

**Exercice 1** Acide éthanoïque

Une solution d'acide éthanoïque (ou acide acétique)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  a un pH de 3,4.

1. Rappeler la définition d'un acide au sens de Brønsted. Illustrer cette définition avec le cas de l'acide benzoïque.
2. Rappeler la définition du pH d'une solution aqueuse.
3. Qu'est-ce qu'un acide faible? Montrer que c'est le cas de l'acide benzoïque.
4. Quelle est la définition du  $\text{pK}_A$  d'un couple acide/base?
5. Calculer le  $\text{pK}_A$  du couple acide/base auquel appartient l'acide éthanoïque.

**Exercice 2** Acide phosphorique 

L'acide phosphorique est utilisé dans le milieu industriel, notamment pour fabriquer des engrais chimiques. On trouve également de l'acide phosphorique dans certains produits alimentaires, en particulier dans les sodas dont il régule le pH comme pour le Coca-Cola ®. Mais il est souvent utilisé aussi en solution dans des produits utilisés en mécanique pour dérouiller les pièces métalliques. Sa présence doit être indiquée par la nomenclature « E338 » sur l'emballage du produit. L'acide phosphorique, incorporé au taux de 0,05% confère malgré tout au Coca-Cola ® ( $d \approx 1$ ) un pH de 2,5. En comparaison, le citron possède un pH de 2,3. L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide de masse molaire  $M = 98 \text{ g/mol}$  dont les 3  $\text{pK}_A$  valent respectivement 2,2, 7,2 et 12,3.

1. Associer les couples aux bons  $\text{pK}_A$  et tracer les domaines de prédominance des différentes espèces chimiques en solution.
2. Une solution de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  a une concentration de  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et son pH vaut 4,7. Calculer toutes les concentrations des espèces chimiques en solution.

On souhaite calculer même toutes les concentrations des différentes espèces chimiques mises en jeu dans les couples acide/base de l'acide phosphorique présentes dans le Coca-Cola ®.

3. Écrire 4 équations reliant  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ ,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ,  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  et  $[\text{PO}_4^{3-}]$ .
4. Montrer que le problème peut se mettre sous la forme  $AX = B$  ou  $A$  est une matrice  $4 \times 4$ .
5. À l'aide du fichier python `coca.py`, déterminer les concentrations des différentes espèces chimiques mises en jeu dans les couples acide/base de l'acide phosphorique.

**Exercice 3** Bain de bouche

Vous décidez de vous faire un bain de bouche avec du bicarbonate de soude, afin de soulager un mal de gorge. Pour cela, vous mélangez une cuillère à café de bicarbonate de soude alimentaire (soit 11 g) dans un grand verre d'eau (soit 250 mL).

1. Sachant que le bicarbonate de soude est le nom commun de l'hydrogénocarbonate de sodium, calculer la concentration molaire initiale en  $\text{NaHCO}_3$  dans votre bain de bouche.
2. Déterminer alors la composition à l'équilibre et le pH de la solution contenue dans votre verre.

Données :

Masse molaire  $M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g/mol}$

$\text{pK}_A(\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-) = \text{pK}_{A1} = 6,4$

$\text{pK}_A(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = \text{pK}_{A2} = 10,3$

**Exercice 4** EDTA

L'EDTA (Acide Éthylène Diamine Tétracétique ou Ethylene Diamine Tetraacetic Acid en anglais) est un tétraacide noté  $H_4Y$  (formules ci-contre) de constante d'acidité :  $K_{a1} = 1,02 \times 10^{-2}$   $K_{a2} = 2,14 \times 10^{-3}$   $K_{a3} = 6,92 \times 10^{-7}$   $K_{a4} = 5,50 \times 10^{-11}$

1. Déterminer les formules des espèces acido-basiques conjuguées de l'EDTA en solution aqueuse.
2. Calculer les  $pK_A$  successifs et établir le diagramme de prédominance associé.
3. L'EDTA est commercialisé sous forme du solide  $Na_2H_2Y$ . Quelle masse de solide faut-il prélever pour préparer 100 mL de solution à une concentration  $c = 2,0 \times 10^{-2}$  mol/L ? On donne  $M(Na_2H_2Y) = 336$  g/mol .
4. Le pH de la solution obtenue est égal à 4,4. Quelle espèce acido-basique de l'EDTA prédomine dans cette solution ? Est-elle ultra-majoritaire par rapport aux autres ?

