

**PHYSIQUE
CHIMIE**

BCPST 1

**EXERCICES
INCONTOURNABLES**

Tout le catalogue sur
www.dunod.com



ÉDITEUR DE SAVOIRS

I. CÔTE | L. LEBRUN | N. SARD | M. DÉCOMBE VASSET

PHYSIQUE CHIMIE

BCPST 1

EXERCICES
INCONTOURNABLES

4^e édition

DUNOD

l'intégrale

Conception graphique de la couverture : Hokus Pokus Créations

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2018

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-077932-1

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Sommaire

Semestre 1

Sous-partie 1 : Thermodynamique chimique :
un système tend à évoluer vers l'équilibre

1 Description d'un système chimique en réaction	9
2 Réactions acido-basiques	15
3 Réactions d'oxydoréduction	27
4 Application à la chimie analytique	35

Sous-partie 2 : Signaux physiques, bilans et transports

5 Signaux physiques	63
6 Bilan macroscopique - Transport	75
7 Circuit dans l'ARQP	85
8 Régime transitoire du premier ordre	103

Sous-partie 3 : Structure de la matière

9 Noyau atomique	129
10 Structure électronique	137
11 Liaison covalente - Délocalisation et aromaticité	151
12 Interactions de faible énergie	165

Sous-partie 4 : Optique géométrique

13 Lois de Descartes	175
14 Lentilles minces	191

Sous-partie 5 : Introduction à la chimie organique

15 Stéréochimie	205
16 Solvant et acido-basicité en chimie organique	223
17 Oxydoréduction en chimie organique	235

Sous-partie 6 : Thermodynamique physique

18 États de la matière	249
19 Éléments de statique des fluides	259
20 Changements d'état du corps pur	271

Semestre 2

Sous-partie 7 : Thermodynamique physique en système fermé

21 Équilibre et transformations	287
22 Premier principe	297
23 Second principe	305
24 Machines thermiques	313

Sous-partie 8 : Cinétique chimique

25 Vitesse de réaction	327
26 Mécanismes réactionnels	355

Sous-partie 9 : Mécanique

27 Cinématique et dynamique	373
28 Énergie d'un point matériel	389

Sous-partie 10 : Chimie organique réactionnelle

29 Addition électrophile sur les doubles liaisons C=C	415
30 Substitution nucléophile	423
31 Élimination	439
32 Addition nucléophile sur les doubles liaisons C=O	447
33 Synthèse organique	453
34 Calculs d'incertitudes	469

Avant-propos

Cet ouvrage a pour but d'aider les étudiants à s'appropriier les différentes notions du programme de physique-chimie de BCPST1 et à développer des automatismes qui leur permettront d'appréhender avec sérénité aussi bien les années de prépa que les concours.

L'organisation des chapitres est la même que la partie II (Formation disciplinaire) du programme officiel.

Au sein de chaque chapitre, un tableau récapitulatif précisant des capacités à acquérir et des exercices de différents niveaux de difficulté (repérés par des étoiles) permettent à l'étudiant de vérifier que les principales capacités sont maîtrisées. Ces exercices viennent compléter le travail effectué en classe.

Travailler un exercice n'est pas une tâche aussi simple qu'elle n'y paraît. La première étape est de lire l'énoncé dans son intégralité, d'en noter les termes qui paraissent importants et d'y repérer les données. Ensuite, la recherche de solution prend de 5 à 20 minutes, voire davantage. Il est déconseillé de regarder le corrigé dès la première difficulté rencontrée. Il est préférable de revenir à un autre moment sur la question qui a posé problème. Le corrigé n'est utile qu'après une réflexion approfondie. C'est un travail de longue haleine mais qui est toujours payant.

On considère qu'un chapitre doit être acquis avant d'aborder le chapitre suivant.

Pour bien utiliser cet ouvrage :



: Signale l'étape de la rédaction finale.



: Met en avant un piège ou une erreur à éviter.

Point méthode : Indique un point important.

