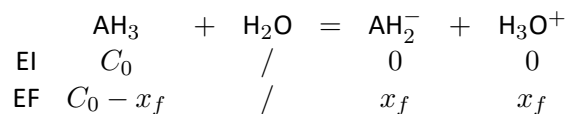
$$pK_{a1}(\text{AH}_3/\text{AH}_2^-) = 3,1 \quad pK_{a2}(\text{AH}_2^-/\text{AH}^{2-}) = 4,8 \quad pK_{a3}(\text{AH}^{2-}/\text{A}^{3-}) = 6,4$$

3) D'après l'énoncé :

$$n = CV = \frac{m}{M} \Rightarrow \boxed{C_0 = \frac{m_0}{MV_0} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

4) Pour $pH < 3,1$, les formes AH^{2-} et A^{3-} sont en quantité négligeable.

5) Diagramme de prédominance ci-contre. Lors de l'ajout de l'acide citrique dans l'eau, on introduit uniquement l'espèce AH_3 . La réaction est donc :



6) À l'équilibre :

$$K = 10^{-3,1} = \frac{x_f^2}{C_0 - x_f} \Rightarrow x_f = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La résolution a été faite à la calculatrice. On trouve donc :

$$pH = -\log\left(\frac{x_f}{C_0}\right) = 2,4$$

Ce pH est cohérent avec les espèces présentes. On en déduit les différentes proportions :

$$x(\text{AH}_3) = \frac{[\text{AH}_3]}{C_0} = 82 \% \quad \text{et} \quad x(\text{AH}_2^-) = \frac{[\text{AH}_2^-]}{C_0} = 18 \%$$

Cela est bien cohérent avec le fait que si $pH = pK_a - 1 = 2,1$, alors les espèces sont dans les proportions 90/10.

7) Nous allons utiliser la relation de Henderson :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right) \Rightarrow [\text{base}] = [\text{acide}] \times 10^{pH-pK_a}$$

Ainsi,

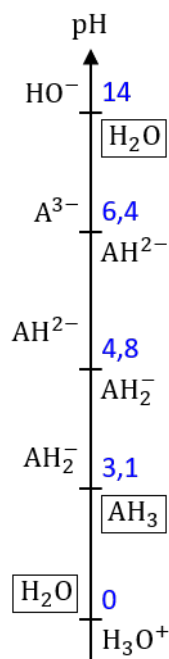
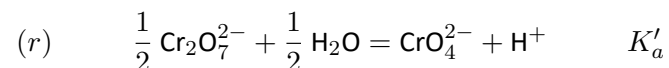
$$\begin{aligned} [\text{AH}_2^-] &= [\text{AH}_3] \times 10^{pH-pK_{a2}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{A}^{3-}] &= [\text{AH}_2^-] \times 10^{pH-pK_{a3}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Ces concentrations sont bien négligeables de x_f .

Exercice n°5 • Chromates et dichromates

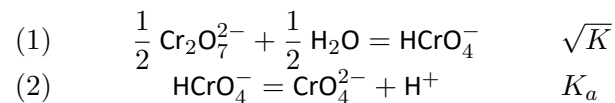


1) On équilibre les atomes d'oxygène et d'hydrogène pour former l'équation bilan avec un coefficient stœchiométrique devant H^+ :



La base est CrO_4^{2-} car il s'agit de l'espèce qui capte un proton. L'acide est donc $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

2) On peut écrire cette réaction comme la somme des deux réactions $(r) = (1) + (2)$



On en déduit :

$$K'_a = \sqrt{K} \times K_a = 10^{-6,7} \Rightarrow pK'_a = 6,7$$

Exercice n°6 • [Dosage] Mélange d'acides



1) Il y a deux équivalences, donc les deux réactions de dosages sont successives. Cela est normal puisque $\Delta pK_a > 4$.

Première réaction de titrage : $\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O} \quad K_1 = 10^{14}$

Deuxième réaction de titrage : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \quad K_2 = 10^{9,2}$

2) À la première équivalence :

$$C_H V_0 = C_b V_{E1} \Rightarrow C_H = \frac{C_b V_{E1}}{V_0} = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

À la deuxième équivalence :

$$C_{ac} V_0 = C_b (V_{E2} - V_{E1}) \Rightarrow C_{ac} = \frac{C_b (V_{E2} - V_{E1})}{V_0} = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3) À la demi-équivalence (d'un acide faible), on a $pH = pK_a$. À la deuxième demi-équivalence (pour $V = (V_{E2} + V_{E1})/2$), on a donc :

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

4) La première équivalence est bien mieux visible par conductimétrie.

Exercice n°7 • [Dosage] Acide sulfurique



1) On observe un unique saut de pH. Les deux dosages (des deux acidités de H_2SO_4) sont donc simultanés.

2) H_2SO_4 est un acide fort, donc il se dissocie entièrement dans l'eau. On a donc initialement solution : n_a moles de H^+ et n_a moles de HSO_4^- . Il y a donc deux réactions de dosages. Étant donné que l'on observe qu'une seule équivalence, ces deux réactions sont simultanées.

