

EXERCICES-CHIMIE

trouvés sur le net**"REACTIONS ACIDE BASE"****Ex-SA2.1** | Diagramme de prédominance et acide malonique [C26/259] [C6/129]

L'acide malonique de formule $HO_2C - CH_2 - CO_2H$ (noté H_2A) est un diacide caractérisé par les constantes $pK_{a1} = 2,85$ et $pK_{a2} = 5,80$.

- 1) Écrire les équations-bilans des réactions de H_2A et HA^- avec l'eau ; en déduire l'expression de K_{a1} et K_{a2} , puis le diagramme de prédominance des espèces.
- 2) Déterminer l'espèce majoritaire dans les trois solutions caractérisées par : **a)** $pH = 3,50$; **b)** $[H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; **c)** $[HO^-] = 5,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$
- 3) Exprimer la conservation de la matière (« A » en concentration totale C_A) en fonction des pourcentages des concentrations : $\alpha(H_2A) = \frac{[H_2A]}{C_A}$, $\alpha(HA^-) = \frac{[HA^-]}{C_A}$ et $\alpha(A^{2-}) = \frac{[A^{2-}]}{C_A}$.
- 4) On pose $x = \frac{[HA^-]}{[H_2A]}$ et $y = \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]}$. En déduire la relation entre $\alpha(H_2A)$, x et y .
- 5) Quelle est la composition d'une solution dont le pH est égal à 3,50 ?

Rép : 4) $\alpha(H_2A)(\frac{1}{x} + 1 + y) = 1$; 5) $\alpha(H_2A) \simeq 18,2\%$, $\alpha(HA^-) \simeq 81,4\%$, $\alpha(A^{2-}) \simeq 0,4\%$

Ex-SA2.2 | Solution d'ammoniac [C12/122]

Pour le couple acido-basique NH_4^+/NH_3 : $pK_A = 9,2$

- 1) Représenter le diagramme de prédominance de ce couple.
- 2) Quelle quantité de matière n d'ammoniac faut-il ajouter à $V = 1 \text{ L}$ d'eau (sans variation de volume) pour avoir $pH = 11,0$?
- 3) On dissout dans un litre d'eau 10^{-5} mol d'ammoniac. Quel est le pH de la solution ?

Rép : 2) $n = 0,063 \text{ mol}$; 3) $pH \simeq 8,8$

Ex-SA2.3 | Constantes de réactions acido-basiques [C7/67]

On fournit les pK_a de quatre couples acido-basiques :

$$pK_{a1} = pK(HCO_2H/HCO_2^-) = 3,7 \quad pK_{a2} = pK(H_3AsO_4/H_2AsO_4^-) = 2,2$$

$$pK_{a3} = pK(HClO/ClO^-) = 7,5 \quad pK_{a4} = pK(HBO_2/BO_2^-) = 9,2$$

- 1) Tracer un diagramme de prédominance de ces différentes espèces acido-basiques.
- 2) Écrire l'équation bilan et déterminer la constante d'équilibre de la réaction de :
 - a) l'ion formiate HCO_2^- avec l'acide hypochloreux $HClO$;
 - b) l'acide arsénique H_3AsO_4 avec l'ion borate BO_2^- ;
 - c) l'acide arsénique H_3AsO_4 avec l'ion formiate HCO_2^- .

Rép : 2) $K_a = 1,6 \cdot 10^4$; $K_b = 1,0 \cdot 10^7$; $K_c = 32$

Ex-SA2.4 | Réaction prépondérante [C26/260]

On prépare $V = 250,0 \text{ mL}$ de solution en dissolvant $n_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide nitreux et $n_2 = 8,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de formiate de sodium.