Point mathématique : Précise des résolutions de type mathématique qu'il est inutile de détailler dans la partie « rédaction ».

Rappel : Pour se remémorer des notions vues en cours.

Pour aller plus loin : Indique un raisonnement qui n'apparaît pas dans le programme officiel mais qui n'est pourtant pas exclu.

Remarque : Pour donner des précisions supplémentaires.

Bon travail!

Les Auteurs

« Ce que d'autres ont réussi, on peut toujours le réussir. » Antoine de Saint-Exupéry

Semestre 1

Sous-partie 1
Thermodynamique chimique :
un système tend à évoluer vers l'équilibre

Description d'un système chimique en réaction

Capacités à acquérir	Exercices
Écrire un tableau d'avancement.	Tous
Prévoir le sens d'évolution d'un système.	
Déterminer la composition à l'état final.	
Établir une hypothèse sur l'état final d'une réaction connaissant l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre et les valeurs des concentrations initiales.	

Notations utilisées au cours de ce chapitre :

E.I. signifie état initial, E.F., état final et E.Eq., état d'équilibre.

R.P. signifie réaction prépondérante et R.T. réaction de titrage.

Les concentrations notées avec un indice e correspondent aux concentrations à l'équilibre.

$h = [\text{H}_3\text{O}^+]_e$ et $\omega = [\text{HO}^-]_e$.

Remarques :

- Les cas étudiés concerneront des réactions en solution dont le volume sera constant. Nous pouvons alors dresser les tableaux d'avancement directement à l'aide des concentrations des solutés.
- Afin d'alléger les notations, la concentration standard C° pourra être omise dans l'écriture des constantes d'équilibre, qui seront ainsi exprimées à partir des concentrations à l'équilibre, exprimées en mol.L^{-1} .

Exercice 1.1 : Évolution et équilibre

En solution aqueuse, on s'intéresse à la réaction d'équation-bilan :



La constante d'équilibre est égale à $K^\circ = 10^{-1,6}$.

Déterminer le sens d'évolution puis la composition dans l'état final pour les situations initiales suivantes :

1. On mélange de l'acide éthanoïque et du fluorure de potassium, tous deux de concentration égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
2. On mélange à l'état initial de l'acide éthanoïque, de l'éthanoate de sodium, du fluorure de potassium et de l'acide fluorhydrique, tous à la concentration égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Point méthode : Pour prévoir le sens d'évolution d'un système, on calcule le quotient réactionnel à l'état initial Q_{r_i} et on compare sa valeur à celle de K° .

Si $Q_{r_i} < K^\circ$, il y a évolution dans le sens direct.

Si $Q_{r_i} > K^\circ$, il y a évolution dans le sens indirect ou inverse.

Si $Q_{r_i} = K^\circ$, il n'y a pas d'évolution, on est à l'état d'équilibre.

Pour déterminer la composition finale, on fait un tableau d'avancement et on utilise la constante d'équilibre.



Le quotient de réaction à l'état initial s'exprime à l'aide des activités dans l'état initial :

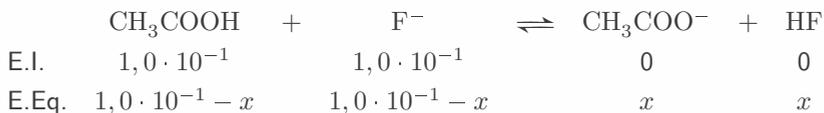
$$Q_{r_i} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{HF}_i}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}_i} a_{\text{F}^-}_i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i [\text{HF}]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i [\text{F}^-]_i}$$

1. Comme il n'y a que des réactifs introduits initialement, l'évolution de la réaction se fait dans le sens direct.

Remarque : On peut calculer $Q_{r_i} = \frac{0 \times 0}{0,10 \times 0,10} = 0 < K^\circ$. La réaction évolue bien dans le sens direct.



