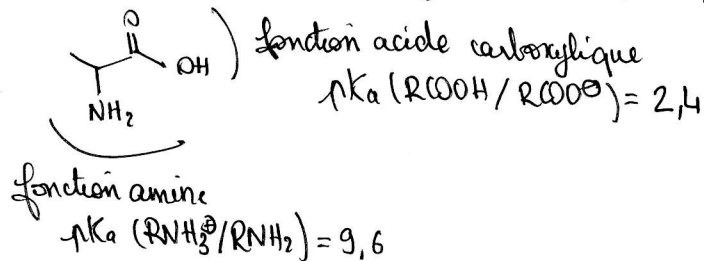
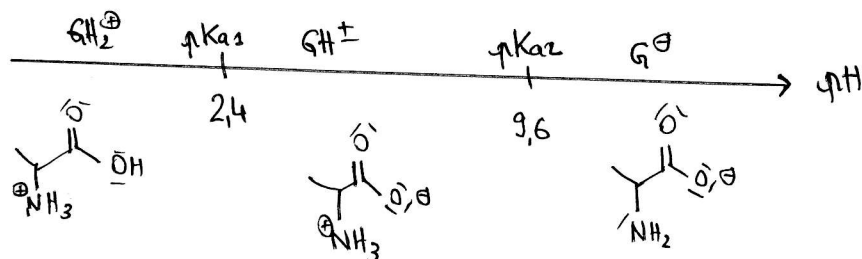


Exercice 1: Glycine (1)

1. La glycine possède deux fonctions chimiques possédant des propriétés acido-basiques



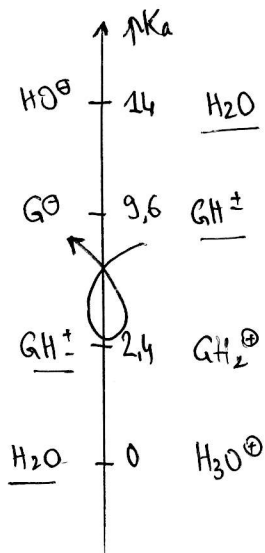
Une fois les pK_a attribués, le diagramme de prédominance se déduit :



L'espèce GH^\pm est un zwitterion (ou amphion).

2. En dissolvant $\text{H}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ dans l'eau, on observe l'incompatibilité de la coexistence d'une amine (RNH_2) et d'un acide carboxylique (RCOOH) dans l'eau, d'après le diagramme de prédominance de la question précédente. Ainsi le zwitterion est l'espèce majoritairement présente en solution.

3.



R.P.: $2 \text{GH}^\pm_{(aq)} = \text{G}^-_{(aq)} + \text{GH}_2^+_{(aq)}$ de constante K qui est la somme de :

$\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{GH}^\pm_{(aq)} = \text{G}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ de constante K_{a2}

$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{GH}^\pm_{(aq)} = \text{GH}_2^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ de constante $\frac{1}{K_{a1}}$

D'où $K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{10^{-9,6}}{10^{-2,4}} = 10^{-7,2} < 1$ (E.C.)

On se ramène au calcul du pH d'une solution

d'ampholyte : $K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{GH}^\pm][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{GH}_2^+]} \times \frac{[\text{G}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{GH}^\pm]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

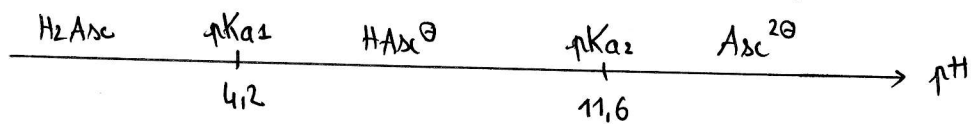
D'où $\boxed{\text{pH} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}}$

