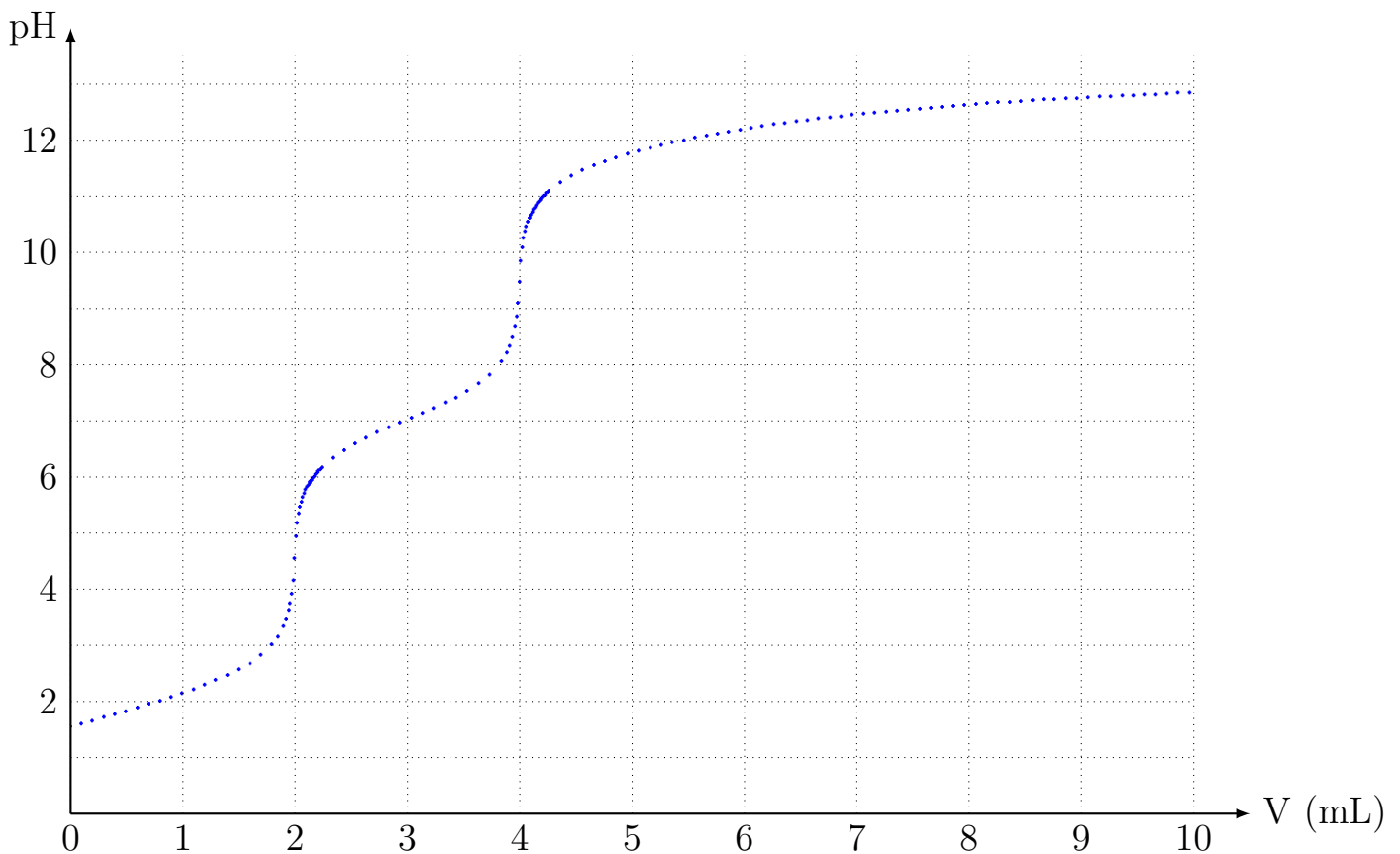


DM n° 18

Pour le vendredi 28 mars 2025
MPSI2 – 2024/2025

Exercice 1 : Dosages de polyacides

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



- Déterminer les deux volumes équivalents, notés $V_{\text{eq},1}$ et $V_{\text{eq},2}$, ainsi que les réactions de dosage pour $V \in [0; V_{\text{eq},1}]$ et $V \in [V_{\text{eq},1}; V_{\text{eq},2}]$. Comparer $V_{\text{eq},1}$ et $V_{\text{eq},2}$ 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, noté $\text{p}K_{A2}$, en repérant sur la courbe le pH à un moment astucieux.
- On donne $\text{p}K_{A1} = 2,1$. Déterminer la composition des solutions et le pH pour $V = V_{\text{eq},1}$, en fonction des $\text{p}K_A$, des différents volumes et de c . Vérifier que la valeur de pH sont compatibles avec le graphique.
- L'acide phosphorique est en fait un triacide dont le troisième $\text{p}K_A$ est $\text{p}K_A = 12,67$. Justifier qu'on n'observe pas de troisième équivalence et vérifier que la valeur du pH à $V = V_{\text{eq},2}$ est compatible avec les valeurs de $\text{p}K_{A2}$ et $\text{p}K_{A3}$.

Exercice 2 : Calculs urinaires

Les calculs urinaires sont des formations solides apparaissant dans les reins et pouvant obstruer les voies urinaires. Dans près de 75 % des cas, ils sont constitués d'oxalate de calcium. Les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ présents dans les urines sont essentiellement un produit de la dégradation de certaines espèces chimiques dans l'organisme (par exemple la vitamine C), une faible proportion vient directement des aliments riches en ions oxalate (épinards, blettes, rhubarbe, etc.).

On donne $\text{p}K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 7,90$.

1. Calculer la solubilité des ions oxalate dans l'eau pure.
2. Expliquer simplement pourquoi la consommation d'aliments riches en ions oxalate peut gêner l'assimilation du calcium des aliments par l'organisme.
3. Les urines d'un individu sain contiennent typiquement $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions oxalate et $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions calcium. Montrer que des cristaux devraient apparaître.

En fait, les urines sont toujours sursaturées en oxalate de sodium, c'est-à-dire que la précipitation qui devrait avoir lieu est bloquée pour des raisons de cinétique chimique (la réaction est trop lente).

Certains calculs urinaires sont composés d'hydrogénophosphate de calcium CaHPO_4 et non d'oxalate de calcium.

On donne les $\text{p}K_a$ de l'acide phosphorique : $\text{p}K_{A1} = 2,10$, $\text{p}K_{A2} = 7,20$ et $\text{p}K_{A3} = 12,40$, et de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $\text{p}K_{A1} = 1,23$ et $\text{p}K_{A2} = 4,19$.

4. Le pH de l'urine est compris entre 6 et 7,5.
 - (a) Donner les diagrammes de prédominance de l'acide phosphorique, puis de l'acide oxalique.
 - (b) Justifier soigneusement que lorsque $\text{pH} > 7,2$ la solubilité de CaHPO_4 croît lorsque le pH augmente.
 - (c) Justifier soigneusement que lorsque $\text{pH} < 7,2$ la solubilité de CaHPO_4 croît lorsque le pH diminue.
 - (d) Expliquer pourquoi il est possible de lutter contre les calculs urinaires d'hydrogénophosphate en provoquant l'acidification des urines.
 - (e) Expliquer pourquoi cette stratégie n'est pas applicable avec les calculs urinaires d'oxalate de calcium.