Pour trouver la composition finale, on fait un tableau d'avancement. On appelle x l'avancement volumique de cette réaction. La constante d'équilibre valant $10^{-1,6}$, on peut supposer que la réaction est partiellement avancée :



Exprimons la constante d'équilibre : $K^\circ = \frac{x^2}{(1,0 \cdot 10^{-1} - x)^2}$

$$\sqrt{K^\circ} = \frac{x}{1,0 \cdot 10^{-1} - x}$$

On arrive à $x = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times \sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

La composition dans l'état d'équilibre final est donc :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_e = [\text{F}^-]_e = 8,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e = [\text{HF}]_e = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2. Calculons le quotient de réaction dans l'état initial :

$$Q_{r_i} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 1,0 \cdot 10^{-1}}{1,0 \cdot 10^{-1} \times 1,0 \cdot 10^{-1}} = 1 > K^\circ \text{ donc la réaction évolue dans le sens inverse.}$$

Pour déterminer la composition finale, on peut proposer le tableau suivant :

	CH_3COOH	+	F^-	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	+	HF
E.I.	0,10		0,10		0,10		0,10
E.Eq.	$0,10 + x$		$0,10 + x$		$0,10 - x$		$0,10 - x$

Exprimons la constante d'équilibre : $K^\circ = \frac{(1,0 \cdot 10^{-1} - x)^2}{(1,0 \cdot 10^{-1} + x)^2}$

$$\sqrt{K^\circ} = \frac{(1,0 \cdot 10^{-1} - x)}{(1,0 \cdot 10^{-1} + x)}$$

On arrive à $x = 1,0 \cdot 10^{-1} \times \frac{1 - \sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}} = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

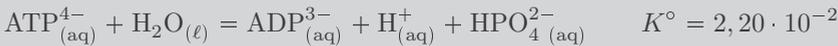
La composition dans l'état d'équilibre final est donc :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_e = [\text{F}^-]_e = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e = [\text{HF}]_e = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 1.2 : Évolution et équilibre (Agro-Véto 2013)

On considère la réaction d'hydrolyse de l'ATP⁴⁻ en ADP³⁻ à 298 K.



On étudie cette réaction dans un milieu tamponné à pH = 7,0. Les concentrations molaires initiales des réactants sont : $[\text{ADP}^{3-}] = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{ATP}^{4-}] = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. En l'absence de toute considération biologique, quelle évolution spontanée peut-on observer ?
2. Calculer les concentrations molaires volumiques à l'équilibre de chacune des espèces participant à la réaction. Que peut-on en conclure ? Cette situation était-elle prévisible en ne tenant compte que de la valeur de K° ? Commenter brièvement.



1. Pour cette réaction d'hydrolyse le quotient de réaction à l'état initial s'exprime :

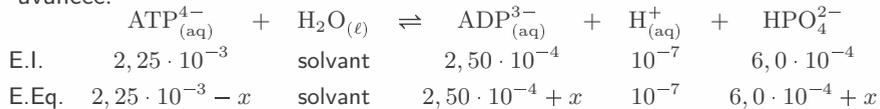
$$Q_{r_i} = \frac{a_{\text{ADP}^{3-}} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HPO}_4^{2-}}}{a_{\text{ATP}^{4-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{ADP}^{3-}] [\text{H}^+] [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{ATP}^{4-}] (C^\circ)^2}$$

Remarque : L'eau est ici le solvant donc $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, et par convention $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
Le milieu est tamponné à pH = 7 donc $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.



À l'état initial : $Q_r = \frac{2,50 \cdot 10^{-4} \times 10^{-7} \times 0,60 \cdot 10^{-3}}{2,25 \cdot 10^{-3} \times 1} = 6,7 \cdot 10^{-12} < K^\circ$
donc la réaction évolue dans le sens direct.

2. On appelle x l'avancement volumique de cette réaction. La constante d'équilibre valant $2,20 \cdot 10^{-2}$, on peut supposer que la réaction est partiellement avancée.



