

Bilan des espèces en solution

*Exercice 1 : pH et solvant

- 1) On dispose d'une solution d'eau pure. Calculer son pH.
- 2) On dispose d'une solution aqueuse d'acide nitrique. Quelle est la formule de ce composé ? Le pH de cette solution est de 2,3. Calculer la concentration de cette solution en H_3O^+ , en OH^- . Calculer la part des molécules de solvant se trouvant sous forme H_3O^+ .
- 3) On dispose d'une solution aqueuse de soude. Quelle est la formule de ce composé ? Le pH de cette solution est de 12,6. Calculer la concentration de cette solution en H_3O^+ , en OH^- .
- 4) Calculer le pH d'une solution aqueuse contenant $4,00 \times 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+ par litre.
- 5) Quel est le pH d'une solution à $4,00 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹ en ions OH^- ?

Réponses : 1) $\text{pH} = 7,0$; 2) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,01 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹ ; $[\text{OH}^-] = 2,01 \times 10^{-12}$ mol·L⁻¹ ; 0,009 % ;
3) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,51 \times 10^{-13}$ mol·L⁻¹ ; $[\text{OH}^-] = 3,98 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹ 4) $\text{pH} = 2,4$; 5) $\text{pH} = 11,6$

*Exercice 2 : Domaines de prédominance - Indicateur coloré

L'hélianthine est un acide faible de $\text{pK}_A = 3,5$. Sa forme acide est rouge, sa forme basique est jaune.

- 1) Trouver la relation existant entre le pH, le pK_A et les concentrations $[\text{A}^-]$ et $[\text{AH}]$ du couple acide/base.
- 2) Dans quelles conditions cette relation peut-elle être appliquée ? Pour quels couples AH/A⁻ la relation précédente est-elle donc valable ?
- 3) L'utiliser pour représenter sur un même axe les domaines de prédominance de l'hélianthine.
- 4) On considère dans un premier temps que la couleur est « franchement rouge » si la concentration de la forme acide est 100 fois supérieure à celle de la forme basique, et « franchement jaune » si c'est celle de base qui est 100 fois plus forte. Calculer les bornes de la zone de virage dans ces hypothèses.
- 5) En fait, la zone de virage est comprise pour des pH entre 3,0 et 4,5. Quelles sont les conditions de concentration sur les formes acides et basiques pour que les couleurs soient « franches » ? Sont-elles identiques pour les deux frontières ?

Réponses : 4) pH entre 1,5 et 5,5 ; 5) $[\text{AH}] = 3,2 \cdot [\text{A}^-]$ et $[\text{A}^-] = 10 \cdot [\text{AH}]$.



Calculs de pH

**Exercice 3 : Solution d'acide fort

- 1) On ajoute 2 mL d'acide sulfurique concentré (solution de diacide fort à 96% en masse - densité 1,82) à 50 mL d'eau.
 - a) Combien de moles de H^+ ont été ajoutées ?
 - b) Calculer la concentration en H_3O^+ de cette solution.
 - c) En déduire le pH de la solution.
- 2) On considère des solutions de HCl de concentrations $1,0 \times 10^{-1}$ mol·L⁻¹, $1,0 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹, $1,0 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹ et $1,0 \times 10^{-8}$ mol·L⁻¹. Parmi ces solutions, pour lesquelles peut-on appliquer la formule des acides forts ?

Données : $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,1$ g·mol⁻¹

Réponses : 1) a) $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 7,1 \times 10^{-2}$ mol ; b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,37$ mol·L⁻¹ ; c) $\text{pH} = -0,14$; 2) toutes sauf la dernière

****Exercice 4 : Solution d'acide faible - Effet de la concentration sur le taux de dissociation**

- 1) Calculer le pH d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4^+ , Cl^-) de concentration $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en indiquant les approximations faites.
- 2) On considère des solutions d'acide iodoacétique ($\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}$) de concentrations $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En utilisant l'équation du second degré, évaluer α pour ces quatre solutions. En déduire la valeur du pH. Comparer aux valeurs de α et du pH trouvées en utilisant la formule des acides faibles. Puis comparer à la valeur du pH pour une solution d'acide fort. Conclure.