On donne : $pK_{a1} = pK_a(HNO_2/NO_2^-) = 3,20$ et $pK_{a2} = pK_a(HCOOH/HCOO^-) = 3,80$

- 1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces mises en jeu.
- 2) Écrire l'équation-bilan de la réaction prépondérante et calculer sa constante.
- 3) Faire un bilan de matière en ne considérant que cette réaction et trouver l'avancement volumique de cette réaction lorsque l'équilibre est atteint.
- 3) Écrire les équations-bilans de toutes autres les réactions susceptibles de se produire. Déterminer leur constante de réaction. Conclure.
- 4) Déduire de ce qui précède les concentrations des différentes espèces. En déduire une valeur approchée du pH de la solution.

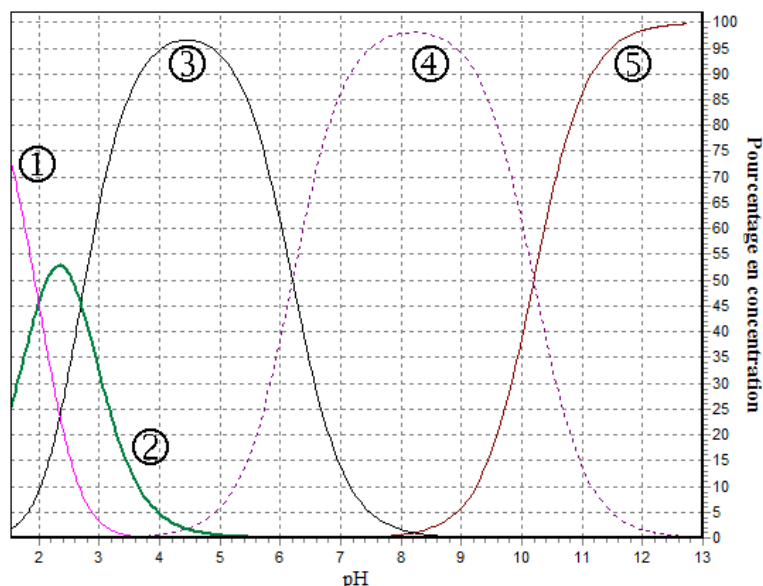
Rép : 4) $[NO_2^-] = [HCOOH] = 0,115 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HCOO^-] = 0,205 \text{ mol.L}^{-1}$; $[HNO_2] = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $pH \simeq 4,05$

Ex-SA2.5 Diagramme de distribution de l'EDTA

[C12/122] [C26/259]

L'EDTA (acide éthylène diammine tétraacétique) H_4Y est un tétraacide dont on donne le diagramme de répartition des espèces ci-contre.

Attribuer chaque courbe à une espèce et déterminer les pK_a .



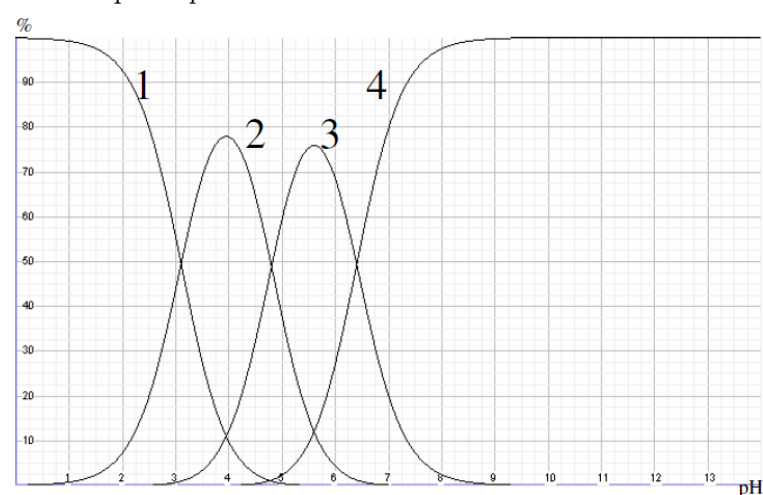
Ex-SA2.6 Diagramme de distribution de l'acide citrique [C26/259]

L'acide citrique de formule $C_6H_8O_7$ est un triacide noté H_3A . Le document ci-après donne son diagramme de distribution en fonction du pH . Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.

- 1) Identifier chacune des courbes.
- 2) En déduire les constantes pK_{ai} et K_{ai} relatives aux trois couples mis en jeu.