Ici le milieu est tamponné donc $[\text{H}^+] = \text{cste}$.



$$K^\circ = \frac{[\text{ADP}^{3-}]_e [\text{H}^+]_e [\text{HPO}_4^{3-}]_e}{[\text{ATP}^{4-}]_e (C^\circ)^2}$$

$$K^\circ = \frac{(2,50 \cdot 10^{-4} + x) \times 10^{-7} \times (6,0 \cdot 10^{-4} + x)}{2,25 \cdot 10^{-3} - x} = 2,2 \cdot 10^{-2}$$

On trouve une équation du second degré, que l'on résout.

On trouve $x = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction est donc totale. Il ne reste plus de ATP^{4-} .

Cette situation n'était pas prévisible en ne tenant compte que de la valeur de K° . En effet, comme $K^\circ < 1$, on pourrait penser que l'équilibre est en faveur des réactifs, ce qui n'est pas le cas.

Conclusion importante : Quand on veut prédire si une réaction est très en faveur des produits ou non, s'intéresser uniquement à la valeur de la constante d'équilibre peut s'avérer insuffisant.

Exercice 1.3 : L'équilibre d'estérification-hydrolyse (CAPES)

L'acétate d'éthyle est un liquide utilisé comme solvant pour les vernis à ongles et certaines colles, en raison de sa faible nocivité et de sa volatilité importante. Il est aussi utilisé dans l'industrie agroalimentaire dans certains arômes fruités. La synthèse de l'acétate d'éthyle est facilement réalisable au laboratoire. Pour cela, on s'intéresse à la réaction suivante s'effectuant en solution, dans un solvant organique comme le toluène ou le diméthylformamide (DMF) :



1. Donner le nom, en nomenclature officielle, de l'ester formé.

2. Donner l'expression de la constante thermodynamique K° de la réaction. On donne $K^\circ = 4,0$ à 298 K.
3. Un mélange contient initialement $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide éthanóique et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'éthanol. Déterminer la composition du système à l'équilibre. Calculer le rendement de la réaction.
4. On réalise maintenant une solution contenant de l'acide éthanóique à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et de l'éthanol à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la composition du système à l'équilibre. Quel est l'intérêt de travailler avec un excès d'un des réactifs ?



1. L'ester formé est l'éthanoate d'éthyle (couramment appelé acétate d'éthyle).
2. La constante d'équilibre thermodynamique s'écrit :

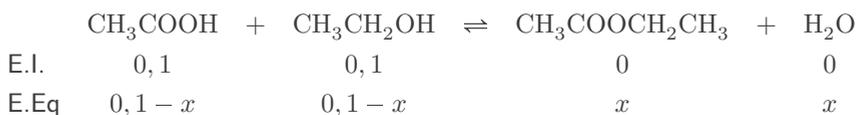
$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_e [\text{H}_2\text{O}]_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_e}$$



Ici, l'eau n'est pas le solvant : son activité est égale à sa concentration divisée par la concentration standard, et la concentration en eau apparaît dans l'expression de la constante d'équilibre.



3. Dressons le tableau d'avancement de la réaction, avec les concentrations et en appelant x l'avancement volumique. Puisque la constante d'équilibre vaut 4,0, on n'émet pas d'hypothèse sur l'état d'équilibre final.



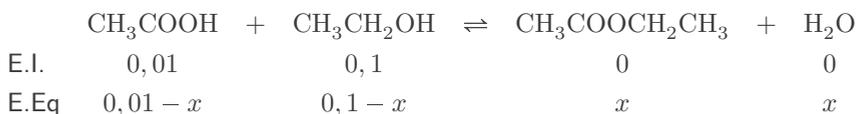
$$K^\circ = \frac{x^2}{(0,1-x)^2} \text{ d'où } \sqrt{K^\circ} = \frac{x}{0,1-x} \text{ puis } x = \frac{0,1\sqrt{K^\circ}}{1+\sqrt{K^\circ}} = 0,067 \text{ mol.L}^{-1}.$$

La composition du système à l'équilibre est ainsi :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_e &= [\text{H}_2\text{O}]_e = 0,067 \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}]_e &= [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_e = 0,033 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Le rendement est défini par le rapport de la quantité de matière obtenue (ici l'avancement final) à la quantité de matière maximale possible (ici l'avancement maximal) : $r = \frac{0,067}{0,1} = 0,67 = 67\%$.