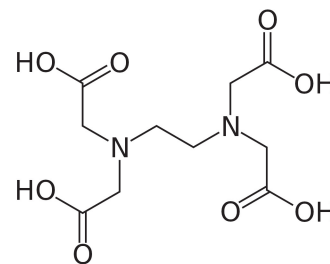


FIGURE 1 – La molécule d'edta sous sa forme non dissociée

**Exercice 5** Acide formique

L'acide formique (ou acide méthanoïque) de formule  $HCO_2H$  (noté AH) est un monoacide faible de  $pK_A$  égal à 3,8. Dans la nature, on le trouve dans les glandes de plusieurs insectes de l'ordre des hyménoptères, comme les abeilles et les fourmis, mais aussi sur les poils qui composent les feuilles de certaines plantes de la famille des urticacées (orties). Son nom trivial formique vient du mot latin formica qui signifie fourmi, car il fut isolé pour la première fois par distillation de fourmis.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.
2. Calculer le taux de dissociation  $\alpha$  de l'acide d'une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est égale à  $c_0 = 1,0 \times 10^{-1}$  mol/L.
3. Quelle est la valeur du pH de la solution ?

**Exercice 6** Détermination de l'état final d'un système

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit  $1,0 \times 10^{-2}$  mol de  $NH_3$  ( $pK_{A1} = 9,2$ ) et  $3,0 \times 10^{-2}$  mol de  $HCO_2H$  ( $pK_{A2} = 3,8$ ).

Donner la composition finale du système ainsi que le pH.

**Exercice 7** Solution d'acide malonique

L'acide malonique ou acide propanedioïque de formule  $HO_2C-CH_2CO_2H$  est un diacide :

$$pK_{A1} = 2,85 \text{ et } pK_{A2} = 5,8.$$

Déterminer la composition (en %) d'une solution où  $[H_3O^+] = 2,5 \times 10^{-3}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ .

**Exercice 8** Diagramme de distribution de l'acide sulfureux 

On souhaite tracer le diagramme de distribution des espèces acido-basiques de l'acide sulfureux  $H_2SO_3$ .

Données :

- $pK_A(H_2SO_3/HSO_3^-) = 1,8$
- $pK_A(HSO_3^-/SO_3^{2-}) = 7,2$

1. Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'acide sulfureux.
2. Exprimer le pourcentage des espèces acido-basiques  $H_2SO_3$ ,  $HSO_3^-$  et  $SO_3^{2-}$  dans la solution en fonction des différentes constantes d'acidité et de  $h = [H_3O^+]$ .

Le pourcentage de l'espèce  $H_2SO_3$  en solution est défini par :

$$\%(H_2SO_3) = 100 \times \frac{[H_2SO_3]}{c_t}$$

avec  $c_t = [H_2SO_3] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]$



- À l'aide d'un script python, tracer l'allure du diagramme de distribution des espèces acido-basiques de l'acide sulfureux
- Proposer un algorithme permettant de retrouver les  $pK_A$  des couples acido-basiques mis en jeu.

**Exercice 9** Détermination du  $pK_A$  d'un indicateur coloré.

- Énoncer la loi de Beer-Lambert, en précisant la signification des différents termes. Quelles sont les conditions de validité de cette loi ?
- À partir du spectre d'absorption de la forme acide  $HIn$  du bleu de bromothymol, on détermine la longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption :  $\lambda_1 = 430$  nm. Quelle est la teinte d'une solution contenant uniquement  $HIn$  ?
- On détermine de même la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la forme basique  $In^-$  :  $\lambda_2 = 620$  nm. Quelle est la teinte d'une solution contenant uniquement  $In^-$  ?