3) $V = 250,0 \text{ mL}$ de solution ont été préparés en dissolvant $m = 1,05 \text{ g}$ d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$. a) Calculer la concentration C de la solution.

b) Déterminer, à partir de C et du diagramme de distribution, la composition du mélange à $pH = 4,50$ en supposant qu'il n'y a pas eu de dilution.

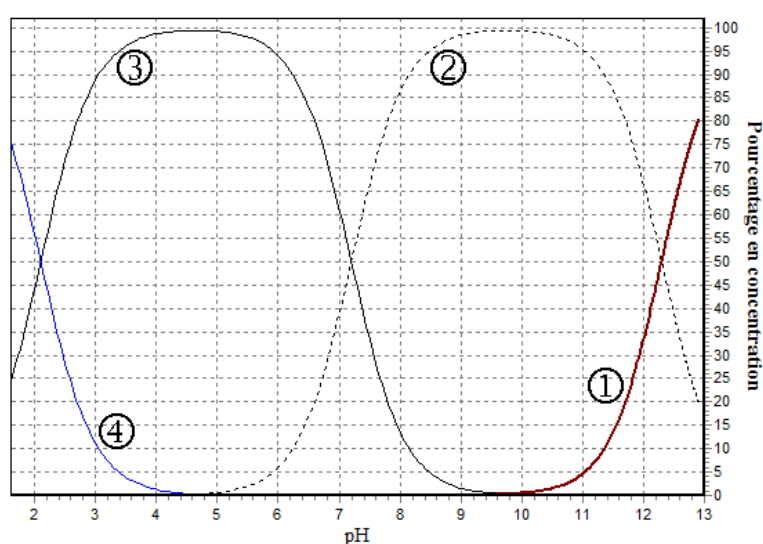


Rép : 2.a) $C = 2,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; 2.b) $[H_3A] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[H_2A^-] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[HA^{2-}] = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[A^{3-}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Ex-SA2.7 Diagramme de distribution de l'acide orthophosphorique [C7/67]

L'acide orthophosphorique de formule H_3PO_4 est un triacide noté H_3A . Le document ci-contre donne son diagramme de distribution en fonction du pH . Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant lorsque le pH varie.

- 1) Identifier chacune des courbes.
- 2) En déduire les constantes pK_{ai} et K_{ai} relatives aux trois couples mis en jeu.
- 3) Déterminer les domaines de pH pour lesquels :



a) $\%H_3PO_4 = 90\%$; b) $\%HPO_4^{2-} = 90\%$

4) Quelle est la composition d'un mélange obtenu par addition d'un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution commerciale d'acide orthophosphorique dans de l'eau distillée de manière à obtenir un volume $V = 2 \text{ L}$ de solution lorsque le pH du mélange a la valeur $pH = 3,0$? La solution commerciale d'acide phosphorique a une densité $d = 1,71$ et contient $P = 85\%$ en masse d'acide orthophosphorique.