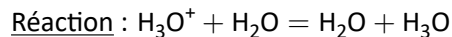


À l'équivalence, n_a moles de soude a réagit avec H^+ et n_a moles de soude a réagit avec HSO_4^- . On a donc consommé $n_b = 2n_a$ de soude. Ainsi,

$$V_E C_b = 2C_a V_0 \Rightarrow C_a = \frac{V_E C_b}{2V_0} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3) H_2SO_4 est un acide fort, il se dissocie totalement en HSO_4^- et H^+ . Ainsi,

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



Le système n'évolue plus, on a atteint un état final. Le pH vaut :

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^\circ}\right) = 1,3$$

Exercice n°8 • [Dosage] Acide citrique



1) Il n'y a pas $\Delta pK_a > 4$ entre deux acidités. Tous les dosages sont donc simultanés.

2) À l'équivalence, on a dosé simultanément AH_3 , AH_2^- et AH^- . Ainsi :

$$C_b V_E = 3C_0 V_0 \Rightarrow C_0 = \frac{C_b V_E}{3V_0} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3) Il faut que la zone de virage soit entièrement comprise dans le saut de pH . La seule possibilité est la phénolphaléine.

Exercice n°9 • Le sang, un milieu tamponné



1) On a : $pH < pK_{a1} - 2$. Ainsi, $[CO_3^{2-}]$ est totalement négligeable (moins de 1 %) et on peut donc totalement oublier la présence du couple HCO_3^-/CO_3^{2-} .

2) On a :

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^-] = C_0 = 0,0280 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ainsi,

$$pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}\right)$$

$$\Rightarrow pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{C_0 - [H_2CO_3]}{[H_2CO_3]}\right)$$

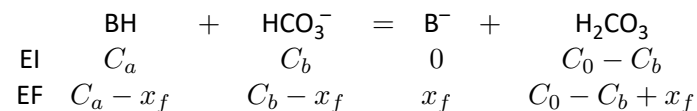
$$\Rightarrow [H_2CO_3]_i = \frac{C_0}{1 + 10^{pH - pK_{a2}}} = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [HCO_3^-]_i = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3) Constante d'équilibre :

$$K = 10^{pK_{a1} - pK_{a3}} = 321$$

4) On note : $C_a = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_b = [HCO_3^-]_i$.



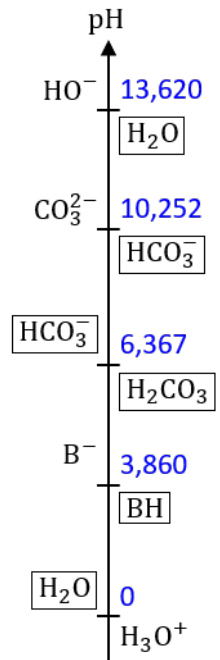
À l'équilibre,

$$K = 321 = \frac{x_f (C_0 - C_b + x_f)}{(C_a - x_f) (C_b - x_f)}$$

Hypothèse : on suppose la réaction totale ($x_f = x_{max} = C_a$). On en déduit :

$$[HCO_3^-]_f = C_b - C_a = 2,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[H_2CO_3]_f = C_0 - C_b + C_a = 4,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



Finalement,

$$K = 321 = \frac{C_a(C_0 - C_b + C_a)}{[\text{BH}]_f(C_b - C_a)} \Rightarrow \boxed{[\text{BH}]_f = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} C_a}$$

L'hypothèse de réaction totale est bien vérifiée. Nouveau pH du sang :

$$\boxed{pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f}\right) = 7,10}$$

C'est incompatible avec la vie.

5) Avec ces nouvelles conditions :

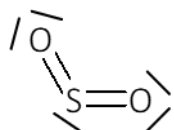
$$\boxed{pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_i}\right) = 7,37}$$

C'est compatible avec la vie.

Exercice n°10 • Acide sulfurique

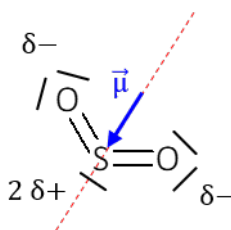


1) Le soufre peut être hypervalent.



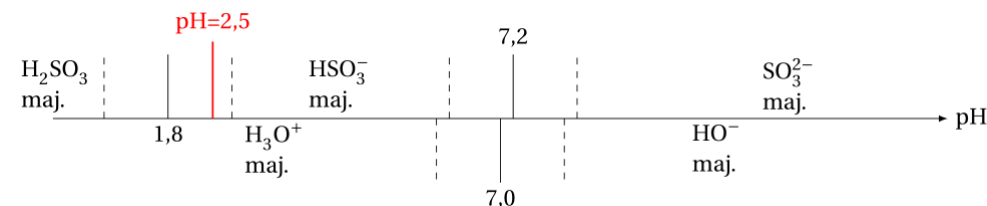
2) C'est une molécule coudée (les deux doubles liaisons et le doublet non liant se repoussent), avec un angle d'environ 120°.