A.N.: $\text{pH} = \frac{2,4 + 9,6}{2} = 6,0$

égales à l'avancement

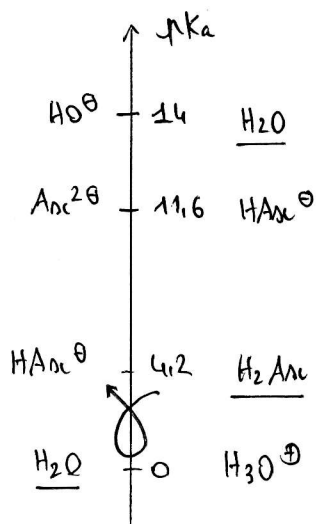
Exercice 2 : Vitamine C

1. Diagramme de prédominance de l'acide ascorbique :



2. La concentration initiale de la solution est notée C₀ et vaut :

$$C_0 = \frac{m}{M(H_2Asc) \cdot V} = \frac{0,500}{176 \times 0,200} = 1,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



R.P. : $H_2Asc_{(aq)} + H_2O_{(l)} = HAsc^{\ominus}_{(aq)} + H_3O^{\oplus}_{(aq)}$
de constante $K = K_{a1} = 10^{-4,2} < 1$ (E.C.)

Tableau d'avancement pour 1,0 L de solution :

	H_2Asc	$+ H_2O$	$= HAsc^{\ominus}$	$+ H_3O^{\oplus}$
E.I.	C ₀	-	0	0
E.F.	C ₀ - x	-	x	x

(x : avancement volumique)

$$K = \frac{x^2}{C_0 - x} \approx \frac{x^2}{C_0} \text{ puisque la R.P. est peu avancée.}$$

$$\text{d'où } x = \sqrt{K \cdot C_0} = \sqrt{10^{-4,2} \times 1,42 \cdot 10^{-2}} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

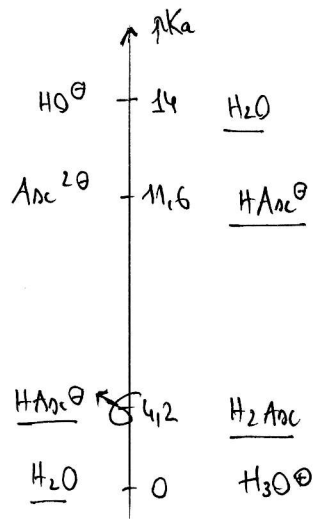
Composition du système à l'équilibre :

- $[HAsc^{\ominus}]_{eq} = [H_3O^{\oplus}]_{eq} = x = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[H_2Asc]_{eq} = C_0 - x = 1,42 \cdot 10^{-2} - 9,4 \cdot 10^{-4} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Vérification : le pH de la solution est celui d'une solution d'acide faible (H₂Asc) de concentration $[H_2Asc]_{eq} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et vaut : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log [H_2Asc]) = 3,0 < 6,5$ donc l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

$$\text{On peut aussi calculer } [H_3O^{\oplus}]_{eq} = \frac{K_e}{[H_3O^{\oplus}]} = \frac{10^{-14}}{9,4 \cdot 10^{-4}} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \ll [Asc^{\ominus}]_{eq} \ll [H_2Asc]_{eq}$$

3.



On a (relation de Henderson) :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{HAsc}^{\ominus}]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{eq}}} \Leftrightarrow \frac{[\text{HAsc}^{\ominus}]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pH} - \text{pKa}} = 1,6$$

Or le comprimé contient une masse m en acide ascorbique (sous forme de diacide et monoacide) :