4. Le tableau d'avancement s'écrit maintenant :



$$K^\circ = \frac{x^2}{(0,1-x)(0,01-x)}$$

Semestre 1 ♦ Thermodynamique chimique : un système tend à évoluer vers l'équilibre

d'où l'équation du second degré $(K^\circ - 1)x^2 - 0,11K^\circ x + 0,001K^\circ = 0$ qui conduit à $x = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Remarque : L'avancement maximal est de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$: la seule racine acceptable de l'équation du second degré est celle inférieure à cette valeur.



La composition du système à l'équilibre est ici :

$$[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_e = [\text{H}_2\text{O}]_e = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$
$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_e = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_e = 0,090 \text{ mol.L}^{-1}$$

Le rendement vaut maintenant $r = \frac{0,0097}{0,01} = 0,97 = 97\%$: l'excès d'éthanol a permis d'augmenter le rendement.

Réactions acido-basiques

Capacités à acquérir	Exercices
Transformation quantitative ou limitée : proposer une hypothèse.	2.1 à 2.5
Comparer la force des acides et des bases.	2.4
Identifier la réaction prépondérante à partir de la composition initiale.	2.2 à 2.4
Écrire un tableau d'avancement.	2.1 à 2.5
Calculer le pH d'une solution dans le cas d'une unique réaction prépondérante.	
Transformation limitée : poser les hypothèses adaptées dans le but d'établir la composition d'une solution à l'équilibre.	2.2 à 2.5
Déterminer la composition à l'état final.	2.1, 2.4 et 2.5
Établir l'expression du pH en fonction de la concentration initiale.	2.2 à 2.5
Lire et exploiter un diagramme de distribution.	2.5
Définir une solution tampon.	2.6

Notations utilisées au cours de ce chapitre :

On reprend les notations et remarques du chapitre précédent.

Exercice 2.1 : pH du sang (Centrale) *

Tous les calculs seront effectués à 37 °C, température du corps humain.

Données : Produit ionique de l'eau : $K_e = 2,40 \cdot 10^{-14}$

Constantes d'acidité : $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 4,30 \cdot 10^{-7}$

$K_a(\text{acide lactique/ion lactate}) = 1,26 \cdot 10^{-4}$

L'activité métabolique et l'ingestion d'aliments peuvent introduire des espèces acido-basiques dans le sang. Or, la survie des cellules nécessite que le pH varie

très peu autour d'une valeur optimale. Ainsi, le sang constitue un milieu tamponné : son pH varie très peu par addition d'un acide ou d'une base ou par dilution. Le pH reste compris dans l'intervalle [7,36 ; 7,44] en temps normal.

1. Écrire la réaction acido-basique permettant de définir la constante d'acidité du couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et écrire l'expression de la constante d'acidité en fonction des concentrations adéquates.

2. Écrire la réaction acido-basique permettant de définir la constante de basicité du couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et écrire l'expression de la constante de basicité en fonction des concentrations adéquates.

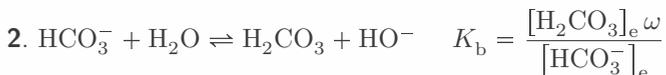
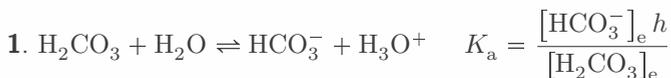
3. Donner la relation entre les constantes d'acidité et de basicité et le produit ionique de l'eau.

4. Dans le sang, seuls H_2CO_3 et HCO_3^- sont présents avec une concentration totale $C_t = 0,0280 \text{ mol.L}^{-1}$. Sachant que le pH du sang vaut 7,40, calculer les concentrations en H_2CO_3 et HCO_3^- avec trois chiffres significatifs.

5. Après avoir rappelé la définition du coefficient de dissociation d'un acide, donner sa valeur pour H_2CO_3 dans le sang.