Données : à 298 K, $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ et $\text{pK}_a(\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}/\text{ICH}_2\text{CO}_2^-) = 3,0$

Réponses : 1) $\text{pH} = 5,45$; 2) $\alpha = 0,10$; $\alpha = 0,27$; $\alpha = 0,62$; $\alpha = 0,99$.

****Exercice 5 : Utilisation du coefficient de dissociation**

On considère deux solutions S_1 et S_2 contenant chacune un acide (notés respectivement A_1H et A_2H) à la concentration $\text{C}_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pH de S_1 est de 3,0 alors que celui de S_2 est de 5,0.

- 1) Ecrire la réaction de dissociation des acides A_1H et A_2H dans l'eau. Ecrire l'équation d'électroneutralité et montrer quelle approximation permet de relier la concentration en ions H_3O^+ dans les deux solutions S_1 et S_2 aux concentrations en bases conjuguées A_1^- et A_2^- respectivement.
- 2) Définir le coefficient de dissociation α d'un acide en solution dans l'eau. Calculer sa valeur dans le cas des solutions S_1 et S_2 . En déduire lequel des deux acides est le plus faible.
- 3) Définir la constante d'acidité K_A pour chacun de ces acides. Donner la formule approchée permettant de relier le pK_A d'un acide faible au pH de la solution. A quelles conditions cette formule est-elle valable ? Ces conditions sont-elles vérifiées ici ? L'utiliser (quand cela est possible) pour calculer le pK_A des acides A_1H et A_2H .

Réponses : 2) $\alpha_1 = 1,0 \times 10^{-2}$ et $\alpha_2 = 1,0 \times 10^{-4}$; 3) $\text{pK}_{A1} = 5,0$ et $\text{pK}_{A2} = 9,0$

****Exercice 6 : Solution de base forte**

- 1) On ajoute 4,00 g de potasse (solide de pureté égale à 99%) à 200 mL d'eau.
 - a) Calculer la concentration en OH^- de cette solution.
 - b) En déduire la concentration en H_3O^+ de cette solution.
 - c) En déduire le pH de la solution.
- 2) On considère des solutions de KOH de concentrations $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Parmi ces solutions, pour lesquelles peut-on appliquer la formule des bases fortes ?

Données : $\text{M}(\text{KOH}) = 56,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Réponses : 1) a) $[\text{OH}^-] = 3,5 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,8 \times 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c) $\text{pH} = 13,5$; 2) toutes sauf la dernière

****Exercice 7 : Solution de base faible**

- 1) Calculer le pH d'une solution d'acétate de sodium (Na^+ , CH_3CO_2^-) de concentration $\text{C} = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Quelles sont les approximations qui ont été faites ? Quelles sont les espèces prédominantes en solution ?
- 2) Calculer le pH d'une solution aqueuse d'éthylamine ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) de concentration $\text{C}' = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les approximations sont-elles toujours valables ?

Données : à 298 K, $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$ et $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2) = 10,8$

Réponses : 1) $\text{pH} = 8,9$; 2) $\text{pH} = 10,7$.

****Exercice 8 : Couples acido-basiques**

On dispose de 5 solutions de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ des composés suivants :

NaNO_3 KOH CH_3COOH NH_4Cl HCl

- 1) Ecrire les éventuelles équations d'équilibre acido-basique en solution aqueuse pour chaque composé. Préciser à chaque fois le couple acide-base mis en jeu et si le composé mis en solution est l'espèce acide ou basique, ainsi que les ions indifférents, spectateurs mis en solution.
- 2) Calculer le pH de chaque solution.
- 3) Classer les couples acido-basiques rencontrés ici par ordre croissant d'acidité.