$$\begin{aligned} m &= \left[[\text{HAsc}^{\ominus}]_{\text{eq}} M(\text{HAscNa}) + [\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{eq}} M(\text{H}_2\text{Asc}) \right] \cdot V' \\ &= \left[1,6 [\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{eq}} M(\text{HAscNa}) + [\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{eq}} M(\text{H}_2\text{Asc}) \right] \cdot V' \\ &= [\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{eq}} \left[1,6 M(\text{HAscNa}) + M(\text{H}_2\text{Asc}) \right] \cdot V' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{A.N.: } [\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{eq}} &= \frac{m}{V' (1,6 M(\text{HAscNa}) + M(\text{H}_2\text{Asc}))} \\ &= \frac{0,500}{0,100 (1,6 \times 198 + 176)} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{puis } m(\text{H}_2\text{Asc}) = [\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{eq}} \cdot M(\text{H}_2\text{Asc}) \cdot V' = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 176 \times 0,100 = \boxed{0,176 \text{ g} = m(\text{H}_2\text{Asc})}$$

$$[\text{HAsc}^{\ominus}]_{\text{eq}} = 1,6 \times [\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{eq}} = 1,6 \times 1,0 \cdot 10^{-2} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{puis } m(\text{HAsc}^{\ominus}) = [\text{HAsc}^{\ominus}]_{\text{eq}} \cdot M(\text{HAscNa}) \cdot V' = 1,6 \cdot 10^{-2} \times 198 \times 0,100 = \boxed{0,3168 \text{ g} = m(\text{HAsc}^{\ominus})}$$

Exercice 3: Indicateurs colorés (1)

1. Par définition $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]C^0}$ est la constante de la réaction $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$.

$$C = [AH] + [A^-] = [AH] \left(1 + \frac{[A^-]}{[AH]} \right) = [AH] \left(1 + \frac{K_a C^0}{[H_3O^+]} \right) = [AH] \left(1 + \frac{K_a}{h} \right) \text{ où } h = \frac{[H_3O^+]}{C^0}$$

$$= [A^-] \left(\frac{[AH]}{[A^-]} + 1 \right) = [A^-] \left(\frac{h}{K_a} + 1 \right)$$

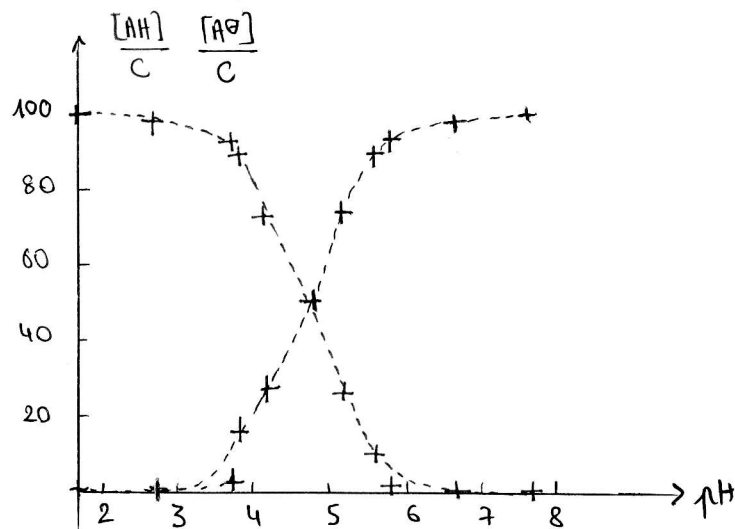
D'où $[AH] = \frac{C}{1 + \frac{K_a}{h}} = \frac{C \cdot h}{h + K_a}$ et $[A^-] = \frac{C}{\frac{h}{K_a} + 1} = \frac{C \cdot K_a}{h + K_a}$.

2. Les résultats du calcul, utilisant les formules établies à la question précédente sont présentés sous forme de tableau:

pH	pKa-3	pKa-2	pKa-1	pKa-0,9	pKa-0,5	pKa	pKa+0,5	pKa+0,9	pKa+1	pKa+2	pKa+3
pH	1,7	2,7	3,7	3,8	4,2	4,7	5,2	5,6	5,7	6,7	7,7
$\frac{[AH]}{C}$	1,0	0,99	0,91	0,89	0,76	0,50	0,24	0,11	0,091	0,0099	0,00099
$\frac{[A^-]}{C}$	0,00099	0,0099	0,091	0,11	0,24	0,50	0,76	0,89	0,91	0,99	1,0