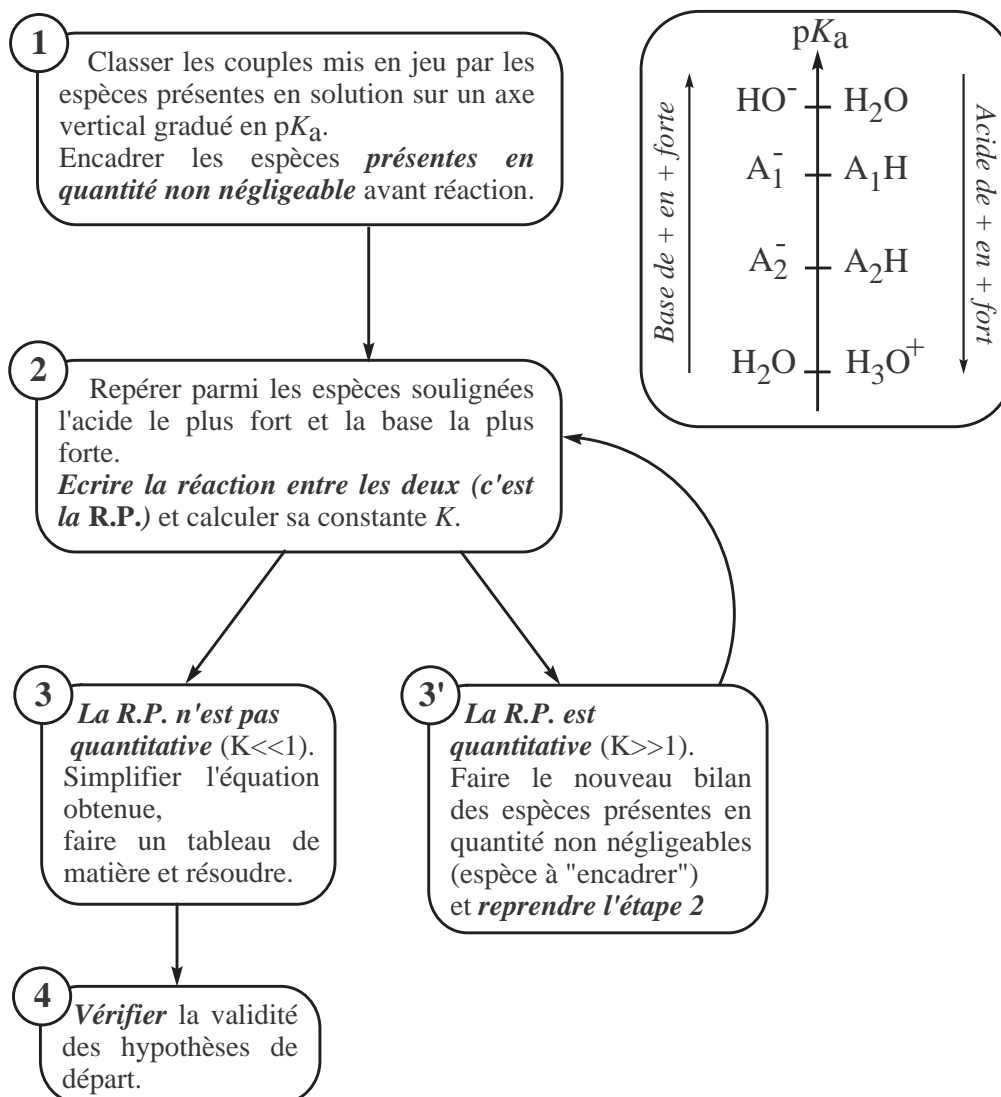
Données : $\mu(H_2O) = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$; $M(H_3PO_4) = 98,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Réponses : 2) ex : H_3A/H_2A^- : $pK_{a1} = 2,1$ et $K_{a1} = 7,9.10^{-3}$; 4) indication : se servir de la valeur de pH ; $[H_2PO_4] = 11\%C = 8,15.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ..., $[PO_4^{3-}] = 1,7.10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$

■ Méthode : utilisation de la réaction prépondérante (RP)

◇ **Définition** : La réaction prépondérante (R.P.) est la réaction qui est principalement responsable du changement de composition du système chimique. C'est donc celle qui a l'avancement le plus important.
La R.P. a lieu entre l'acide le plus fort en solution et la base la plus forte présents en solution.

En pratique : l'acide le plus fort est celui du couple de pK_a le plus petit (éventuellement H_3O^+ ou H_2O) et la base la plus forte appartient au couple de pK_a le plus élevé (éventuellement H_2O ou HO^-).



Ex-SA2.8 [C3/122]

On dissout $n = 10^{-2}$ moles de H_2S dans $V = 1 L$ d'eau. Pour les couples H_2S/HS^- et HS^-/S^{2-} les pK_a dans l'eau à $25^\circ C$ sont respectivement 7 et 13.

Calculer le pH de la solution.

Rép : $pH = 4,5$

Ex-SA2.9 [C3/122]

Pour les couples CO_2/HCO_3^- et HCO_3^-/CO_3^{2-} les pK_a dans l'eau à $25^\circ C$ sont respectivement 6,4 et 10,3.

