

Exercice 1A

1. \ R P 1 : On peut calculer son  $K_f^0 = 10^{14-9.2} = 10^{4.8}$   
La réaction est donc totale

	$NH_4^+$	$H_2O$	$NH_3(aq)$	$H_2O$
t=0	0.2	0.15	—	X S
t=∞	0.05	ε	0.15	X S

\ R P C : Il s'agit d'un mélange en Henderson entre  $NH_4^+$  et  $NH_3$ .

$$N H_4^+ + N H_3(aq) = N H_3(aq) + N H_4^+(aq)$$

On obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} [N H_4^+] = 0.05 \text{ mol.l}^{-1} \\ [N H_3] = 0.05 \text{ mol.l}^{-1} \end{array} \right. \text{ cf Q2 par } [H^+], [K^+]$$

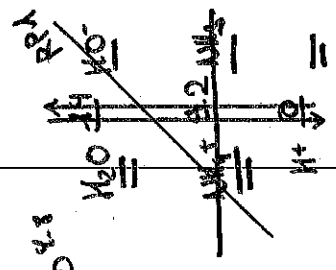
2.  $pH = pKa + \log \left( \frac{[N H_3]}{[N H_4^+]} \right)$  Branche de Henderson

AN :  $pH = 9.2 + \log \left( \frac{0.05}{0.15} \right) = 8.72 \in [pKa-1; pKa+1]$

On en tire alors

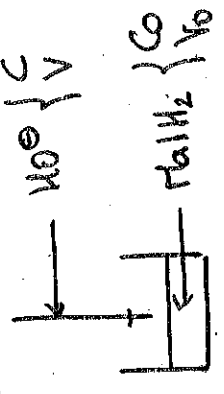
$$\left\{ \begin{array}{l} h = 10^{-pH} = 1.9 \times 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1} \\ \omega = 10^{-(pKa-pH)} = 5.25 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \end{array} \right.$$

3. Cette solution est une solution tampon.

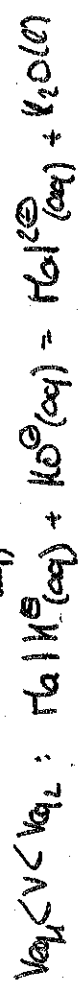
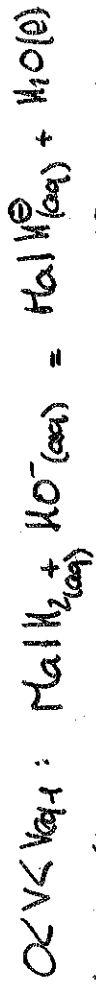


Exercice 1A

Titrage de l'acide malique sel :



1. On lit les volumes à l'équivalence :  $\left\{ \begin{array}{l} V_{eq1} = 10 \text{ mL} \\ V_{eq2} = 20 \text{ mL} \end{array} \right.$



À l'équivalence (1),  $n_0(H_2A) = n_{mt}(H_2O)$   
 $\Rightarrow C V_{eq1} = C_0 V_0$

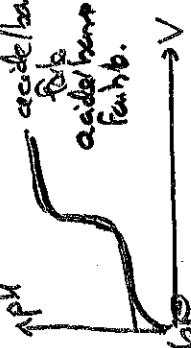
AN :  $C_0 = 1.10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$

2. À 15 mL, on lit directement le  $pKa_2$  :

$pKa_2 = 7$

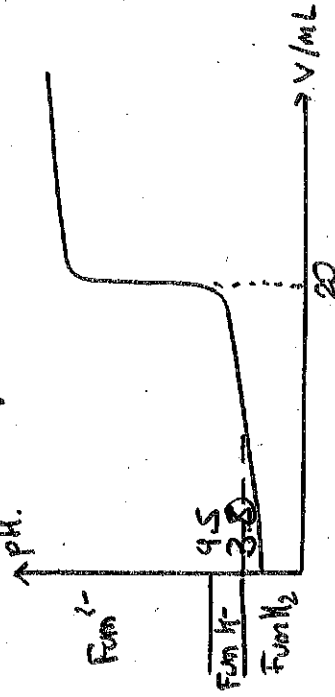
3. On observe un décalage entre la valeur au titrage à la demi-équivalence et la valeur de l'énoncé.