NB: $h = 10^{-pH}$

3. Tracé des courbes de distribution du couple CH_3COOH / CH_3COO^- :



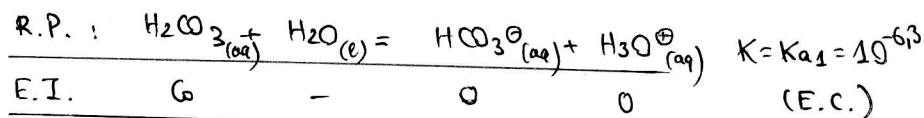
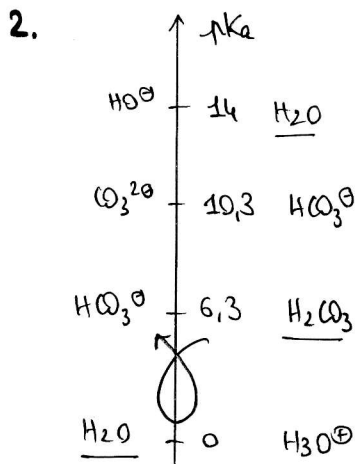
Ces courbes ne sont pas accessibles expérimentalement. La seule grandeur expérimentale est le pH, qui sert à calculer les pourcentages.

Exercice 4 : Acide carbonique

1. L'équilibre $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$ a pour constante $K = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} P^\circ}{P_{\text{CO}_2(\text{g})} C^\circ}$

d'où
$$[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = C^\circ \times K \times \frac{P_{\text{CO}_2(\text{g})}}{P^\circ}$$

A.N: $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,0 \times 3,37 \cdot 10^{-2} \times \frac{35 \cdot 10^{-5}}{1,0} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

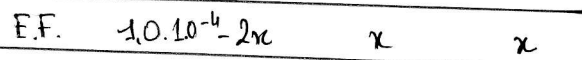
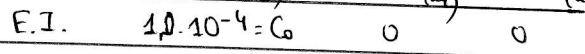
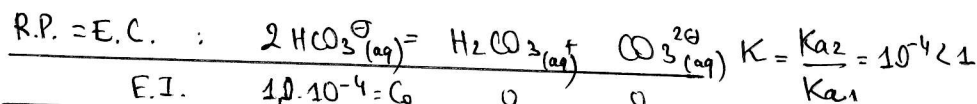
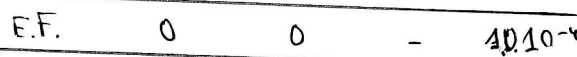
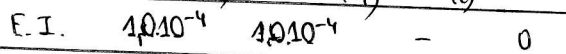
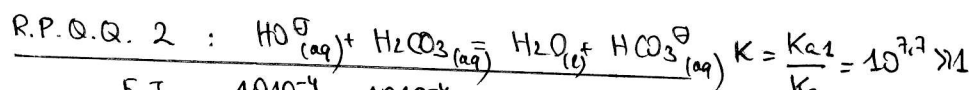
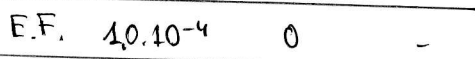
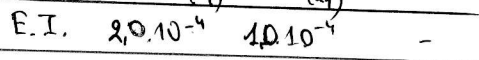
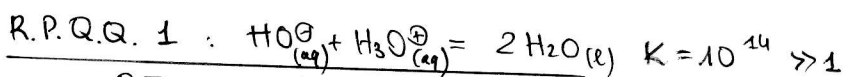
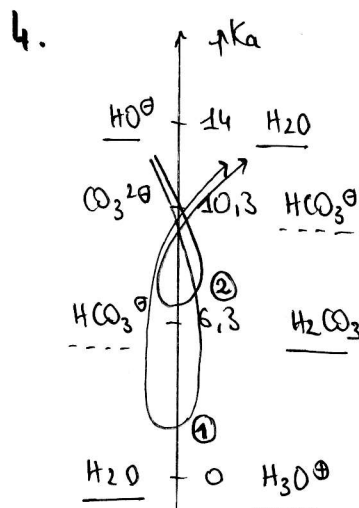