Calculer le pH d'une solution d'hydrogénéocarbonate de sodium à $C_0 = 0,1 mol.L^{-1}$.

Rép : $pH = 8,3$

Ex-SA2.10 [C3/122]

Soit le triacide H_3PO_4 mis en solution à la concentration initiale $10^{-2} mol.L^{-1}$ (C_0).

On donne les pK_a :

$$pK_{a1} = pK_a(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,1;$$

$$pK_{a2} = pK_a(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2;$$

$$pK_{a3} = pK_a(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,1.$$

Ex-SA2.13 Mélanges [C15/139]

On réalise la dissolution dans l'eau des composés suivants :

- $C_1 = 3.10^{-4} mol.L^{-1}$ d'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort, la basicité de SO_4^{2-} est ignorée dans cet exercice).

- $C_2 = 2.10^{-4} mol.L^{-1}$ d'acide nitrique (acide nitrique : monoacide fort).

- $C_3 = 1.10^{-4} mol.L^{-1}$ d'acide chlorhydrique (monoacide fort).

- $C_4 = 2.10^{-4} mol.L^{-1}$ d'ammoniac NH_3 (pK_a du couple $NH_4^+/NH_3 = 9,2$).

1) Calculer le pH de la solution.

2) Refaire le calcul en prenant pour l'ammoniac NH_3 la concentration $C'_4 = 7.10^{-4} mol.L^{-1}$

2) Refaire le calcul en prenant pour l'ammoniac NH_3 la concentration $C''_4 = 9.10^{-4} mol.L^{-1}$

Rép : 1) $pH = 3,2$; 2) $pH = 3,7$; 3) $pH = 6,1$

■ Exercices et problèmes de concours**Ex-SA2.14 Couple acide nitreux/ion nitrite** [<ENSTIM 2005] [C15/137]

L'acide nitreux HNO_2 et l'ion nitrite NO_2^- forment un couple acido-basique de $pK_a = 3,3$.

1) Écrire l'équation-bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu.

2) Donner le diagramme de prédominance des espèces HNO_2 et NO_2^- en fonction du pH .

3) Lors du dosage (suivi par conductimétrie) d'un volume V_0 d'acide nitreux en concentration C_0 par de la soude concentrée (concentration $C \gg C_0$), on observe avant le point d'équivalence, une croissance quasi-linéaire de la conductivité en fonction du volume versé v , puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire plus importante que la précédente. Interpréter ces faits.

Données : Conductivités limites molaires ioniques λ_i^0 à $298 K$:

Ion	H_3O^+	Na^+	HO^-	NO_2^-
λ^0 (en $S.cm^2.mol^{-1}$)	349,6	50,10	199,1	71,8

Ex-SA2.15 Solution aqueuse d'ammoniac [<ENSTIM 2002] [C15/137]

On dose $V_b = 10 mL$ d'ammoniac (solution aqueuse d'ammoniac) de $pK_A = 9,2$ (à $T = 298 K$)

Calculer le pH de la solution.

Rép : $pH = 2,2$

Ex-SA2.11 [C3/122]

Calculer le pH d'une solution à $C_0 = 0,1 mol.L^{-1}$ de NH_3 . On donne le pK_a du couple NH_4^+/NH_3 dans l'eau à $25^\circ C$: 9,2.

Rép : $pH = 11,1$

Ex-SA2.12 [C3/122]

À partir de $V_A = 30 mL$ d'une solution de H_3PO_4 à $C_A = 0,10 mol.L^{-1}$ et d'une solution de soude à $C_B = 0,50 mol.L^{-1}$, on veut préparer une solution tampon de $pH = 6,9$.

On donne les pK_a :

$$pK_{a1} = pK_a(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,1;$$

$$pK_{a2} = pK_a(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2;$$

$$pK_{a3} = pK_a(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,1.$$

Quel est le volume V_B de solution de $NaOH$ à ajouter aux $30 mL$ de H_3PO_4 pour obtenir la solution tampon désirée ?