6. Lors d'un effort physique important, il se forme de l'acide lactique $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$, noté HB. L'acide lactique passe dans le sang où il réagit avec HCO_3^- . Justifier que la réaction entre l'acide lactique et HCO_3^- peut être considérée totale. Dans cette hypothèse, calculer la nouvelle valeur du pH du sang lors d'un apport de $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide lactique. Cette valeur est-elle compatible avec la vie ?

7. En réalité, la respiration permet de maintenir constante la concentration en H_2CO_3 en éliminant l'excès de H_2CO_3 sous forme de dioxyde de carbone. Dans ces conditions, quelle est la nouvelle valeur du pH après un apport de $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide lactique ?



$$3. K_e = K_a K_b = h\omega$$

Remarque : Les trois premières questions sont des questions de cours qu'il convient de maîtriser parfaitement.



4. On utilise la concentration totale $[\text{H}_2\text{CO}_3]_e + [\text{HCO}_3^-]_e = C_t$ et l'expression de la constante d'acidité qui permet d'écrire :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_e}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_e} = \frac{K_a}{h} \text{ d'où } [\text{HCO}_3^-]_e = [\text{H}_2\text{CO}_3]_e \frac{K_a}{h}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_e \left(1 + \frac{K_a}{h} \right) = C_t$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_e = \frac{C_t}{1 + \frac{K_a}{h}} = \frac{0,0280}{1 + \frac{4,30 \cdot 10^{-7}}{10^{-7,40}}} = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-]_e = [\text{H}_2\text{CO}_3]_e \frac{K_a}{h} = \frac{C_t}{1 + \frac{K_a}{h}} \times \frac{K_a}{h} = \frac{C_t}{1 + \frac{K_a}{h}}$$

$$[\text{HCO}_3^-]_e = \frac{0,0280}{1 + \frac{4,30 \cdot 10^{-7}}{10^{-7,40}}} = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



Dans cette question, il ne fallait pas raisonner en faisant un bilan sur la réaction $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ car lorsque l'on a un mélange acide/base conjugués, c'est la réaction suivante qui a lieu :



Cette dernière réaction est bien la réaction prépondérante car elle a la constante d'équilibre la plus grande ($K = 1$ contre $K_{a_1} = 4,30 \cdot 10^{-7}$ pour la réaction de H_2CO_3 sur l'eau).



5. Le coefficient de dissociation α d'un acide correspond au rapport de la quantité d'acide dissociée sur la quantité d'acide initiale.

Rappel : Le coefficient de dissociation d'un acide est le degré d'avancement de la réaction de cet acide avec l'eau.



$$\text{Ici, } \alpha = \frac{[\text{HCO}_3^-]_e}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_e + [\text{HCO}_3^-]_e} = \frac{\frac{K_a}{h}}{1 + \frac{K_a}{h}} = \frac{4,30 \cdot 10^{-7}}{1 + \frac{4,30 \cdot 10^{-7}}{10^{-7,40}}} = 0,92$$

6. Calculons les $\text{p}K_a$ associés aux couples étudiés.

$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = -\log(4,30 \cdot 10^{-7}) = 6,37$$

$$\text{p}K_a(\text{acide lactique/ion lactate}) = -\log(1,26 \cdot 10^{-4}) = 3,90$$

La réaction qui a lieu entre l'acide lactique et HCO_3^- est la suivante :

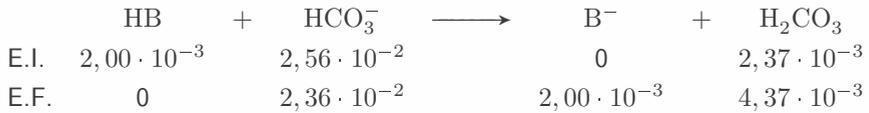


Calculons sa constante d'équilibre :

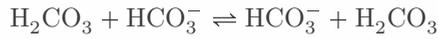
$$K^\circ = \frac{K_a(\text{acide lactique/ions lactate})}{K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-)} = \frac{1,26 \cdot 10^{-4}}{4,30 \cdot 10^{-7}} = 293$$

Cette réaction est en faveur des produits. On peut de plus la considérer totale car initialement, il n'y a que des réactifs de concentrations assez faibles, ce qui favorise l'équilibre dans le sens des produits.