$K = \frac{x^2}{C_0 - x} \approx \frac{x^2}{C_0}$ car la R.P. est peu avancée.

d'où $x = \sqrt{K \cdot C_0} = \sqrt{10^{-6,3} \times 1,2 \cdot 10^{-5}} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

puis $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = -\log(x) = -\log(2,5 \cdot 10^{-6}) = \boxed{5,6 = \text{pH}}$

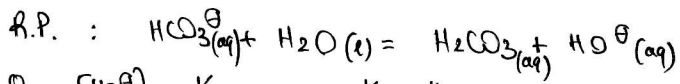
3. Les oxydes d'azote ou de soufre peuvent eux aussi causer des pluies acides.



$K = \frac{x^2}{(C_0 - 2x)^2} \approx \frac{x^2}{(C_0)^2}$ d'où $x = C_0 \sqrt{K} = 1,0 \cdot 10^{-4} \sqrt{10^{-4}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \ll C_0$

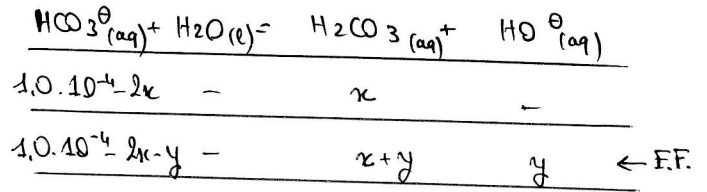
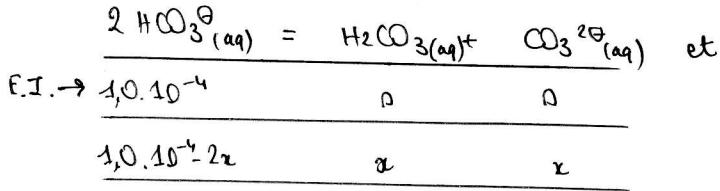
Le pH est celui d'une solution d'ampholyte: $\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = \frac{6,3 + 10,3}{2} = 8,3$

Vérification : y a-t-il une autre R.P. à prendre en compte ?



Or $[H_3O^+]_{eq} = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{eq}} = 10^{-pK_e + pH} = 10^{-14 + 8,3} = 10^{-5,7} \text{ mol.L}^{-1}$ non négligeable devant $x = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

On doit alors prendre en compte les 2 R.P. simultanément :



$$[H_2CO_3]_{eq} = x + y = [CO_3^{2-}]_{eq} + [HCO_3^-]_{eq}$$

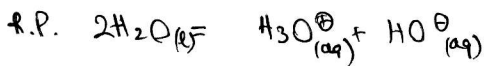
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{K_{a1}} = \frac{K_{a2} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \quad \text{i.e.} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 = \frac{K_{a1}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}} (K_{a2} [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} + K_e)$$

$$[H_3O^+]_e = \sqrt{\frac{K_{a1}}{[HCO_3^-]} (K_{a2} [HCO_3^-] + K_e)}$$

A.N.: $[H_3O^{2+}]_{eq} = \sqrt{\frac{10^{-6,3}}{1,0 \cdot 10^{-4}} (10^{-10,3} \times 1,0 \cdot 10^{-4} + 10^{-14})} = 8,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$ puis $\boxed{pH = 8,1}$

car R.P. peu avancées
x et y petits

Néofication: y a-t-il une autre R.P. à prendre en compte ?