De plus, la courbe ne présente pas de légère inflexion initiale typique des acides faibles. L'acidité était de 1.8, l'acide est trop fortement dissocié pour considérer le pH central par le mélange de Henderson.  $H_2A / HA^-$



4. On observe deux sauts de pH car  $\Delta pKa = 7 - 1.8 = 5.2 > 4$ . Deux sauts successifs.

# Titrage de l'acide formique:



$\Delta pK_A = 1.5 < 2 \Rightarrow$  Le titrage se fait de manière simultanée

On a alors:



À l'équivalence,  $n_{(HO^-)}/2 = n_0(FomH_2)$

$$\Rightarrow \frac{C \cdot V_{eq}}{2} = C_0 V_0$$

A.N:  $C_0 = \frac{20}{200} \cdot 10^{-1} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

## Titrage d'un mélange de Fom/Mal:

1. Diagramme de prédominance:

$FomH_2$	$FomH^-$	$Fom^{2-}$	$MalH_2$	$MalH^-$	$Mal^{2-}$
1.8	3	9.5	7		
pH					

2. Avec la courbe  $\frac{dpH}{dV}$ , on peut lire deux équivalences:

- 1-  $V_e = 19.5 \text{ mL}$ ,  $pH = 5.5$
- 2-  $V_e = 21.0 \text{ mL}$ ,  $pH = 9.5$

Par  $0 < V < V_1$ ,  $MalH_2(aq) + FomH_2(aq) + 3HO^-(aq)$



$0 < V < V_2$ ,  $MalH^-(aq) + HO^-(aq) = Mal^{2-}(aq) + H_2O(l)$

3. Première équivalence:  $2CFV_0 + CHV_0 = C(V_{eq1})$

Deuxième équivalence:  $CHV_0 = C(V_{eq2} - V_{eq1})$

A.N:  $CH = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$CF = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

4. Le premier saut de pH est marqué, c'est à dire par effet d'augmenter l'incertitude  $\Delta C$  la mesure de  $V_{eq1}$ .

$\Rightarrow$  Ceci n'est qu'une approximation du saut de  $V_{eq0}$ .

Il faudrait dire que plus  $\Delta pK_A$  est grand, plus il y a de chance que les réactions se passent de manière successive.

Preuve de la condition  $\Delta pK_A \geq 1/2$

$A_1H$	$A_1H^-$	$A_2H$	$A_2H^-$
	$pK_{A1}$		$pK_{A2}$

Au saut de  $1/200$ ,

$$K_{A1} = h \frac{[A_1H^-]}{[A_1H]C}$$

$$\text{Si } [A_1H^-] = 100[A_1H]$$

$$\Rightarrow K_{A1} = \frac{10^2 h}{C}$$

$$\Rightarrow |pK_2 - pK_{A1}| \geq 4$$

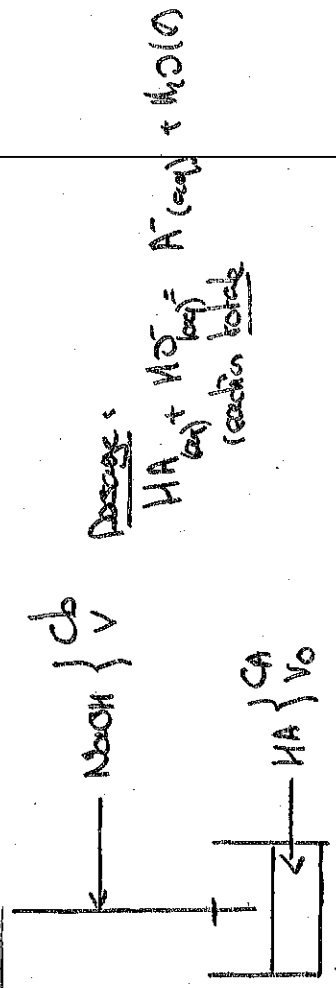
$$K_{A2} = h \frac{[A_2H^-]}{[A_2H]C}$$

$$\text{Si } [A_2H^-] = 100[A_2H]$$

$$\Rightarrow K_{A2} = \frac{10^2 h}{C}$$

$$\Rightarrow |pK_2 - pK_{A2}| \geq 4$$

Exercice 18:



1. À l'équivalence, on a

$$C_b V_{eq} = C_a V_0 (1)$$

À  $V < V_{eq}$ ,

$$[HA] = \frac{C_a V_0 - C_b V}{V_0 + V} \quad (1)$$

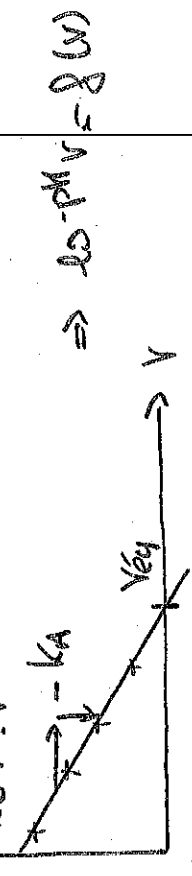
$$[A^-] = \frac{C_b V}{V_0 + V}$$

La solution est à l'équilibre après chaque chute de burette, pour un mélange de Henderson ( $0 < V < V_{eq}$ )  
 En appliquant la LAM,

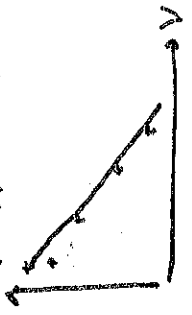
$$K_A = \frac{h[A^-]}{c^0[HA]}$$

$$\Rightarrow K_A c^0 (V_{eq} - V) = hV$$

2. En écrivant  $K_A (V_{eq} - V) = 10^{-pH} V$



3. a. Avec la méthode introduite précédemment, en négligeant les points à 3 et 27 mL (équilibre est non établi), on obtient: par régression linéaire  $10^{-pH} V$



- points choisis / dispersion élevée des résidus
- $R^2 = 0.999779 \dots \approx 1$

$\Rightarrow$  modèle est valide

On en déduit que:

$$10^{-pH} V = -1.87 \cdot 10^{-5} V + 4.62 \cdot 10^{-4}$$

D'où

$$V_{eq} = \frac{4.62 \cdot 10^{-4}}{1.87 \cdot 10^{-5}} = 24.7 \text{ mL}$$

Rg: Cela justifie bien de négliger  $V = 27 \text{ mL}$

b. Avec la relation (1),

$$C_a = \frac{10^{-2} \cdot 50}{27} = \frac{1.85 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}}{1}$$

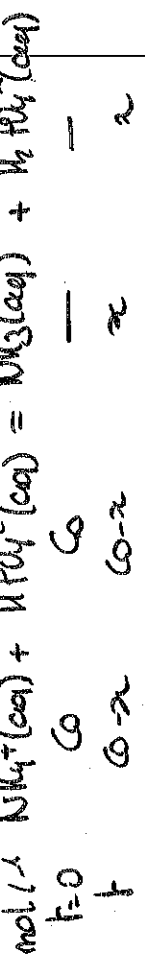
c. D'après la relation de Gion,

$$-K_A = -1.87 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow K_A = 1.87 \cdot 10^{-5} \Rightarrow pK_A = 4.73$$

Ex 2B

1. RPC:



LAM:  $Q_{\text{réq}} = K_{\text{r}^0} \Rightarrow \left( \frac{x}{Co-x} \right)^2 = K_{\text{r}^0} \text{ (idéal)}$

d'où  $x = \frac{\sqrt{K_{\text{r}^0}} \cdot Co}{1 + \sqrt{K_{\text{r}^0}}}$

AN:  $x = 0.24 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Bilan:  $[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.24 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $[\text{NH}_4^+] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 0.76 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

À partir des  $K_A$ , on a par le LAM:

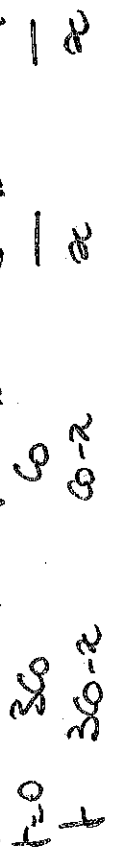
$$K_{A1} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot h}{[\text{NH}_4^+]} \quad K_{A2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot h}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

d'où  $h^2 = K_{A1} \cdot K_{A2} \Rightarrow pH = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2}$

AN:  $pH = \frac{7.2 + 9.2}{2} = 8.2$

$pH > 7.5 \Rightarrow$  automolysse de l'eau est négligeable

2. RPC:  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$



LAM:  $Q_{\text{réq}} = K_{\text{r}^0} = \frac{x^2}{(3Co-x)(Co-x)} \text{ (idéal)}$