Données : à 25 °C, $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$, $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

Réponses : 2) NaNO_3 : $\text{pH} = 7,0$; KOH : $\text{pH} = 13,0$; CH_3COOH : $\text{pH} = 2,9$; NH_4Cl : $\text{pH} = 5,1$; HCl : $\text{pH} = 1,0$



Solutions Tampons

**Exercice 9 : - Fabrication et dilution d'un tampon

On dispose de trois solutions : une d'acide chlorhydrique HCl de concentration $C_{\text{HCl}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une de soude NaOH de concentration $C_{\text{NaOH}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une solution de phénol, monoacide noté AH de concentration $C_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Soit α le coefficient de dissociation de l'acide AH.

- 1) À l'aide de ces solutions et d'eau distillée, on veut réaliser 1 litre d'une solution tampon T_1 de $\text{pH} = 9$ et de concentration totale en espèce A égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - a) Quel volume de solution de phénol doit-on utiliser ?
 - b) Doit-on utiliser la soude ou l'acide chlorhydrique ? Quel volume faut-il en mettre ?
- 2) On dilue le tampon ainsi obtenu pour faire 1 litre de solution tampon T_2 de concentration totale en A égale à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - a) Préciser le protocole utilisé.
 - b) Quel sera le pH de la solution tampon T_2 ?
- 3) Quel sera le pH si on mélange 1 mL de la solution de soude et 10 mL de la solution tampon T_1 ? Comparer au pH que l'on aurait obtenu en ajoutant 1 mL de soude dans 10 mL d'eau.
- 4) Mêmes questions pour 10 mL de la solution de soude et 10 mL de tampon T_1 ou d'eau.

Données : à 25°C , $\text{pK}_a(\text{AH}/\text{A}^-) = 9,8$

Réponses : 1) a) $V = 200 \text{ mL}$; b) $V = 69 \text{ mL}$; 2) b) $\text{pH} = 9,0$; 3) $\text{pH} = 9,5$ et $\text{pH} = 11,3$;
4) $\text{pH} = 11,8$ et $\text{pH} = 12,0$

***Exercice 10 : Dosage d'un tampon

On a préparé une solution tampon $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.

- 1) Indiquer trois méthodes pour préparer une solution tampon de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Indiquer les propriétés d'une telle solution.
- 2) On veut réaliser le dosage de la solution tampon. Pour cela on dispose d'une solution de soude à $C_B = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration $C_A = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - a) Calculer le pH de la solution titrante d'acide chlorhydrique en justifiant la formule utilisée et en vérifiant que les approximations utilisées sont valables.
 - b) Calculer le pH de la solution titrante de soude en justifiant la formule utilisée et en vérifiant que les approximations utilisées sont valables.
- 3) Dans une *première manipulation*, on effectue le dosage d'une prise d'essai de 10,00 mL de la solution tampon par la solution de soude.
 - a) Quelle est l'espèce susceptible de réagir avec HO^- et dont on va donc pouvoir déterminer la concentration ? Ecrire la réaction de dosage correspondante. La réaction est-elle totale ? Justifier.
 - b) Le dosage par la soude de concentration C_B permet de déterminer un volume équivalent $V_{\text{eqB}} = 10,30 \text{ mL}$. En déduire la concentration C_1 de l'espèce dosée.
- 4) Dans une *deuxième manipulation*, on suit le protocole suivant : à une prise d'essai de 10,00 mL de la solution tampon, on ajoute 10,30 mL de la solution de soude de concentration C_B . On obtient ainsi une solution S. On effectue alors le dosage de la solution S par la solution d'acide chlorhydrique à la concentration C_A .
 - a) Montrer qu'après ajout de 10,30 mL de la solution de soude, il ne reste en solution que CO_3^{2-} .
 - b) Ecrire la(les) réaction(s) de dosage se produisant en présence de HCl.
 - c) On obtient une courbe de dosage avec deux sauts de pH . Justifier.
 - d) Quelle relation obtient-on entre les volumes équivalents ?
 - e) Le premier volume équivalent est $V_{\text{eqA}} = 15,45 \text{ mL}$. Calculer C' la concentration en CO_3^{2-} dans la solution S. Quelle est le lien entre C' et la concentration totale C_T en carbonate (sous forme HCO_3^- et CO_3^{2-}) initialement présente en solution ? En déduire C_T .
 - f) Donner la relation entre la concentration existant entre la concentration totale C_T , la concentration déterminée par la première manipulation C_1 et la concentration C_2 de l'autre espèce initialement présente dans le tampon. En déduire la concentration C_2 .
 - g) Donner l'expression permettant de calculer le pH d'une solution tampon. Puis l'exprimer en fonction des concentrations C_1 et C_2 . Calculer le pH de la solution tampon.

