

On se référera si nécessaire aux valeurs de pK_a données en cours.

Exercices d'application : prédominance et distribution, prévision de réactions, acides et bases faibles FONDAMENTAL, acide faible et base forte FONDAMENTAL

Culture en sciences physiques : amphotère, diagramme de distribution

Corrigés en TD : prévision de réactions, acides et bases faibles, amphotère, acide base/base faible

Exercice 1 : Diagrammes de prédominance

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide dont les trois pK_a valent respectivement 2,2 ; 7,2 et 12,3.

- Définir et tracer les domaines de prédominance de chacune des quatre formes de cet acide.
- Une solution de NaH_2PO_4 à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a un pH de 4,7.
 - Quelle est l'espèce majoritaire ? Justifier qu'elle est largement majoritaire et en déduire une valeur approchée de la concentration de chaque espèce. Classer les espèces selon leur importance relative.
 - Calculer exactement les concentrations de chaque espèceⁱ. Vérifier la cohérence avec le résultat précédent.

Exercice 2 : Prévision de réactions

On considère les couples :

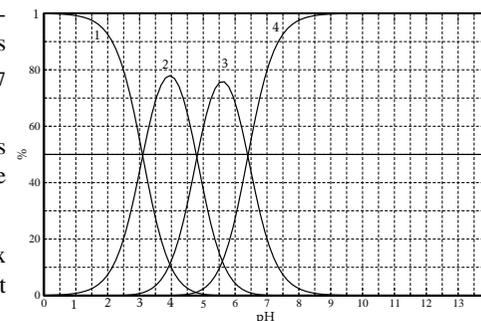
| | |
|---------------------------|---------------|
| HNO_2/NO_2^- | $pK_a = 3,30$ |
| $C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$ | $pK_a = 4,50$ |
| NH_4^+/NH_3 | $pK_a = 9,20$ |
| CH_3COOH/CH_3COO^- | $pK_a = 4,75$ |

- Tracer un diagramme de prédominance de ces huit espèces.
- Écrire les équations des réactions :
 - de l'acide acétique CH_3COOH avec l'aniline $C_6H_5NH_2$,
 - de l'acide nitreux HNO_2 avec l'ammoniaque NH_3 ,
 - de l'aniline avec l'ion ammonium.
- Déterminer les constantes d'équilibre de ces réactions.

ⁱ Utiliser les relations du type $pH = pK_a + \log([B]/[A])$ et la conservation de la quantité de matière de P par exemple

Exercice 3 : Diagramme de distribution de l'acide citrique

On donne sur la figure ci-contre le diagramme de distribution représentant les proportions des différentes formes acidobasiques de l'acide citrique $C_6H_8O_7$ (noté H_3A par la suite) en fonction du pH.



- Quels sont les différents couples acidobasiques associés à l'acide citrique ? Identifier chacune des courbes.
- En déduire les constantes pK_{a_i} relatives aux trois couples. Déterminer également ce que doit être le pH à l'intersection des courbes 1 et 3.
- On prépare un volume $V = 250,0 \text{ mL}$ de solution en dissolvant $1,05 \text{ g}$ d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$.
 - Calculer la concentration c de la solutionⁱⁱ.
 - Déterminer, à partir de c et du diagramme de distribution la composition du mélange à $pH = 4,5$.
- Déterminer les équations $\% = f(pH)$ des différentes formes de $C_6H_8O_7$ représentées sur la courbe.

Exercice 4 : pH de solutions d'acides et bases faibles

- Déterminer le pH :
 - d'une solution d'acide chloroacétique à $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - d'une solution d'acide éthanoïque à $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Montrer, en adaptant le raisonnement du cours sur les acides faibles que le pH d'une solution de base faible de concentration c_B est :
 - donné par $pH = (pK_a + pK_e + \log c_B)/2$ si cette valeur est suffisamment supérieure à pK_a ,
 - donné par $pH = pK_e + \log c_B$ si cette valeur est suffisamment inférieure à pK_a .
- En déduire le pH :
 - d'une solution d'ammoniaque à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 - d'une solution de méthylamine à $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

ⁱⁱ Au besoin, chercher les masses molaires dans la classification périodique.