On mesure l'absorbance à la même longueur d'onde  $\lambda$  pour trois solutions contenant du BBT à une même concentration totale  $C$  :

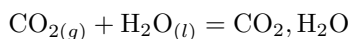
- en milieu fortement acide on détermine :  $A_1 = 0,196$
  - en milieu fortement basique on détermine :  $A_2 = 0,076$
  - pour une solution (S) de  $pH = 7,10$  :  $A_S = 0,140$ .
4. Montrer que le rapport des concentrations en forme acide et basique dans la solution (S) peut s'écrire :

$$\frac{[In^-]_S}{[HIn]_S} = \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2}$$

5. En déduire la valeur du  $pK_A$  du couple  $HIn/In^-$ .

**Exercice 10** Propriétés acido-basiques du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone gazeux peut se dissoudre dans l'eau suivant l'équation de réaction suivante :

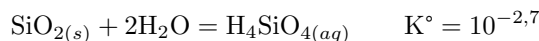


Le dioxyde de carbone aqueux peut donner lieu à la formation dans l'eau d'ions hydrogénocarbonate.

- Écrire l'équation de cette réaction.
- Exprimer la condition d'équilibre chimique entre le dioxyde de carbone aqueux et les ions hydrogénocarbonate à l'aide de la constante d'équilibre correspondante.
- À  $25^\circ C$ , cette constante d'équilibre est voisine de  $10^{-6}$ . On a dissous  $1,0 \times 10^{-2}$  mol de dioxyde de carbone dans 1 L d'eau distillée. Quel est le pH approximatif de cette solution ?

**Exercice 11** Propriétés acido-basiques de la silice.

La silice pure  $SiO_{2(s)}$  se dissout dans l'eau selon l'équilibre suivant :



La forme dissoute de la silice  $H_4SiO_{4(aq)}$  est associée aux constantes successives d'acidité :

$$K_{A,1} = 10^{-9,5} \text{ et } K_{A,2} = 10^{-12,6}.$$

- Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques de la silice dissoute.
- Sachant que le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 7 et 8, quelle est la forme prédominante en solution de la silice ?
- Pour une eau dont le pH est compris entre 10,5 et 11,5, écrire l'équation bilan de dissolution de la silice en milieu basique. Calculer la constante  $K'_1$  de cet équilibre en fonction de  $K^\circ$ ,  $K_{A,1}$  et  $K_e$ .
- Pour une eau dont le pH est compris entre 13 et 14, écrire l'équation bilan de dissolution de la silice (en milieu basique). Calculer la constante  $K'_2$  de cet équilibre en fonction de  $K^\circ$ ,  $K_{A,2}$  et  $K_e$ .

**Exercice 12**    **Titration d'une amine**

On cherche à déterminer la formule brute d'une amine  $C_nH_{2n+1}NH_2$ . Pour cela on dissout une masse  $m = 0,146$  g d'amine dans 100 mL d'eau et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c_1 = 2,5 \times 10^{-1}$  mol/L. La courbe de titrage est représentée ci-dessous.

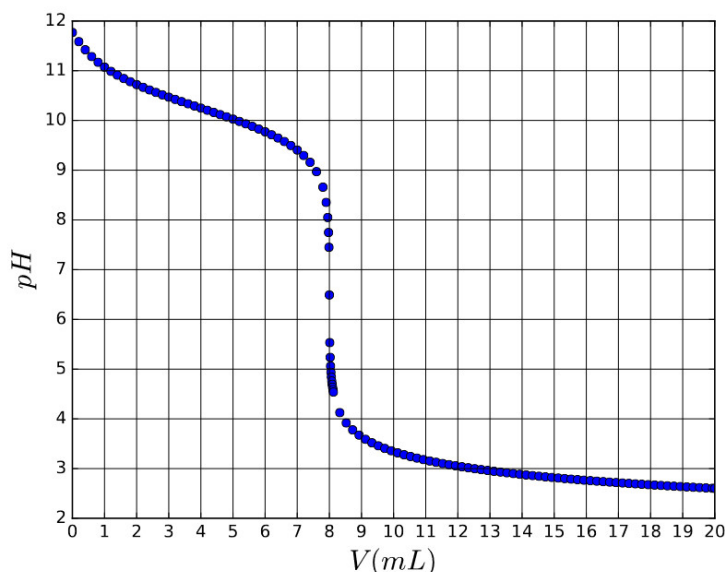


FIGURE 2 – pH de la solution en fonction du volume de solution titrante versé

1. Proposer l'équation de la réaction de titrage. Quelles propriétés doit vérifier cette réaction ?
2. Déterminer la quantité de matière de l'amine et en déduire sa formule brute.
3. Évaluer, sous certaines hypothèses, le  $pK_A$  de l'amine.
4. Montrer alors que la réaction de titrage est bien quantitative.