Réponses : 2) a) $\text{pH} = 1,0$; b) $\text{pH} = 12,7$; 3) a) HCO_3^- b) $C_1 = 5,15 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
4) e) $C_T = 1,545 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; f) $C_2 = 1,03 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ g) $\text{pH} = 10,6$.



Mélanges et polyacides

**Exercice 11 : pH de mélanges

L'azote est un élément présent dans trois couples acido-basiques :

- Acide nitrique / nitrate : $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$,
- Acide nitreux / nitrite : $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$,
- Ammonium / ammoniaque : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

- 1) Etude de la solution d'acide nitrique :
 - a) Calculer le pH d'une solution de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide nitrique en utilisant la formule simplifiée adaptée.
 - b) Rappeler l'hypothèse permettant l'utilisation de cette formule. Est-elle bien vérifiée ?
- 2) Etude de solutions d'acide nitreux :
 - a) Calculer le pH d'une solution de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide nitreux en utilisant la formule simplifiée adaptée.
 - b) Rappeler les hypothèses permettant l'utilisation de cette formule. Sont-elles bien vérifiées ?
 - c) Mêmes questions pour une solution $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ce même acide.
 - d) Qu'en conclure ?
- 3) Etude de solutions de l'ion ammonium :
 - a) Calculer le pH d'une solution de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de chlorure d'ammonium NH_4Cl (considéré comme un sel infiniment soluble) en utilisant la formule simplifiée adaptée.
 - b) Les hypothèses permettant l'utilisation de cette formule sont-elles bien vérifiées ?
 - c) Mêmes questions pour une solution $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cette même espèce.
 - d) Qu'en conclure ?
- 4) Etude de mélange : on dispose de trois solutions, toutes de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. S_1 est une solution d'acide nitreux, S_2 est une solution d'acide nitrique, S_3 est une solution d'ammoniaque.
 - a) À 20 mL de S_1 , on ajoute 20 mL de S_2 . Calculer le pH du mélange obtenu en détaillant votre raisonnement et en vérifiant les hypothèses utilisées.
 - b) À 20 mL de S_3 , on ajoute 10 mL de S_2 . Calculer le pH du mélange obtenu en détaillant votre raisonnement. La vérification des hypothèses n'est pas demandée.
 - c) À 20 mL de S_3 , on ajoute 20 mL de S_2 . Calculer le pH du mélange obtenu en détaillant votre raisonnement et en vérifiant les hypothèses utilisées.

Données : à 25°C , $\text{pK}_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,4$ et $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,3$.

Réponses: 1)a) $\text{pH} = 1,0$; 2)a) $\text{pH} = 2,2$; c) $\text{pH} = 3,7$; 3)a) $\text{pH} = 5,2$; c) $\text{pH} = 6,7$;
4)a) $\text{pH} = 1,3$; b) $\text{pH} = 9,3$; c) $\text{pH} = 5,3$