Exercice 5 : pH d'un mélange acide faible base forte

On introduit dans un litre de solution, $1 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide éthanóique et $5 \cdot 10^{-3}$ mol de soude, sans variation de volume.

Déterminer la composition du mélange à l'équilibre ainsi que le pH. On appliquera la méthode de la réaction prépondérante.

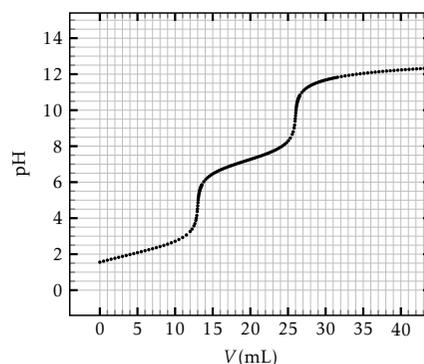
Exercice 6 : pH d'un amphotère

On prépare une solution d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 de concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹ (ie on introduit c mol d'ions HCO_3^- par litre de solution). L'ion hydrogénocarbonate est un amphotère, caractérisé par $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ et $\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

- Déterminer la réaction qui se produit entre l'acide le plus fort et la base la plus forte. Déterminer l'expression et la valeur de sa constante.
- Déterminer son avancement à l'équilibre et en déduire la composition du système ainsi que le pH. Vérifier qu'on a $\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + (\text{p}K_{a2}))/2$.

Exercice 7 : Dosages de polyacides

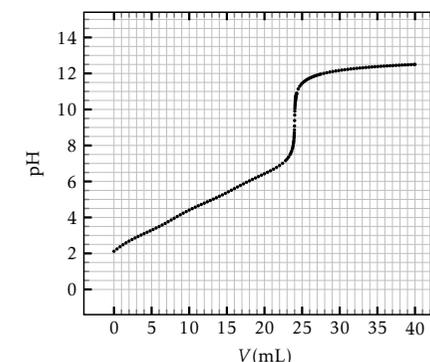
- On donne ci-contre la courbe de dosage de 10 mL d'acide phosphorique (un polyacide) par une solution de soude de concentration $c_B = 1,00 \cdot 10^{-1}$ mol·L⁻¹. Le volume de soude versé est noté V .



- Déterminer les deux volumes équivalents, notés V_{eq1} et V_{eq2} , ainsi que les réactions de dosage pour $V \in [0; V_{eq1}]$ et $V \in [V_{eq1}; V_{eq2}]$. Comparer V_{eq1} et V_{eq2} et commenter.
- En déduire la valeur de la concentration de la solution d'acide phosphorique.
- Déterminer la valeur du $\text{p}K_a$ correspondant à la deuxième acidité, notée $\text{p}K_{a2}$. Que peut-on dire de celui correspondant à la première acidité ?
- Décrire les solutions équivalentes pour $V = V_{eq1}$ et $V = V_{eq2}$. Vérifier que la valeur du pH à $V = V_{eq1}$ est compatible avec la valeur de $\text{p}K_{a2}$ si $\text{p}K_{a1} = 2,12$.
- L'acide phosphorique est en fait un triacide dont le troisième $\text{p}K_a$ est $\text{p}K_{a3} = 12,67$. Justifier qu'on n'observe pas de troisième équivalence et vérifier que la valeur du pH à $V = V_{eq2}$ est compatible avec les valeurs de $\text{p}K_{a2}$ et $\text{p}K_{a3}$.

- On donne ci-contre la courbe de dosage de 10 mL d'acide citrique (un triacide) par la même solution de soude. Ses $\text{p}K_a$ successifs sont $\text{p}K_{a1} = 3,13$; $\text{p}K_{a2} = 4,76$; $\text{p}K_{a3} = 6,40$.

