

Exercice n°1 • Exemples de cours

cours

Cf. cours.

Exercice n°2 • Acide pyrophosphorique

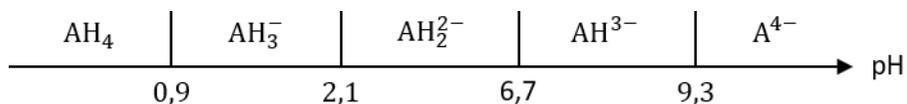
cours

1) Rouge :  $\text{AH}_4$ , Bleue :  $\text{AH}_3^-$ , Noire :  $\text{AH}_2^{2-}$ , Verte :  $\text{AH}^{3-}$  et Violette :  $\text{A}^{4-}$ .

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 :

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

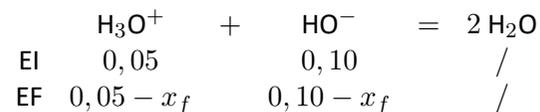
Exercice n°3 • Calculs de pH



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

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

Réaction :



À l'équilibre :

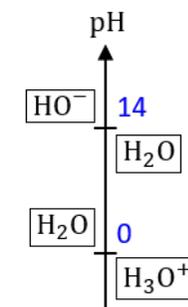
$$K = 10^{14} = \frac{1}{(0,05 - x_f)(0,10 - x_f)}$$

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

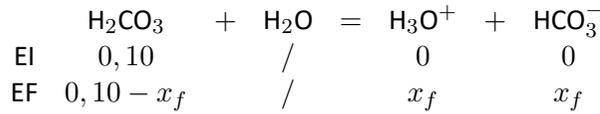
$$K = 10^{14} = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times 0,05} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-12,7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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 :

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

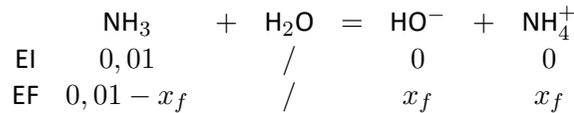
Hypothèse : on suppose la réaction peu avancée :  $x_f \ll c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ainsi,

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

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

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

3) Réaction :



À l'équilibre :

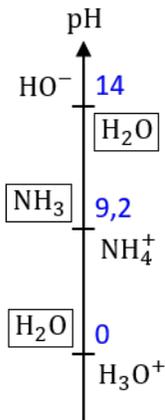
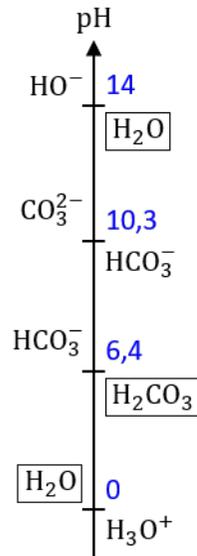
$$K = 10^{-4,8} = \frac{x_f^2}{0,01 - x_f}$$

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

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

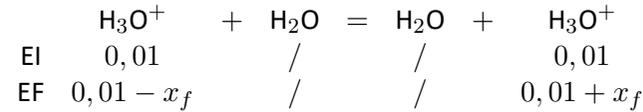
$$\Rightarrow \boxed{pH = 14 - 3,4 = 10,6}$$

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



lution.

4)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 :

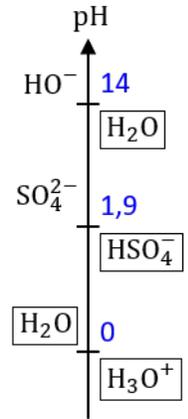


À l'équilibre :

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

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 :  $\text{AH}_3$ , Noire :  $\text{AH}_2^-$ , Verte :  $\text{AH}^{2-}$  et Rouge :  $\text{A}^{3-}$ .

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

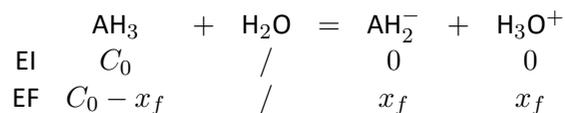
$$pK_{a1}(\text{AH}_3/\text{AH}_2^-) = 3,1 \quad pK_{a2}(\text{AH}_2^-/\text{AH}^{2-}) = 4,8 \quad pK_{a3}(\text{AH}^{2-}/\text{A}^{3-}) = 6,4$$

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  $\text{AH}^{2-}$  et  $\text{A}^{3-}$  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  $\text{AH}_3$ . 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,

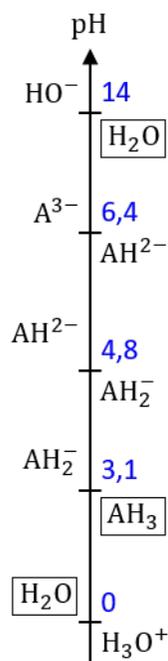
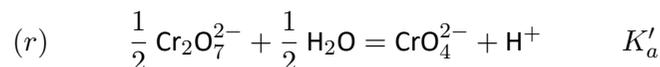
$$\begin{aligned} [\text{AH}_2^-] &= [\text{AH}_3] \times 10^{pH-pK_{a2}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{A}^{3-}] &= [\text{AH}_2^-] \times 10^{pH-pK_{a3}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Ces concentrations sont bien négligeables de  $x_f$ .