Faisons un tableau d'avancement en supposant la réaction totale, le réactif limitant est donc entièrement consommé :



Nous avons une solution équivalente composée de H_2CO_3 , HCO_3^- et B^- .
La nouvelle R.P. est la réaction entre l'acide le plus fort (H_2CO_3) et la base la plus forte (associée au plus grand pK_a : HCO_3^-) :



La constante d'équilibre de cette réaction valant 1 (équilibre invariant ou indifférent), les concentrations de H_2CO_3 et HCO_3^- obtenues dans le tableau d'avancement précédent sont des concentrations à l'équilibre.

Pour trouver le pH, on fait appel à $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-)$:

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-]_e h}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_e} \text{ donc } h = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_e}{[\text{HCO}_3^-]_e} K_a \text{ donc } \text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_e}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_e}$$

$$\text{pH} = -\log(4,30 \cdot 10^{-7}) + \log\left(\frac{2,36 \cdot 10^{-2}}{4,37 \cdot 10^{-3}}\right) = 7,10$$

Cette valeur n'est pas compatible avec la vie.

Remarque : L'acide lactique est un des produits de la respiration cellulaire lorsque l'apport en dioxygène est inférieur à la consommation de sucres.



7. On reprend le calcul précédent mais avec $[\text{H}_2\text{CO}_3]_e = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ au lieu de $4,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$:

$$\text{pH} = -\log(4,30 \cdot 10^{-7}) + \log\left(\frac{2,36 \cdot 10^{-2}}{2,37 \cdot 10^{-3}}\right) = 7,36$$

Grâce au pouvoir tampon du sang, le pH obtenu suite à un effort est compatible avec la vie.

Exercice 2.2 : Calcul du pH d'un acide

Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque HCOOH (appelé également acide formique) :

1. de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
2. de concentration $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

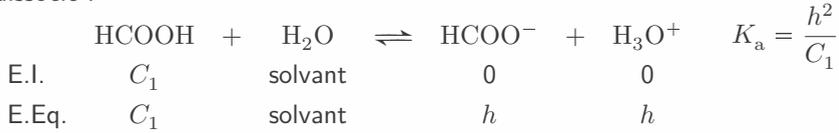
Donnée : $pK_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$



1. On néglige l'autoprotolyse de l'eau. La réaction prépondérante qui a lieu est celle entre HCOOH (acide le plus fort en solution) et H_2O (base la plus forte en solution) selon l'équation : R.P. : $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. La constante associée à cet équilibre est $K_a = 10^{-3,8}$.

Faisons un tableau d'avancement en faisant l'hypothèse que l'acide est peu

dissocié :



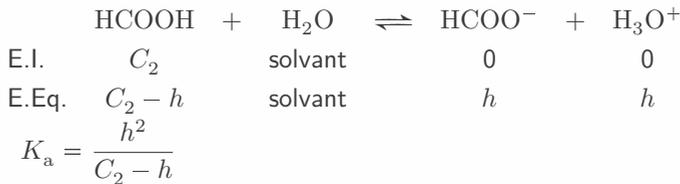
ce qui conduit à : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}C_1) = 2,4$.

Vérifications des hypothèses :

$\text{pH} < \text{p}K_a - 1 = 2,8$: l'acide est peu dissocié ;

$\text{pH} < 6,5$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

2. On néglige l'autoprotolyse de l'eau. On constate ici que la concentration en acide est du même ordre de grandeur que sa constante d'acidité donc nous n'allons pas faire d'hypothèse. La réaction prépondérante est toujours :



Résolvons donc l'équation du second degré $h^2 + K_a h - C_2 K_a = 0$

On trouve $h = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Leftrightarrow \text{pH} = 3,5$

Vérifions l'hypothèse : $\text{pH} < 6,5$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

Exercice 2.3 : Solution d'acide faible et mélange d'acides **

L'acide éthanóïque CH_3COOH est un acide faible ($\text{p}K_{a_1} = 4,80$). Le $\text{p}K_a$ de l'acide monochloroéthanóïque ClCH_2COOH vaut $\text{p}K_{a_2} = 2,90$.