On suppose la dissociation comme totale  $\Rightarrow Co = x + \varepsilon$  avec  $\varepsilon \ll Co$

d'où  $K_{\text{r}^0} \approx \frac{Co^2}{2Co \cdot \varepsilon} \Rightarrow \varepsilon \approx 0.5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

d'où  $\begin{cases} [\text{NH}_4^+] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{NH}_3] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{PO}_4^{3-}] = 7.92 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{HPO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \end{cases}$

Le pH est imposé par la RPC suivante

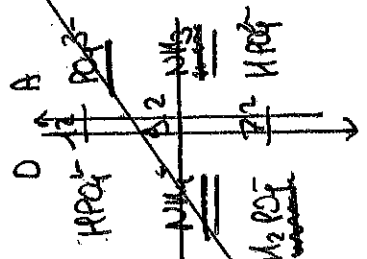
$$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$$

$$pH = pK_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) + \log \left( \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right)$$

AN:  $pH = 9.2 - \log 2 = 8.5$

On a  $pH > pK_{A2} + 1$   $\text{PO}_4^{3-}$  minime.

$\rightarrow pK_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) - 1 \leq pH \leq pK_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) + 1$   $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  - l'endosse  
 $\rightarrow pH > 7.5$  auto molysse de l'eau négligeable



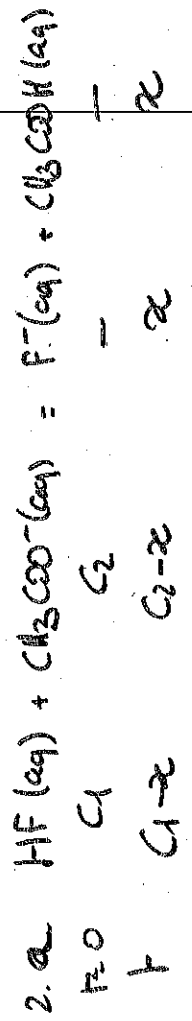
Exercice 10

1. On note  $C_1 = \frac{n_1}{V}$ ,  $C_2 = \frac{n_2}{V}$

La réaction prépondérante est



avec  $K_{r0} = 10^{4.75-3.2}$   
 $= 10^{1.55}$



D'après la LAM,

$$K_{r0} = Q_{réq} = \frac{x^2}{(C_1 - x)(C_2 - x)}$$

$$\Rightarrow x^2 - \frac{C_1 + C_2}{K_{r0} - 1} x + \frac{C_1 C_2}{K_{r0} - 1} = 0$$

Ce trinôme admet deux racines simples ( $\Delta > 0$ ):

$$x_{\pm} = \frac{C_1 + C_2}{2(K_{r0} - 1)} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(C_1 + C_2)^2}{(K_{r0} - 1)^2} - \frac{4 C_1 C_2}{K_{r0} - 1}}$$

AN:  $\frac{mol \cdot l^{-1}}$

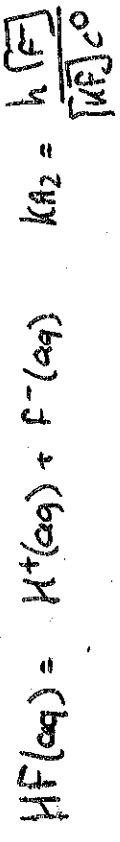
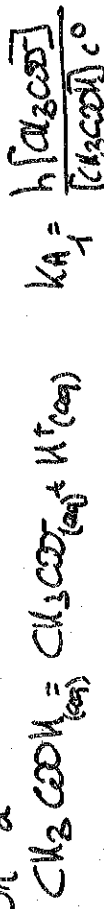
	Cas 1	Cas 2	Cas 3
$x_+$	0.026	0.009	0.026
$x_-$	-0.008	0.009	-0.008

avec le - Cas 1 synthèse du Cas 3  
 - Cas 2 n'admet qu'une racine simple ( $\Delta = 0$ )