- Justifier l'allure de la courbe de dosage, en particulier le fait qu'on n'observe qu'une seule équivalence, dont on note V_{eq} le volume.
- Déterminer la réaction de dosage pour $V \in [0; V_{eq}]$ et en déduire la concentration de la solution d'acide.

**Exercice 8 : pH d'un mélange acide faible/base faible**

On prépare un volume $V = 200,0$ mL de solution en dissolvant une quantité de matière $n_1 = 2,00 \cdot 10^{-2}$ mol de chlorure d'anilinium $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ ($\text{p}K_{a1} = 4,50$) et $n_2 = 3,00 \cdot 10^{-2}$ mol de borate de sodium Na^+BO_2^- ($\text{p}K_{a2} = 9,20$).

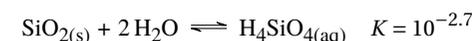
- Tracer un diagramme de prédominance des formes acides et basiques des deux couples $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq})$ et $\text{BO}_2\text{H}/\text{BO}_2(\text{aq})$.
- Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange des réactifs. Calculer sa constante K° .
- Déterminer la composition finale du système. En déduire une valeur approchée du pH de la solution.

Exercice 9 : Chromates et dichromates

- Montrer que les ions chromate CrO_4^{2-} et dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ constituent un couple acide/base. On précisera l'acide et la base.
- Déterminer la valeur de son $\text{p}K_a$.
- Écrire l'équation de la réaction entre les ions dichromate et les ions hydroxyde OH^- et calculer la constante d'équilibre associée.
Données : $\text{p}K_a(\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 5,9$; les ions dichromate réagissent avec l'eau selon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HCrO}_4^-$, de constante $K = 10^{-1.6}$.

Exercice 10 : Silice

La réaction de dissolution de la silice SiO_2 solide est :



La forme dissoute $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ est un diacide dont les constantes d'acidité successives sont $K_{a1} = 10^{-9.5}$ et $K_{a2} = 10^{-12.6}$.

1. Le pH des eaux naturelles est compris entre 7 et 8. Quelle y est la forme prédominante de la silice dissoute ?
2. Écrire l'équation bilan de la dissolution de la silice dans une eau dont le pH est compris entre 10 et 12. Calculer la constante de réaction.
3. Mêmes questions pour un pH compris entre 13 et 14.

Correction de l'exercice 1

1. Le diagramme est représenté à la figure ci-contre.



Diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide phosphorique.

(a) On a $\text{pH} \geq \text{p}K_{a1} + 2$ donc $[\text{H}_2\text{A}^-]/[\text{H}_3\text{A}] \geq 100$. De la même manière, $\text{pH} \leq \text{p}K_{a2} - 2$ donc $[\text{H}_2\text{A}^-]/[\text{HA}^{2-}] \geq 100$. H_2A^- est donc largement majoritaire et on peut supposer $[\text{H}_2\text{A}^-] \approx c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en déduit $[\text{H}_3\text{A}] = [\text{H}_2\text{A}^-]h/K_{a1} = 1,586 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HA}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}^-]K_{a2}/h = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{A}^{3-}] = [\text{H}_2\text{A}^-]K_{a2}K_{a3}/h^2 = 3,97 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(b) Il s'agit d'utiliser la relation $\text{pH} = \text{p}K_a + \log([B]/[A])$ pour chacun des couples et le fait que la somme des concentrations doit être égale à $c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On peut alors écrire :

$$[\text{H}_3\text{A}] + [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{HA}^{2-}] + [\text{A}^{3-}] = c \quad (1)$$

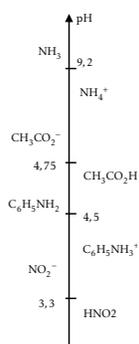
$$\text{soit } [\text{H}_2\text{A}^-] \left(1 + h/K_{a1} + K_{a2}/h + K_{a2}K_{a3}/h^2 \right) = c, \quad (2)$$

avec $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$. On obtient alors : $[\text{H}_2\text{A}^-] = 4,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis $[\text{H}_3\text{A}] = h[\text{H}_2\text{A}^-]/K_{a1} = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HA}^{2-}] = K_{a2}[\text{H}_2\text{A}^-]/h = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{A}^{3-}] = K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{A}^-]/h^2 = 3,94 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, qui ne sera pas mesurable. On retrouve bien les résultats à environ 1% près.