1. Calculer le pH d'une solution d'acide éthanóïque $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
2. Calculer le pH d'une solution obtenue en mélangeant 5 mL d'acide éthanóïque de concentration $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'acide monochloroéthanóïque de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.



1. R.P. : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{a_1} = 10^{-4,8}$
Hypothèse : acide peu dissocié.

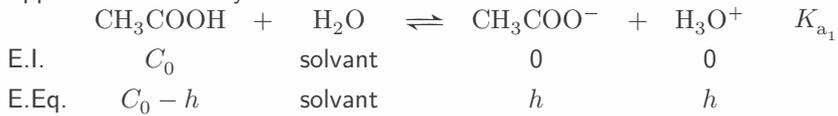
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a_1} + \text{p}C_0) = 0,5 \times (4,80 + 3) = 3,90$$

Remarque : Cette formule a été établie dans l'exercice 2.2 précédent.



Vérification : $\text{pH} \leq \text{p}K_{a_1} - 1$: faux (l'acide n'est pas peu dissocié).

Supposons l'acide moyennement dissocié et faisons un bilan sur la R.P. :



Nous avons alors $K_{a_1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e h}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e} = \frac{h^2}{C_0 - h}$.

Réolvons : $h^2 + K_{a_1} h - K_{a_1} C_0 = 0$.

Nous trouvons $h = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $\text{pH} = 3,93$.

Vérification : $\text{pH} \leq 6,5$: correcte (l'autoprotolyse de l'eau est négligeable).

2. Première étape : calculer les concentrations initiales :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = C_0 = \frac{5}{15} \times 1,00 = 3,33 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{ClCH}_2\text{COOH}]_0 = C'_0 = \frac{10}{15} \times 0,10 = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Nous avons un mélange de deux acides faibles. L'acide monochloroéthanóique impose le pH (son $\text{p}K_a$ est plus petit et il est plus dilué).

Remarque : Pour comparer la force de ces deux acides, nous pouvons calculer pour chacun le produit $K_a C$ (la force d'un acide dépend de son $\text{p}K_a$ et de sa concentration d'après la loi de dilution d'Ostwald).

Pour l'acide éthanóique : $K_{a_1} C_0 = 10^{-4,8} \times 3,33 \cdot 10^{-1} = 5,28 \cdot 10^{-6}$.

Pour l'acide monochloroéthanóique : $K_{a_2} C'_0 = 10^{-2,9} \times 6,67 \cdot 10^{-2} = 8,40 \cdot 10^{-5}$.

$K_{a_2} C'_0 > K_{a_1} C_0$: l'acide monochloroéthanóique impose le pH.



R.P. : $\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClCH}_2\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{a_2} = 10^{-2,9}$

Hypothèse : acide peu dissocié.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a_2} + \text{p}C'_0) = 0,5 \times [2,90 - \log(6,67 \cdot 10^{-2})] = 2,04$$

Vérification : $\text{pH} \leq \text{p}K_{a_2} - 1 = 1,90$: fautive (l'acide monochloroéthanóique n'est pas peu dissocié).

Par analogie avec la question 1, il nous faut résoudre l'équation du second degré : $h^2 + K_{a_2} h - K_{a_2} C'_0 = 0$.

Nous trouvons $h = 8,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $\text{pH} = 2,07$.

Vérifications :

- $\text{pH} \leq \text{p}K_{a_1} - 1 = 3,80$: correcte (l'acide éthanóique ne réagit pas : on est dans son domaine de prédominance) ;
- $\text{pH} \leq 6,5$: correcte (l'autoprotolyse de l'eau est négligeable).