Exercice 12 : Diacide et dibase

- *1) Le dioxyde de carbone CO_2 réagit sur l'eau pour donner l'acide carbonique que nous noterons pour plus de facilité H_2CO_3 . Les deux constantes d'acidité de cette espèce à 25°C sont données par $\text{pK}_{A1} = 6,3$ et $\text{pK}_{A2} = 10,3$.
 - a) Ecrire les équations-bilan correspondant aux deux constantes d'acidité et écrire l'expression littérale de chacune de ces constantes.
 - b) Comment qualifier l'acide carbonique H_2CO_3 ? l'ion carbonate CO_3^{2-} ? et l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- ?
 - c) Etablir le diagramme de prédominance des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} .
 - d) Donner l'allure de la courbe de dosage pH-métrique de 10 mL d'une solution d'acide carbonique H_2CO_3 de concentration $C_A = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par une solution de soude de concentration $C_{\text{NaOH}} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Préciser comment cette courbe peut être utilisée pour déterminer expérimentalement les valeurs de pK_{A1} et pK_{A2} .
- ***2) Les ions sulfures S^{2-} réagissent sur l'eau comme une dibase associée au diacide H_2S . On donne les pK_A suivants à 25°C : $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = \text{pK}_{A1} = 7,0$ et $\text{pK}_A(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = \text{pK}_{A2} = 13,0$. Nous allons étudier une solution d'un litre de sulfure de sodium à $C_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On ajoute de l'acide chlorhydrique HCl jusqu'à obtenir une solution de $\text{pH} = 5,8$ (on néglige les variations de volume).
 - a) En utilisant au choix un diagramme de prédominance des espèces ou l'expression des constantes, montrer que $[\text{S}^{2-}]$ peut être négligée devant les concentrations de HS^- et H_2S et préciser quelle est alors l'espèce prédominante en solution.
 - b) Calculer la concentration des espèces acido-basiques.
 - c) Calculer le nombre de moles de HCl qui ont été ajoutées pour atteindre ce pH de 5,8.
Réponses : 2)a) H_2S ; b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 6,3 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{S}] = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
 $[\text{HS}^-] = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{S}^{2-}] = 4,0 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c) $n_{\text{HCl}} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$.



Dosages pH-métriques

***Exercice 13 : Dosage et propriétés d'un acide

Une solution de 10 mL d'un acide AH (solution S₁) possède un pH de 3,00. Si on ajoute à cette solution 10 mL d'eau, le pH devient égal à 3,15 (solution S₂).

- 1) L'acide AH est-il fort ou faible ? Justifier.
- 2) Si on ajoute à la solution S₁ 5 mL de soude (NaOH) à $6 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, l'acide AH est exactement neutralisé. En déduire le coefficient de dissociation α_{S_1} de l'acide AH dans la solution S₁.
- 3) Calculer le pK_a du couple AH/A⁻.
- 4) Le coefficient de dissociation α_{S_2} de l'acide AH dans la solution S₂ est-il identique à celui de AH dans la solution S₁ ? Justifier. Dans l'hypothèse d'une réponse négative, calculer ce nouveau coefficient de dissociation.
- 5) Les approximations permettant l'emploi des formules sont-elles justifiées ?

Réponses : 1) faible 2) $\alpha_{S_1} = 3,33 \times 10^{-2}$; 3) $pK_a = 4,47$; 4) $\alpha_{S_2} = 4,72 \times 10^{-2}$.

**Exercice 14 : Dosage d'un vinaigre

Le degré d'acidité d'un vinaigre est la masse (en g) d'acide acétique contenue dans 100 g de vinaigre (la masse volumique peut être considérée comme égale à celle de l'eau $\rho = 1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

- 1) En présence de phénolphthaléine, on dose 10 mL d'un vinaigre dilué 10 fois par une solution de soude de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le point d'équivalence est obtenu après addition de 9,65 mL de soude. En déduire le degré d'acidité du vinaigre.
- 2) 10 mL de ce même vinaigre dilué sont étendus à 100 mL avec de l'eau distillée et dosés avec la même solution de soude par pH-métrie. On obtient les points suivants :

V _{NaOH} (mL)	0,0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	7,0	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	12,0
pH	2,4	2,6	2,7	3,5	4,2	4,4	4,7	4,9	5,1	5,4	6,0	7,7	10,5	11,5	11,8	12,1

Tracer la courbe du dosage ; commenter et expliquer l'allure de la courbe.

Quel est le degré réel du vinaigre ? En quoi la méthode colorimétrique est-elle insuffisante ?