Correction de l'exercice 2

1. Le diagramme est donné sur la figure ci-contre.

2. (a) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, de constante $K = 10^{4,5-4,75} = 0,56$,
 (b) $\text{HNO}_2_{(\text{aq})} + \text{NH}_3_{(\text{aq})} = \text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+$, de constante $K = 10^{9,2-3,3} = 7,9 \cdot 10^5$,
 (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+ = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3_{(\text{aq})}$, de constante $10^{4,5-9,2} = 2,0 \cdot 10^{-5}$.



Correction de l'exercice 3

1. La courbe 1 correspond à $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = \text{H}_3\text{A}$, la courbe 2 à H_2A^- , la courbe 3 à HA^{2-} et la courbe 4 à A^{3-} . On le montre en considérant les diagrammes de prédominance.

2. On a $\text{pH} = \text{p}K_{a1}$ quand $[\text{H}_3\text{A}] = [\text{H}_2\text{A}^-]$, soit $\text{p}K_{a1} \approx 3,1$. De la même manière, on obtient : $\text{p}K_{a2} \approx 4,8$ et $\text{p}K_{a3} \approx 6,4$. On a par ailleurs $K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{A}]}h^2$. Quand les courbes 1 et 3 se croisent, $[\text{H}_3\text{A}] = [\text{HA}^{2-}]$ d'où $\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2 = 3,95$, en accord avec la figure.

3. (a) On a la concentration $c = n/V$, avec n le nombre de moles : $n = m/(M(\text{C}) + 10M(\text{H}) + 8M(\text{O})) = 1,05/(6 \times 12 + 10 + 8 \times 16) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, soit $c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(b) On détermine graphiquement les pourcentages de chacune des espèces. À $\text{pH} = 4,5$, on a $\%_{\text{H}_3\text{A}} \approx 2$, $\%_{\text{H}_2\text{A}^-} \approx 61$, $\%_{\text{HA}^{2-}} \approx 36$ et $\%_{\text{A}^{3-}} \approx 1$, d'où l'on déduit les concentrations : $[\text{H}_3\text{A}] \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{A}^-] \approx 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HA}^{2-}] \approx 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{A}^{3-}] \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. On utilise la conservation de la matière pour le groupement A et les expressions du quotient de réaction à l'équilibre :

$$[\text{H}_3\text{A}_{(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{A}^-_{(\text{aq})}] + [\text{HA}^{2-}_{(\text{aq})}] + [\text{A}^{3-}_{(\text{aq})}] = c \quad \begin{cases} K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-_{(\text{aq})}]h}{[\text{H}_3\text{A}_{(\text{aq})}]} \\ K_{a2} = \frac{[\text{HA}^{2-}_{(\text{aq})}]h}{[\text{H}_2\text{A}^-_{(\text{aq})}]} = \frac{[\text{HA}^{2-}_{(\text{aq})}]h^2}{[\text{H}_3\text{A}_{(\text{aq})}]K_{a1}} \\ K_{a3} = \frac{[\text{A}^{3-}_{(\text{aq})}]h}{[\text{HA}^{2-}_{(\text{aq})}]K_{a2}} \end{cases}$$

pour exprimer, par exemple la proportion en $\text{H}_3\text{A}_{(\text{aq})}$ en fonction du pH selon :

$$[\text{H}_3\text{A}_{(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{A}^-_{(\text{aq})}] + [\text{HA}^{2-}_{(\text{aq})}] + [\text{A}^{3-}_{(\text{aq})}] = c$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{A}_{(\text{aq})}]}{c} \left(1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{h^3} \right) = 1 \rightarrow \%_{\text{H}_3\text{A}_{(\text{aq})}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{h^3}}$$