Masses molaires atomiques :  $M(H) = 1,0$  g/mol ;  $M(C) = 12,0$  g/mol ;  $M(N) = 14,0$  g/mol.

**Exercice 13**    **Crampes et acide lactique**

De manière simplifiée, les crampes résultent d'une accumulation importante d'acide lactique  $CH_3CHOCOOH$  dans le sang.

Le pH du sang est principalement imposé, sur un temps court, par le couple  $H_2CO_3/HCO_3^-$  (où  $H_2CO_3$  est le dioxyde de carbone dissout dans le sang aussi noté  $CO_2$ ,  $H_2O$  ou  $CO_{2(aq)}$ ). Au repos, les concentrations en  $CO_{2(aq)}$  et en ions hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$  sont respectivement de 2,2 mmol/L et 22 mmol/L.

Données :

- $H_2CO_3/HCO_3^-$  :  $K_{a,1} = 4,0 \times 10^{-7}$
- $HCO_3^-/CO_3^{2-}$  :  $K_{a,2} = 5,0 \times 10^{-11}$
- $CH_3CHOCOOH/CH_3CHOCOO^-$  :  $K_{a,3} = 1,4 \times 10^{-4}$
- Les réactions acido-basiques sont des réactions rapides.
- La quantité d'ions hydrogénocarbonate dans le sang est régulée par la respiration et les reins sur une échelle de temps long.

1. Expliquer l'origine des espèces carbonées présentes dans le sang.
2. Calculer le pH du sang d'une personne au repos.
3. Que dire de la concentration en ions carbonate  $CO_3^{2-}$  à ce pH ?

Au cours d'un effort intense, il se forme de l'acide lactique au niveau des muscles.

4. Expliquer quantitativement pourquoi c'est l'ion hydrogénocarbonate qui élimine essentiellement l'acide lactique en le transformant en sa base conjuguée.

À la suite d'un effort violent, la concentration en acide lactique passe à 3 mmol/L.

5. Comment varie qualitativement le pH ?
6. Calculer le pH sanguin immédiatement après l'effort.
7. Montrer qu'en titrant par une base forte un prélèvement sanguin préalablement acidifié par un ajout d'un excès d'acide fort, on peut déterminer la concentration totale en acide lactique et en sa base conjuguée. Représenter qualitativement la courbe de titrage pH-métrique.

### Exercice 14 Titrage de l'acide citrique dans la limonade

La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera ici désigné sous la forme  $H_3A$ . Afin de doser l'acide citrique de la limonade, on met en œuvre le mode opératoire suivant :

"À l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors 50,0 mL de limonade et les verser dans un erlenmeyer. Effectuer le titrage par la soude décimolaire".

1. Pourquoi est-il nécessaire de dégazer la limonade avant de réaliser le titrage de l'acide citrique par la soude ?

La courbe de simulation du titrage de 50,0 mL d'acide citrique par la soude décimolaire est représentée ci-après. Les diagrammes de distribution des différentes espèces ( $H_3A$ ,  $H_2A^-$ ,  $HA^{2-}$  et  $A^{3-}$ ) y sont également représentés.

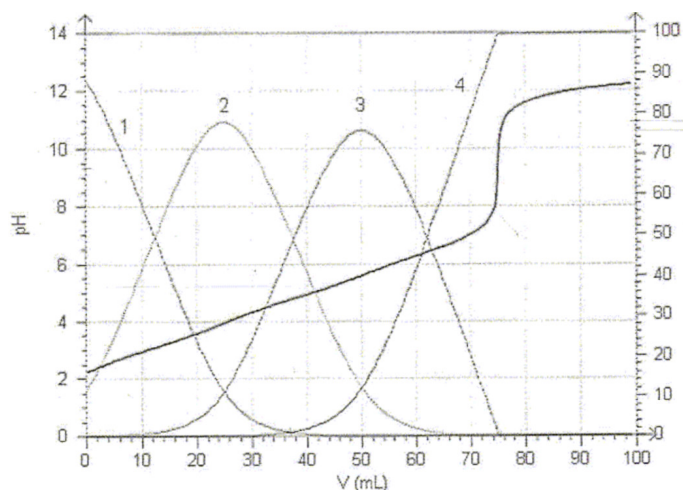


FIGURE 3 – Simulation du titrage de la solution d'acide citrique

2. Identifier les courbes 1 à 4.
3. Déterminer graphiquement les  $pK_A$  des différents couples acido-basiques de l'acide citrique. Justifier la réponse.
4. Donner la (les) réaction(s) de dosage.
5. Justifier l'observation d'un seul saut de pH.
6. Déterminer la valeur du volume équivalent en explicitant la méthode utilisée.
7. En déduire la concentration en acide citrique  $H_3A$  dans la limonade.