Les solutions physiques sont

$x(a) = x(c) = 0.026 \text{ mol } L^{-1}$   
 $x(b) = 0.009 \text{ mol } L^{-1}$

2. On a



$$\Rightarrow \frac{h^2}{c_0^2} = K_{A1} K_{A2} \cdot \frac{[HF][CH_3COOH]}{[F^-][CH_3COO^-]} = \frac{K_{A1} K_{A2} c_1 - x}{c_2 - x}$$

$$\Rightarrow pH = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2} + \frac{1}{2} \log \left( \frac{c_2 - x}{c_1 - x} \right)$$

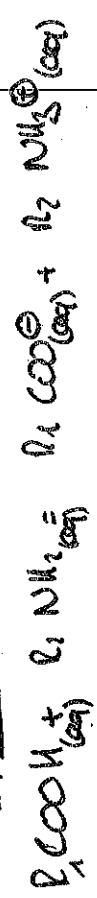
AN:

Cas	pH
a	<del>3.674</del> 3.674
b	<del>3.975</del> 3.975
c	<del>3.533</del> 3.533

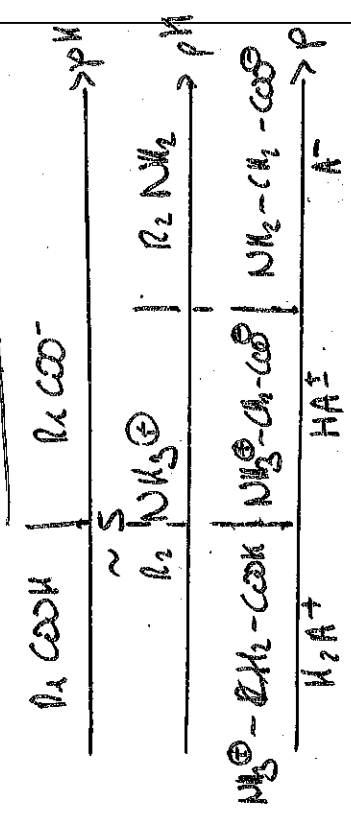
On a  $pH_a, pH_b, pH_c < 6.5 \Rightarrow$  autoanalyse de l'eau est bien négligeable.

Exercice 2C:

1. a. Eq de réaction:



b. On en déduit des diagrammes de prédominance des acides et des amines que la glycine est sous forme zwitterionique



2. On en déduit le pKa de la glycine:

$$\begin{array}{l}
 pK_{A_1}(NH_3^+/HA^+) = 2.34 \\
 pK_{A_2}(HA^+/A^-) = 9.60
 \end{array}$$

3. La forme prédominante de la glycine  $COOH-CH_2-NH_3^+$  autour de  $pH=7$  est la forme zwitterion

La RPC est



$$d'où \quad pH = \frac{pK_{A_1} + pK_{A_2}}{2}$$

$$A.N. \quad pH = 5.97$$

$$\text{Masse molaire glycine: } M(C_2H_5NO_2) = 75 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Concentration glycine: } C_{gly} = \frac{m_{NSO}}{M.V} = \frac{1.50}{75 \times 0.1} = 0.2 \text{ mol.l}^{-1}$$

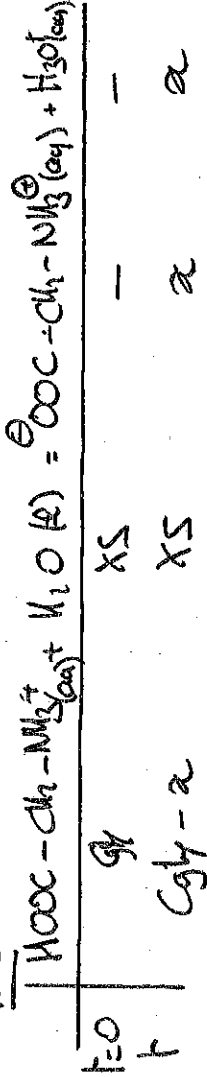
4. Calcul masse molaire glycine:

$$M(C_2H_5NO_2) = 115.5 \text{ g.mol}^{-1}$$

Calcul de la concentration:

$$C_{gly} = \frac{m}{M.V} = \frac{2.23}{115.5 \times 0.1} = 0.2 \text{ mol.l}^{-1}$$

RPC



Hyp: faible dissociation ( $x \approx C_{gly}$ )