Rép : $V_B = 8 mL$

de concentration C_b inconnue par une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction est suivie par conductimétrie en mesurant la conductivité σ de la solutions au fur et à mesure de l'addition d'acide chlorhydrique. La réaction est parallèlement suivie par pH -métrie (mesure du pH au cours du même ajout). On désigne par V_a (en mL) le volume d'acide chlorhydrique versé. λ_i^0 désigne la conductivité molaire de l'ion i (à dilution infinie), assimilée ici à la conductivité molaire de l'ion i .

Données : Conductivités molaires (à dilution infinie) à $T = 298 \text{ K}$:

Ion	H_3O^+	NH_4^+	Cl^-	HO^-
λ^0 (en $mS.m^2.mol^{-1}$)	34,98	7,34	7,63	19,95

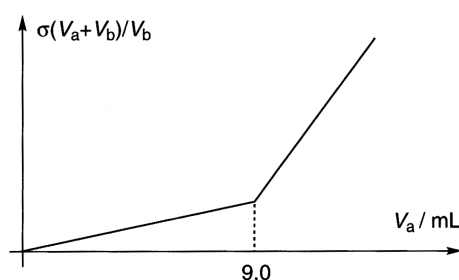
1) Écrire l'équation-bilan de la réaction de titrage, calculer sa constante d'équilibre à $T = 298 \text{ K}$ et conclure sur son utilisation en tant que réaction de titrage. Quelle autre caractéristique doit posséder une réaction pour être utilisée comme réaction de titrage ?

2) On dresse l'évolution de $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b} = f(V_a)$ au cours de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique.

Rappeler le lien entre la conductance G de la cellule du conductimètre (constante de cellule K) plongée dans la solution et sa conductivité σ . Préciser les unités utilisées.

Quel est l'intérêt du suivi de $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b}$ plutôt que l'évolution de la conductivité σ ?

L'évolution obtenue est fournie ci-contre.



3) Définir l'expression « équivalence d'un titrage ».

En déduire la concentration C_b d'ammoniaque. Justifier *sans calcul* l'allure de cette courbe.

4) Calculer numériquement le coefficient directeur de la droite correspondant à la première partie de la courbe (volume d'acide chlorhydrique ajouté le plus faible).

5) On s'intéresse ici au suivi pH -métrique de ce titrage. Calculer numériquement le pH initial de la solution d'ammoniaque. Calculer le pH de la solution à l'équivalence du titrage.

Rép : 3) $C_a \cdot V_{a,eq} = C_b \cdot V_b$; **4)** $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b} = (\lambda_{NH_4^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot \frac{V_a}{V_b} \cdot V_a = p \cdot V_a$ avec $p = 15,0 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-4}$;

5) $pH = 5,3$

Ex-SA2.16) pH du sang et effort musculaire [CCP TSI 2005] [C15/138]

Le pH du sang est tamponné par le couple H_2CO_3/HCO_3^- .

Dans le sang d'une personne au repos, les concentrations en HCO_3^- et H_2CO_3 sont respectivement de $C_b = 0,0270 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_a = 0,0014 \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Que signifie le terme « tamponné » ? D'où proviennent, à votre avis, les espèces carbonées présentes dans le sang ?

2) Calculer le pH du sang à l'état de repos.

3) Montrer que la concentration de l'espèce CO_3^{2-} est négligeable.

4) Au cours d'efforts physiques importants, il se forme de l'acide lactique, noté AH , dans les muscles. Cet acide passe dans le sang. Écrire la réaction qui peut avoir lieu entre les espèces contenues dans le sang et l'acide lactique. Calculer sa constante d'équilibre.

5) Après un effort musculaire violent, de l'acide lactique passe dans le sang à raison de $C'_a = 0,0030 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer à l'équilibre les concentrations en H_2CO_3 , HCO_3^- , AH et A^- (en supposant que les concentrations initiales en acide carbonique H_2CO_3 et en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- sont fixées dans le sang). Déduire la valeur du pH sanguin dans ces conditions.