On donne les zones de virage et les couleurs des formes acides et basiques de quelques indicateurs colorés acido-basiques :

indicateur	zone de virage	teinte acide	teinte basique
hélianthine	3,2 - 4,4	rouge	jaune
bleu de bromothymol	6 - 7,6	jaune	bleu
paranitrophénol	5,4 - 6,6	incolore	jaune
phénolphthaléine	8,2 - 10	incolore	rose

8. Quel est, dans la liste d'indicateurs colorés ci-dessus, celui qui convient pour le dosage précédent ? Justifier la réponse.

**Exercice 15** Titration d'un mélange d'acide méthanoïque et de chlorure d'ammonium

On réalise le titrage d'un volume  $V_a = 10,0 \text{ mL}$  d'un mélange d'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$  ( $\text{pK}_{A1} = 3,8$ ; concentration  $C_1$ ) et de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pK}_{A2} = 9,2$ ; concentration  $C_2$ ) par de la soude (concentration  $C_b = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

On donne ci-dessous les courbes du titrage suivi par pH-métrie et par conductimétrie (conductivité corrigée de la dilution) :

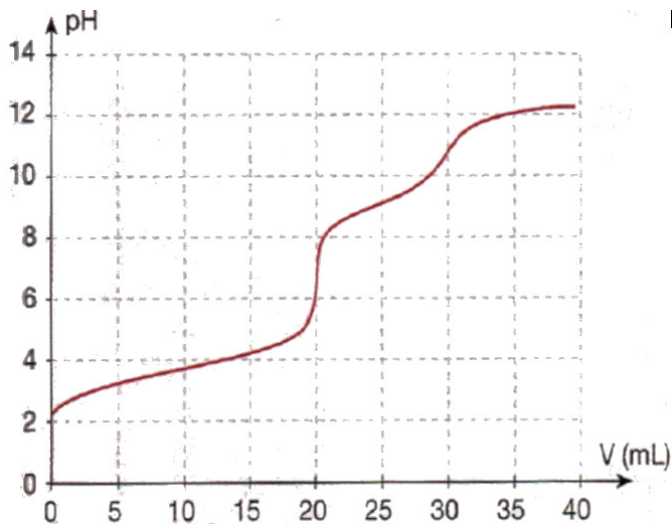


FIGURE 4 – Suivi pHmétrique du titrage

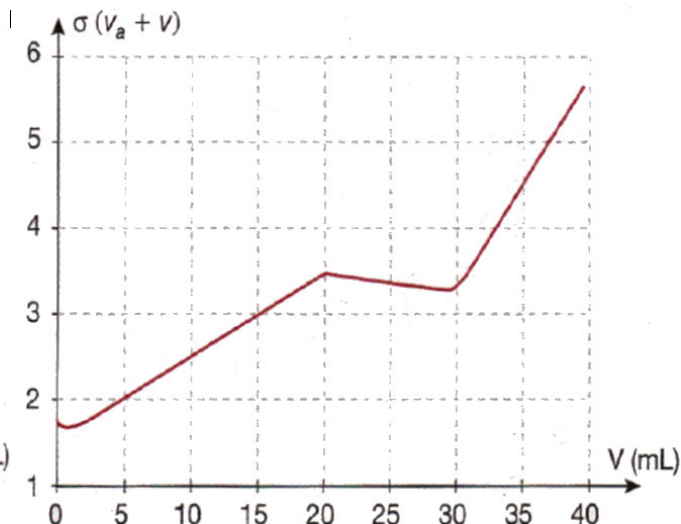


FIGURE 5 – Suivi conductimétrique du titrage

1. Commenter et interpréter l'allure des courbes de suivi pH-métrique et de conductimétrique.
2. En déduire les concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .
3. Retrouver graphiquement les valeurs de  $\text{pK}_{A1}$  et  $\text{pK}_{A2}$ .