On obtient de la même manière :

$$\%_{\text{H}_2\text{A}^-_{(\text{aq})}} = \frac{1}{\frac{h}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{h} + \frac{K_{a2}K_{a3}}{h^2}} \quad \%_{\text{HA}^{2-}_{(\text{aq})}} = \frac{1}{\frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{h}{K_{a2}} + 1 + \frac{K_{a3}}{h}}$$

$$\%_{\text{A}^{3-}_{(\text{aq})}} = \frac{1}{\frac{h^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} + \frac{h^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{h}{K_{a3}} + 1}$$

Correction de l'exercice 4

On utilise les formules vues en cours pour le pH d'un acide faible.

1. • $\text{pH} = -\log c_A = 5$,
 • $\text{pH} = (\text{p}K_a - \log c_A)/2 = 2,88$.

2. Le problème est formellement similaire à celui de l'acide faible. Le taux de dissociation de la base faible A^- est donné par les mêmes formules en remplaçant la constante d'acidité K_a par la constante de basicité $K_b = K_e/K_a$. En utilisant la relation $[OH^-][H_3O^+] = K_e c^{o2}$, on obtient celles de la question.

3. • $pH = (pK_a + pK_e + \log c_B)/2 = 10,6$,
 • $pH = pK_e + \log c_B = 9$.

Correction de l'exercice 5

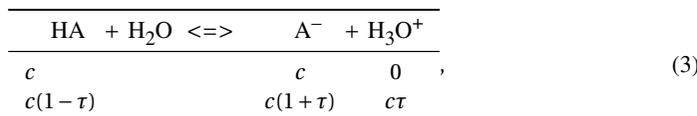
Notons HA l'acide éthanóique (CH_3CO_2H) et A^- sa base conjuguée ($CH_3CO_2^-$).

- L'acide le plus fort, CH_3CO_2H , réagit avec la base la plus forte, OH^- selon :



Cette réaction est totale et on obtient donc un mélange formé dans lequel il n'y a plus d'ions OH^- et dans lequel $[HA]=[A^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est celle entre l'acide faible et l'eau car la réaction de la base faible avec l'eau a pour constante $K_b = K_e/K_a \ll K_a$ puisque $K_a \gg 1 \cdot 10^{-7}$.



avec $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration à l'issue de la réaction totale.

On peut calculer l'avancement τ en formulant l'hypothèse que les concentrations d'acide et de base faibles vont peut évoluer. Initialement les concentrations de l'acide et de la base conjugués sont égales, ce qui, à l'équilibre chimique, impose $pH = pK_a$. Or les ions H_3O^+ sont ceux produits par la réaction 3. Pour avoir $pH = pK_a$, celle-ci doit en produire $10^{-4.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, qui est négligeable devant les $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de HA et A^- . On peut donc supposer τ négligeable devant 1 soit $[HA] \approx [A^-] \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On calcule alors : $h = K_a c c^o / c = K_a$ (bien négligeable devant c) soit $pH = pK_a$.

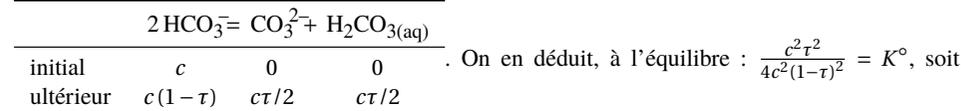
Correction de l'exercice 6

1. Le milieu réactionnel ne contient initialement que de l'eau et l'amphotère HCO_3^- . Les réactions susceptibles de se produire sont :

- $2 HCO_3^- = CO_3^{2-} + H_2CO_{3(aq)}$, de constante $K^o = K_{a2}/K_{a1} = 10^{-3.9}$,
- $HCO_3^- + H_2O = CO_3^{2-} + H_3O^+$, de constante $K_{a2} = 10^{-1.3}$,
- $HCO_3^- + H_2O = H_2CO_3 + OH^-$, de constante $K_{b1} = K_e/K_{a1} = 10^{-7.6}$,
- $2 H_2O = H_3O^+ + OH^-$, de constante $K_e = 1 \cdot 10^{-14}$.