Réponses : 1) $5,79^\circ$; 2) $d = 4,59^\circ$

***Exercice 15 : Dosage d'un acide aminé

On prélève 15,0 mL d'une solution du diacide "glycinium" ⁺H₃N-CH₂-CO₂H (acide aminé, glycine, protoné) de concentration C₀ = $1,04 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 1) Quelle est la valeur du coefficient de dissociation au point initial ? En déduire la valeur du pH initial.
- 2) On ajoute à cette solution 6,5 mL d'hydroxyde de sodium de concentration C_{NaOH} égale à $1,20 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Donner le bilan des espèces présentes et calculer le pH en utilisant les formules approchées (sans justifier les approximations).
- 3) On ajoute 6,5 mL supplémentaires de la solution de soude. Donner le bilan des espèces présentes et calculer le pH en utilisant les formules approchées (sans justifier les approximations).
- 4) On réalise un troisième ajout de 6,5 mL. Donner le bilan des espèces présentes et calculer le pH en utilisant les formules approchées (sans justifier les approximations).
- 5) Même question pour un quatrième ajout de 6,5 mL.
- 6) Donner l'allure de la courbe de dosage.

Données : à 25 °C, pK_a(-CO₂H/-COO⁻) = 2,0 et pK_a(-NH₃⁺/-NH₂) = 9,0.

Réponses : 1) $\alpha = 26,5\%$ et $pH = 1,56$; 2) $pH = 2,0$; 3) $pH = 5,5$; 4) $pH = 9,0$; 5) $pH = 10,8$



pH et précipitation

**Exercice 16 : pH d'une solution d'hydroxyde

- 1) Calculer le pH d'une solution saturée en hydroxyde de fer(II) en supposant que c'est la dissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui impose le pH. Vérifier qu'il est effectivement possible de négliger l'autoprotolyse de l'eau.
- 2) Refaire le même calcul dans le cas de l'hydroxyde de fer (III). Montrer qu'il n'est plus possible de négliger l'autoprotolyse de l'eau. En déduire le pH de cette solution et la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans l'eau pure.

Données : à 298 K, $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 14,0$ et $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 37,0$

Réponses : 1) $\text{pH} = 9,4$; 2) $\text{pH} = 7,0$; $s = 1 \times 10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

***Exercice 17 : Précipitation et domaines de prédominance

Le phosphore est un élément vital pour les plantes présent dans de nombreux engrais.

- 1) Ecrire l'équilibre de dissolution du phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dans l'eau. Définir la constante de solubilité K_s et la solubilité s de ce dernier. Donner l'expression littérale permettant de relier ces deux grandeurs. Calculer la solubilité s (on ne tiendra pas compte, pour cette réponse, des propriétés acido-basiques de l'ion PO_4^{3-}).
- 2) Ecrire l'équilibre de dissolution de l'hydrogénophosphate de calcium $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ dans l'eau. Définir la constante de solubilité K_s' et la solubilité s' de ce dernier. Donner l'expression littérale permettant de relier ces deux grandeurs. Calculer la solubilité s' (on ne tiendra pas compte, pour cette réponse, des propriétés acido-basiques de l'ion HPO_4^{2-}).
- 3) Un sol se comporte comme une solution tamponnée de $\text{pH} = 8,4$ possédant une concentration en ions Ca^{2+} constante de $C_{\text{Ca}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En utilisant les domaines de prédominance, préciser dans quel état de protonation se trouvent majoritairement les ions phosphates PO_4^{3-} à ce pH. Calculer la concentration maximale en solution de l'espèce phosphatée majoritaire (on considérera que seul le sel du phosphate majoritairement en solution peut précipiter).

Données : à 25°C, $\text{p}K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 26,0$; $\text{p}K_s(\text{Ca}(\text{HPO}_4)) = 7,0$.

Valeurs de $\text{p}K_a$ des trois couples de l'acide phosphorique : 2,1 ; 7,2 ; 12,7.

Réponses : 1) $s = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 2) $s' = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 3) $[\text{HPO}_4^{2-}] = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$