### Exercice n°5 • Chromates et dichromates

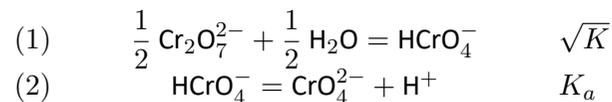


1) On équilibre les atomes d'oxygène et d'hydrogène pour former l'équation bilan avec un coefficient stœchiométrique devant  $\text{H}^+$  :



La base est  $\text{CrO}_4^{2-}$  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.

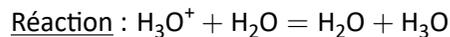


À l'équivalence,  $n_a$  moles de soude a réagit avec  $H^+$  et  $n_a$  moles de soude a réagit avec  $HSO_4^-$ . On a donc consommé  $n_b = 2n_a$  de soude. Ainsi,

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

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 phénolphtaléine.

### 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,

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

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

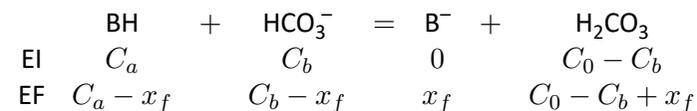
$$\Rightarrow [H_2CO_3]_i = \frac{C_0}{1 + 10^{pH - pK_{a2}}} = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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

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  $C_b = [HCO_3^-]_i$ .



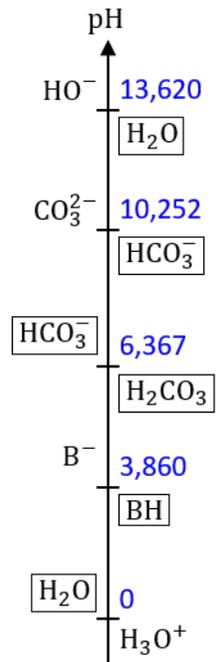
À l'équilibre,

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

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 :

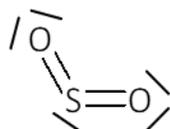
$$\boxed{pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_i}\right) = 7,37}$$

C'est compatible avec la vie.

### Exercice n°10 • Acide sulfurique

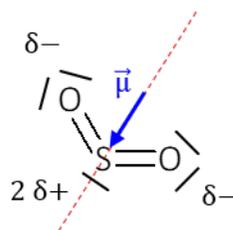


1) Le soufre peut être hypervalent.



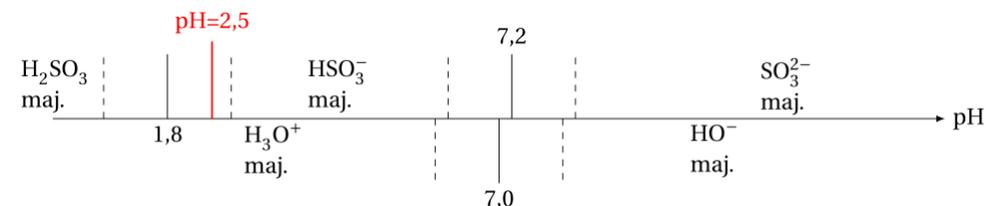
2) C'est une molécule coudée (les deux doubles liaisons et le doublet non liant se repoussent), avec un angle d'environ 120°.

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  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{H}^+$ .

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  $\text{SO}_4^{2-}$ . La courbe 3 décroît jusqu'à atteindre 0 % à l'équivalence, il s'agit de la courbe de  $\text{HSO}_4^-$ .

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



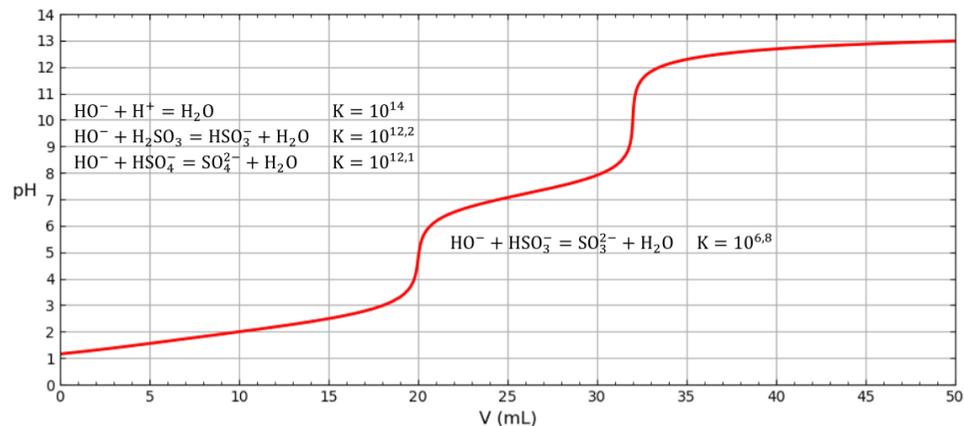
12) À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

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

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 :

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