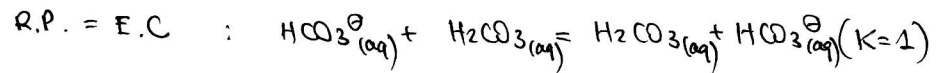
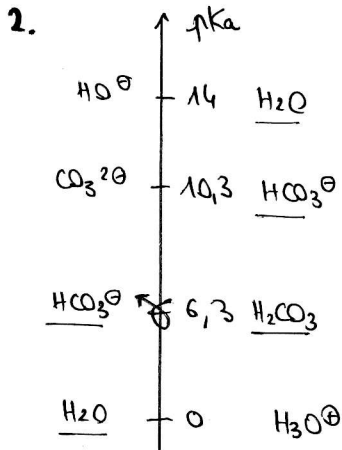


Or $[H_3O^+]_{eq} = 8,7 \cdot 10^{-9} \ll 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (ordre de grandeur de l'avancement).

Exercice 5: pH sanguin

1. Un milieu tamponné est une solution tampon, c'est-à-dire dont le pH varie peu par ajout de base, d'acide ou par dilution.

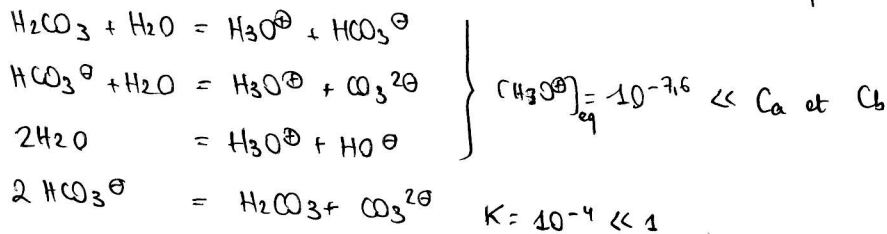
Les espèces carbonées présentes dans le sang proviennent de la dissolution du dioxyde de carbone de l'air: $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{aq})$



$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \text{pKa} + \log \frac{C_b}{C_a}$$

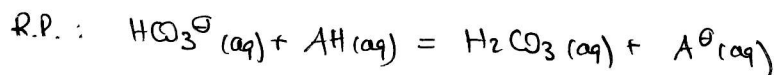
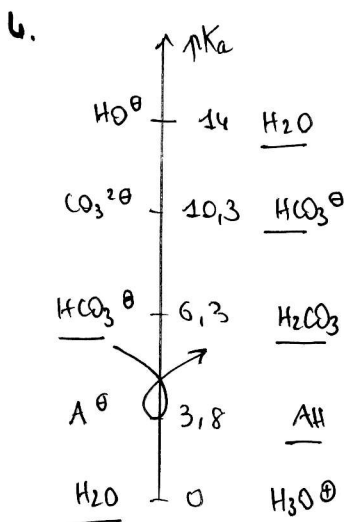
A.N: $\text{pH} = 6,3 + \log \frac{0,0270}{0,0014} = \boxed{7,6 = \text{pH}}$

Vérifications: y a-t-il d'autres R.P. à prendre en compte?



3. $K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} C^\circ}$ d'où $\boxed{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{K_{a2} [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = \frac{K_{a2} C_b C^\circ}{10^{-\text{pH}}}}$

A.N: $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{10^{-10,3} \times 0,0270 \times 1,0}{10^{-7,6}} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \ll C_a \text{ et } C_b.$



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} [\text{AH}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

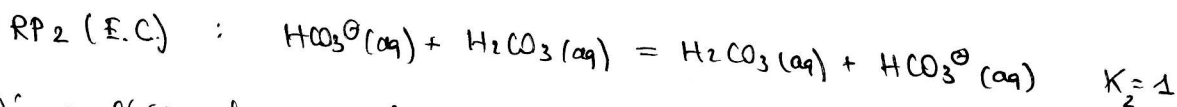
$$\boxed{K = \frac{K_a}{K_{a1}} = \frac{10^{-3,8}}{10^{-6,3}} = 10^{2,5}}$$

5. RP 1 : $AH(aq) + HCO_3^-(aq) = A^-(aq) + H_2CO_3(aq)$

E.I.	C_a'	C_b	0	C_a
E.F.	ϵ	$C_b - C_a'$	C_a'	$C_a + C_a'$

$K_1 > 1$ (constante calculée à la question précédente)

La RP1 étant quantitative, on est en présence d'un système équivalent constitué de HCO_3^- , A^- , H_2CO_3 et H_2O .