Aucune n'est totale et la réaction prépondérante sera celle entre la base la plus forte du milieu, HCO_3^- , et l'acide le plus fort, encore HCO_3^- .

2. On peut établir le bilan d'avancement correspondant :



$\frac{\tau}{1-\tau} = 2\sqrt{K^o}$, et donc $\tau = \frac{2\sqrt{K^o}}{1+2\sqrt{K^o}} = 2,19e-2$. On pourrait également ici faire l'approximation $\tau \ll 1$ pour obtenir $\tau \approx 2\sqrt{K_a} = 2,24 \cdot 10^{-2}$.

Pour calculer le pH, on peut utiliser les relations $pH = pK_a + \log \frac{\text{base}}{\text{acide}}$ mais il est plus élégant de constater que les deux équilibres devant être réalisés, on a :

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-]h}{[H_2CO_3]} \quad K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}]h}{[HCO_3^-]} \quad \text{soit} \quad K_{a1}K_{a2} = h^2 \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} = h^2$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = 8,3.$$

puisque les concentrations en H_2CO_3 et CO_3^{2-} sont égales si on ne prend en compte que la réaction de HCO_3^- sur lui-même. On vérifie qu'il est légitime de négliger l'avancement des trois autres réactions puisque elles sont responsables de la formation de OH^- et H_3O^+ dont les concentrations respectives (10^{pH-pK_e} et 10^{-pH}) sont négligeables devant les concentrations en CO_3^{2-} et $H_2CO_{3(aq)}$ précédemment déterminées.

Correction de l'exercice 7

1. (a) On lit $V_{eq1} = 13 \text{ mL}$ et $V_{eq2} = 26 \text{ mL}$ doubles l'un de l'autre. En notant A_1, A_2, A_3 , etc les différentes formes acidobasiques de l'acide, on assiste à

- $A_1 + OH^- \longrightarrow A_2 + H_2O$ pour $V \in [0; V_{eq1}]$,
- $A_2 + OH^- \longrightarrow A_3 + H_2O$ pour $V \in [V_{eq1}; V_{eq2}]$.

(b) On en déduit $c_B V_{eq1} = c_A V_A$, soit $c_A = 1,30 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(c) À $V = 19,5 \text{ mL}$, on a versé depuis la première équivalence la moitié de la quantité nécessaire pour transformer tous les A_2 en A_3 . Ces deux espèces sont en quantité égales et on a donc $pH = pK_{a2}$, soit $pK_{a2} = 7,2$. On est à la deuxième demi-équivalence. On n'observe pas de point d'inflexion à la première demi-équivalence ($V = 6,5 \text{ mL}$), ce qui indique que la première acidité est pratiquement forte. On n'a donc pas $pH = pK_{a1}$ pour $V = V_{eq1}/2$.

(d) Pour $V = V_{eq1}$ on a, à l'issue de la réaction de dosage totale, une solution de l'amphotère A_2 . Le résultat classique (cf TD sur les équilibres acidobasiques) assure qu'on aura $pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$, en accord avec la valeur $pH = 4,7$ mesurée.

Pour $V = V_{eq2}$ on a de même une solution de A_3 qui sera une base faible ou un amphotère selon que l'acide est un diacide ou un triacide.

(e) Les formes de l'acide phosphorique sont $A_1 = \text{H}_3\text{PO}_4$, $A_2 = \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $A_3 = \text{HPO}_4^{2-}$ et $A_4 = \text{PO}_4^{3-}$. On pourrait envisager la réaction $\text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ mais sa constante $K_{a3}/K_e = 10^{1.33}$ est trop faible pour que la réaction soit totale. À $V = V_{eq2}$, on a un amphotère et la formule $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3})$ donne $\text{pH} = 9,9$, en accord avec les données.