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC_{gly})$$

$$A.N.: \quad pH = \frac{1}{2}(2.34 - \log(0.2)) = 1.51$$

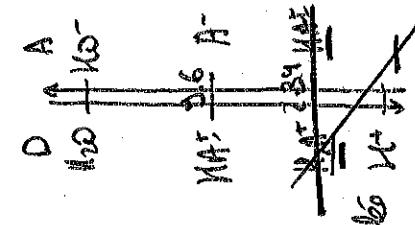
$$pH \in [pK_{A_1}-1; pK_{A_1}+1] \Rightarrow K_{hyp} \text{ valide}$$

S. Cela revient à considérer un mélange

$$\begin{cases}
 [HA^+]_0 = 0.4 \text{ mol.l}^{-1} \\
 [H_2A^{2+}]_0 = 0.4 \text{ mol.l}^{-1}
 \end{cases} = C_0$$

RPC

$$\begin{array}{l}
 H_2A^{2+} + HA^+ = K_{A_2} + H_2A^{2+} + HA^+ \\
 \text{On a ici } pH = pK_{A_1} + \log\left(\frac{[A^-]}{[H_2A^{2+}]}\right) \\
 \Rightarrow pH = pK_{A_1} = 2.34
 \end{array}$$



6. On introduit  $h_i = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0.2} = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On a alors

$$pH = pK_A + \log \left( \frac{[HA^-]_0 - h_i}{[HA^-]_0 + h_i} \right)$$

$$\text{AN: } pH = 2.39 + \log \left( \frac{0.4 - 2.5 \cdot 10^{-2}}{0.4 + 2.5 \cdot 10^{-2}} \right)$$

$$pH = 2.29$$

On peut calculer le pouvoir tampon  $\beta = \frac{dh_i}{dpH}$ .

$$\text{ici } dpH = - \frac{dh_i}{[HA^-]_0 - h_i} - \frac{dh_i}{[HA^-]_0 + h_i}$$

$$\text{d'où } \frac{dh_i}{dpH} = - \frac{1}{\frac{1}{[HA^-]_0 - h_i} + \frac{1}{[HA^-]_0 + h_i}} = - \frac{[HA^-]_0^2 - h_i^2}{2[HA^-]_0}$$

$$\text{AN: } \beta = - \frac{0.4^2 - (2.5 \cdot 10^{-2})^2}{2 \times 0.4}$$

$$\beta = -0.19 \text{ mol.L}^{-1} \cdot pH^{-1}$$

$$7. \text{ On introduit } [CO_3^{2-}] = \frac{4 \times 10}{200} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$$

On a  $\omega_i \gg h_i$ , on va donc négliger l'introduction de  $h_i$  et prendre

$$[HA^-]_0 \approx [A^{2-}]_0 = C_0 = 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$$

Au vu de la force des acides, la réaction totale qui se déroule est



Dans la solution D, on a uniquement  $HA^+$  et  $HA^+$ . De nouveau,

$$pH = pK_A + \log \left( \frac{[A^{2-}] + \omega_i}{[HA^+] - \omega_i} \right)$$

AN:

$$2.39 = 2.39 + \log \frac{0.4 + \omega_i}{0.4 - \omega_i} = 2.81$$

$\Rightarrow pK_A - 1 \leq pH \leq pK_A + 1$  bien un mélange de Henderson.

$$b. \beta = \frac{d\omega_i}{dpH} = \frac{[HA^+]_0 - \omega_i^2}{2[HA^+]_0}$$

$$|\beta| = \frac{0.4^2 - 0.2^2}{2 \times 0.4} = 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \cdot pH^{-1}$$

8. À l'équilibre,

$$n_0(g) = n_{\text{mt}}(K^+)$$

$$\Leftrightarrow g_{\text{ly}} V = V_{\text{eq}} C_{K^+}$$

$$\Leftrightarrow V_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{ly}} V}{C_{K^+}}$$

$$\text{AN: } V_{\text{eq}} = \frac{0.2 \times 100}{20} = 2 \text{ mL}$$

À l'équilibre, on a pour sel espèce  $A^{2-}$



$$\text{AN: } K_b = K_{\text{eq}} = \frac{\omega^2}{(C_0 - \omega)^2} \quad \text{avec } K_b(K_{\text{eq}}) \gg 10$$

$$\text{Sel solution: } \omega = - \frac{K_b}{2} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{4C_0}{K_b}} \right) > 0$$

$$\text{d'où } \omega = 0.003 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow pH = 8.19$$