3) Le plan de la feuille et le plan perpendiculaire à la feuille, passant par S et le milieu des deux O sont des plans de symétrie. Le moment dipolaire appartient donc à la droite commune à ces deux plans. De plus, le soufre est moins électronégatif (car en dessous) que l'oxygène. Il est donc chargé positivement. On en déduit :



4) Il s'agit de l'équation de neutralité de la solution : la somme des concentrations des espèces chargées pondérées par leur charge est nulle.

5) Les frontières entre les domaines se font à $pH = pK_a$. Une espèce est majoritaire si $pH > pK_a + 1$ ou $pH < pK_a - 1$.



On en déduit que :

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HSO}_3^-] \simeq 0}$$

6) D'après la question précédente, on a :

$$\boxed{[\text{HSO}_3^-] = 10^{-pH} = 10^{-2,5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

Avec la relation d'Henderson :

$$pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{HSO}_3^-] \times 10^{pK_{a1}-pH} = 10^{-3,2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

$$pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{HSO}_3^-] \times 10^{pH-pK_{a2}} = 10^{-7,2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

7) Par définition du pourcentage massique :

$$w_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{tot}}} = \frac{C_a \cdot V \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\rho \cdot V} \Rightarrow \boxed{C_a = \frac{w_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \rho}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = 18,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

L'acide est quasi-pur !

8) Le pH -mètre est un voltmètre. Il mesure une différence de potentielle entre deux électrodes : une électrode de verre et une électrode de référence (calomel saturé).

La différence de potentielle est convertie, après étalonnage, en pH .

9) La première acidité est forte, l'acide se dissocie totalement. Initialement, la solution contient les acides HSO_4^- et H^+ .

10) Sur la courbe 1, on observe un saut de pH , il s'agit de la courbe de pH . La courbe 2 croît jusqu'à atteindre 100 % à l'équivalence, il s'agit de la courbe de SO_4^{2-} . La courbe 3 décroît jusqu'à atteindre 0 % à l'équivalence, il s'agit de la courbe de HSO_4^- .

11) Avant l'équivalence, deux réactions ont lieu simultanément (1 seul saut de pH visible) :



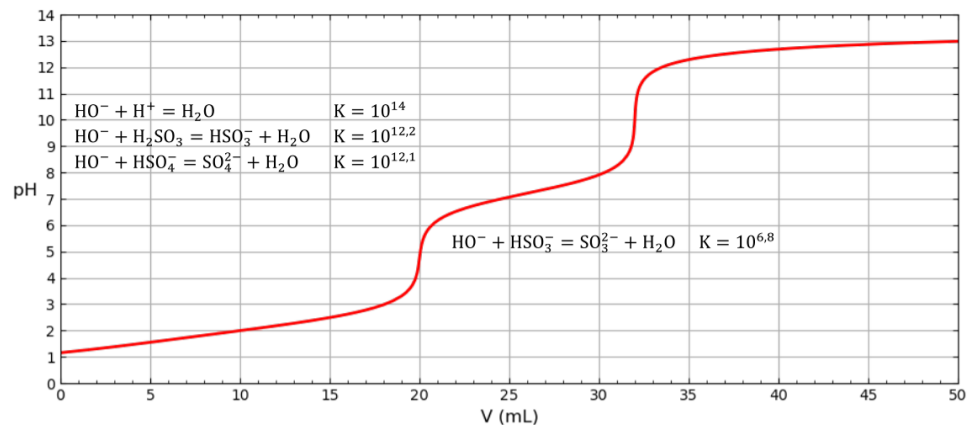
12) À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$n_{\text{HO}^-} = n_{\text{H}^+} + n_{\text{HSO}_4^-} = 2 n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \Rightarrow C_b V_E = 2 C_a V_0$$

Donc :

$$C_a = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

13) Courbe obtenue. Il y a trois titrages simultanés entre 0 et V_{E1} , et un unique titrage entre V_{E1} et V_{E2} . Aux demi-équivalences, on a $pH = pK_a$ (pour se donner une idée de l'axe des ordonnées).



14) À la première équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$n_{\text{HO}^-} = n_{\text{H}^+} + n_{\text{HSO}_4^-} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 n_{\text{H}_2\text{SO}_4} + n_{\text{H}_2\text{SO}_3}$$

Donc :

$$C_b V_{E1} = (2C_1 + C_2) V_0$$

À la seconde équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{HO}^-} = n_{\text{HSO}_3^-} = n_{\text{H}_2\text{SO}_3} \Rightarrow C_b (V_{E2} - V_{E1}) = C_2 V_0$$

On en déduit :

$$\begin{array}{l} C_2 = C_b \frac{V_{E2} - V_{E1}}{V_0} = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_1 = \frac{1}{2} \left(C_b \frac{V_{E1}}{V_0} - C_0 \right) = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array}$$