2. (a) Les $\text{p}K_a$ étant proches, les domaines de prédominances des formes H_3A , H_2A^- et HA^{2-} ne sont pas suffisamment disjoints pour qu'on puisse observer des sauts de pH tranchés. On n'observe que celui correspondant à la formation de A^{3-} .
- (b) Pour $V \in [0; 24\text{mL}]$, on dose donc les trois acidités de l'acide citrique. On peut donc écrire l'équation globale du dosage $\text{H}_3\text{A} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{A}^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$ de volume équivalent $V_{eq} = 24\text{mL}$. On a donc $c_A V_A = (c_B V_B)/3$, soit $c_A = 8,0 \cdot 10^{-2}\text{mL}$.

Correction de l'exercice 8

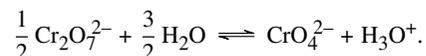
1. La réaction qui se produit est : $\text{BO}_2^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{HBO}_{2(\text{aq})} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_{2(\text{aq})}$. Sa constante vaut $K^o = 10^{9,2-4,5} \approx 5 \cdot 10^4$.
2. Supposons que la réaction est totale et que les réactions avec l'eau produisant des H_3O^+ ou des OH^- sont peu avancées. Le réactif en défaut est l'ion anilinium et le tableau d'avancement s'écrit :

| | | | | |
|-----------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------------------|--|
| BO_2^- | $+ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ | \rightleftharpoons | $\text{HBO}_{2(\text{aq})}$ | $+ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_{2(\text{aq})}$ |
| $1,50e-1$ | $1,00e-1$ | | 0 | 0 |
| $5,0e-2$ | ≈ 0 | | $1,00e-1$ | $1,00e-1$ |

3. On en déduit le pH à l'aide de la relation : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{BO}_2^-]/[\text{BO}_2\text{H}])$, soit $\text{pH} = 9,2 - \log(2) \approx 8,9$. Pour cette valeur on vérifie qu'on a $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_a} \gg 1$: l'hypothèse de réaction totale est bien vérifiée. De plus, on a $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e} \ll [\text{HBO}_2]$: il était bien légitime de négliger l'avancement des réactions avec l'eau.

Correction de l'exercice 9

1. On équilibre les oxygène et les hydrogène pour former l'équation bilan :



L'acide du couple est donc $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

2. On peut écrire cette réaction comme la somme des deux réactions :
- $$\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- \quad \sqrt{K}$$
- $$\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a$$
-
- $$\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K'_a = K_a \sqrt{K}$$
- On calcule $\text{p}K'_a = -\log(K'_a) = 5,7$.

3. On écrit de nouveau cette réaction comme la somme de deux réactions :
- $$\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K'_a$$
- $$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} \quad K_e^{-1}$$
-
- $$\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \quad K'_a/K_e = 10^{8,3}$$

Correction de l'exercice 10

1. Le diagramme de prédominance des formes acidobasiques assure que la forme prédominante pour un pH voisin de 7 est la forme la plus acide : $\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}$.
2. Si le pH de l'eau est maintenu entre 10 et 12, $\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}$ est nécessairement négligeable devant H_3SiO_4^- . L'équation de dissolution fait donc intervenir l'acidité de H_4SiO_4 . Comme la solution aqueuse est basique, la base la plus forte avec laquelle cet acide agit est OH^- . On observe donc :
- $$\text{SiO}_{2(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})} \quad K$$
- $$\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{a1}$$
- $$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} \quad K_e^{-1}$$
-
- $$\text{SiO}_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- \quad K' = K K_{a1} / K_e = 10^{1,8}$$
3. De la même manière, la forme prédominante pour $\text{pH} \geq 13$ sera $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, formé selon la réaction $\text{SiO}_{2(\text{s})} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ de constante $K'' = K K_{a1} K_{a2} / K_e^2 = 10^{3,2}$.