6) Ce pH est en fait régulé par les concentrations des espèces carbonées ; à votre avis comment ?

Données : (à $T = 298 \text{ K}$) : L'acide lactique est un monoacide faible de constante d'acidité $K_A = 1,38 \cdot 10^{-4}$. H_2CO_3 (ou CO_2, H_2O , encore noté $CO_{2(aq)}$) est un diacide faible de constantes d'acidité $K_{A1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$ et $K_{A2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$. Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Rép : 2) $pH = 7,7$; 3) $[CO_3^{2-}] = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; 4) $K = 321$; 5) $pH = 7,1$

Sources :

- [C1] Pierre Gréacias, *Chimie MPSI PTSI*, Référence Prépas, Tec&Doc, Lavoisier, 2009.
- [C2] Ludovic Tresnard (dir.), *Chimie MPSI PTSI*, Belin, 2004.
- [C3] Anthony Bourgeais et al., *Chimie MPSI PTSI PCSI option PSI*, Nathan, 2007.
- [C4] Isabelle Chemin, Alexandre Chemin, *Chimie MPSI PCSI PTSI*, Pas à Pas en Prépa, Ellipses, 2004.
- [C5] Simon Beaumont, *Tous les exercices de chimie PCSI*, EdiScience, 2007.
- [C6] André Durupthy (dir.), *Chimie MPSI PTSI PCSI option PSI*, HPrépa, Hachette supérieur, 2003.
- [C7] André Durupthy (dir.), *Exercices et problèmes de Chimie MPSI PTSI*, HPrépa, Hachette supérieur, 2003.
- [C8] Frédéric Grün, *Chimie*, Les recettes de Sup, Ellipses, 2008.
- [C9] Kévin Moris et al., *Chimie, cours compagnon PCSI*, J'intègre, Dunod, 2009.
- [C10] Jacques Mesplède, *Chimie PCSI*, Les nouveaux précis Bréal, Bréal, 2003.
- [C11] Marie Gruia, Michèle Polisset, *Exercices corrigés de chimie générale*, PCEM, Ellipses, 2000.
- [C12] Stéphane Rédoglia, Lionel Uhl, *Les Mille et Une questions de la chimie en prépa MPSI PCSI PTSI (SI)*, Ellipses, 2006.
- [C13] Dimitri Lobadowsky, *Chimie*, Methodix, Ellipses, 2000.
- [C14] Nicolas Lescure, Bruno Mombelli, *Chimie avec Maple PCSI*, J'intègre, Dunod, 1999.
- [C15] Bruno Fosset et al., *Exercices et problèmes corrigés, Chimie PCSI*, J'intègre, Dunod, 2007.
- [C16] Paul Arnaud, *Chimie physique : Cours*, Dunod, 19998.
- [C17] Paul Arnaud, *Chimie physique : Exercices résolus*, Dunod, 19998.
- [C18] René Didier, Pierre Gréacias, *Chimie Sup. MPSI et PTSI*, Tec&Doc, Lavoisier, 1995.
- [C19] Pierre Gréacias, Vincent Tejedor, *Chimie MPSI PTSI*, Méthodes & Annales, Tec&Doc, Lavoisier, 2009.
- [C20] Thierry Finot (dir.), *Physique Chimie PTSI*, Prépas Sciences, Ellipses, 2009.
- [C21] Kotz, Treichel Jr., *Chimie des solutions*, de Boeck, 2006.
- [C22] Kotz, Treichel Jr., *Chimie générale*, de Boeck, 2006.
- [C23] Atkins, Jones, *Principes de chimie*, de Boeck, 2008.
- [C24] McQuarrie, Rock, *Chimie générale*, de Boeck, 2007.
- [C25] Gruia, Polisset, *Exercices corrigés de Chimie générale*, Ellipses, 2007 (collection PCEM).
- [C26] André Durupthy (dir.), *Chimie MPSI PTSI PCSI option PSI*, HPrépa, Hachette supérieur, 1995.