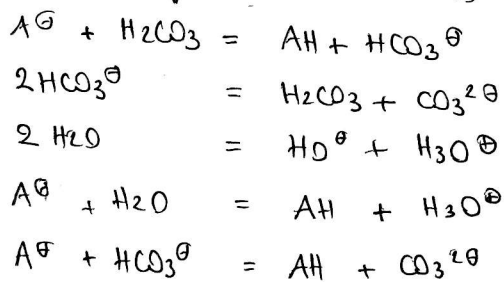
D'après l'état final de la RP1 on a :

- $[HCO_3^-]_{eq} = C_b - C_a' = 0,0270 - 0,0030 = 0,0240 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[H_2CO_3]_{eq} = C_a + C_a' = 0,0014 + 0,0030 = 0,0044 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[A^-]_{eq} = C_a' = 0,0030 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[AH]_{eq} = \frac{[H_2CO_3]_{eq} [A^-]_{eq}}{[HCO_3^-]_{eq} K_1} = \frac{0,0044 \times 0,0030}{0,0240 \times 10^{25}} = 47 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Le pH est imposé par le couple H_2CO_3/HCO_3^- .

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[HCO_3^-]_{eq}}{[H_2CO_3]_{eq}} = 6,3 + \log \left(\frac{0,0240}{0,0044} \right) = 7,0$$

Vérification : y a-t-il d'autres R.P. possibles ?



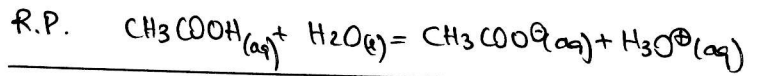
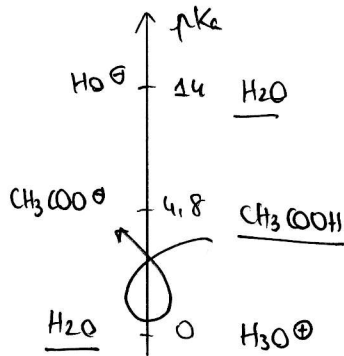
leurs produits sont minoritaires devant ceux de la RP2.

Exercice 6: Acide acétique

La solution A permet de déduire le pH commun. HCl est un acide fort donc $[H_3O^+]_{eq}$ et $[Cl^-]_{eq}$ valent $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ puis $\boxed{pH = -\log [H_3O^+]_{eq} = -\log (6,0 \cdot 10^{-4}) = 3,2}$

Les solutions B et C sont des solutions d'acide faible de $pH = 3,2$.

Solution B:



$K = K_a = 10^{-4,8} < 1$ (E.C.)

$K_a = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C}$ d'où $\boxed{C = \frac{x^2}{K_a} = \frac{(10^{-pH})^2}{K_a}}$

A.N. : $C = \frac{(10^{-3,2})^2}{10^{-4,8}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Sans faire l'approximation d'une réaction peu avancée (i.e. $x = 10^{-3,2} \ll C = 2,5 \cdot 10^{-2}$) on résout numériquement $K_a(C-x) = x^2$ i.e. $10^{-4,8}(C - 10^{-3,2}) = 10^{-6,4}$ et on obtient $\underline{C = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$

Solution C: On obtient le même type d'équation que précédemment $K_a = \frac{x^2}{C-x}$ où l'inconnue n'est plus $C = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ mais K_a .

D'où $K_a = \frac{(10^{-3,2})^2}{3,2 \cdot 10^{-4} - 10^{-3,2}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$

puis $\boxed{pK_a = -\log(K_a) = 3,8}$