

**Exercice 1** Acide éthanóïque

Une solution d'acide éthanóïque (ou acide acétique) CH_3COOH , 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 pK_A d'un couple acide/base?
5. Calculer le pK_A du couple acide/base auquel appartient l'acide éthanóïque.

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 H_3PO_4 est un triacide de masse molaire $M = 98 \text{ g/mol}$ dont les 3 pK_A valent respectivement 2,2, 7,2 et 12,3.

1. Associer les couples aux bons pK_A et tracer les domaines de prédominance des différentes espèces chimiques en solution.
2. Une solution de NaH_2PO_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 4×4 .
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 Détermination de l'état final d'un système

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

Donner la composition finale du système ainsi que le pH.

Exercice 4 Solution d'acide malonique

L'acide malonique ou acide propanedioïque de formule $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ est un diacide :

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

Déterminer la composition (en %) d'une solution où $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

**Exercice 5** 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 :

- $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1,8$
- $\text{pK}_A(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$

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 $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

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

$$\%(\text{H}_2\text{SO}_3) = 100 \times \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{c_t}$$

avec $c_t = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$

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

Exercice 6 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 α 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 7 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 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 $M(\text{NaHCO}_3) = 84$ 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 8 EDTA

L'EDTA (Acide Éthylène Diamine Tétraacétique 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 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. 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 $M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 336$ 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 ?

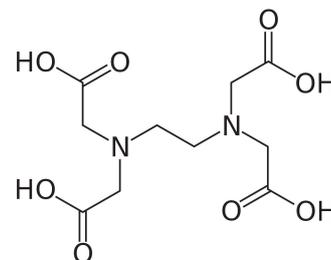


FIGURE 1 – La molécule d'edta sous sa forme non dissociée

Exercice 9 Acide citrique

L'acide citrique de formule $C_6H_8O_7$ est un triacide naturellement présent dans les agrumes, que l'on notera H_3A . Son diagramme de distribution en fonction du pH est donné en figure 2. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des formes de l'acide citrique lorsque le pH varie.

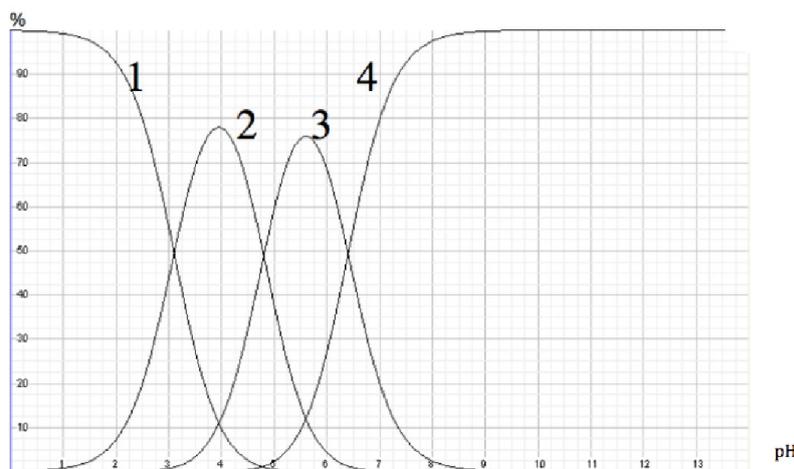


FIGURE 2 – Diagramme de prédominance l'acide citrique

1. Identifier chacune des courbes.
2. En déduire les constantes d'acidités $K_{a,i}$ et $pK_{A,i}$ relatives aux trois couples mis en jeu ($i = 1,2,3$).
3. On prépare $V = 250$ mL de solution en dissolvant dans de l'eau distillée $m = 1,05$ g d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, H_2O . La solution est agitée jusqu'à atteindre son état d'équilibre. On notera (S) cette solution à l'équilibre. On impose $pH = 4,5$. Calculer la concentration apportée c_0 en acide citrique et déterminer, à l'aide du diagramme, la composition du mélange à ce pH.

Exercice 10 Acide malonique

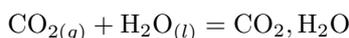
L'acide malonique est un diacide de formule semi-développée $HOOC-CH=CH-COOH$ noté par la suite MH_2 dont les valeurs des pK_A sont 2,9 et 5,8. Ce composé organique dénommé également acide propanedioïque a été découvert et identifié en 1858 à partir de produits d'oxydation de jus de pommes. On considère une solution d'acide malonique de concentration $C_0 = 0,10$ mol/L.

Le pH de la solution est de 3,5.

1. Tracer le diagramme de prédominance de l'acide malonique.
2. Proposer un script écrit en langage Python permettant de tracer le diagramme de distribution.
3. Déterminer, par le calcul, les concentrations à l'équilibre des espèces majoritaires. Vérifier avec le diagramme de distribution vos résultats.

Exercice 11 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 hydrogencarbonate.

1. Écrire l'équation de cette réaction.
2. Exprimer la condition d'équilibre chimique entre le dioxyde de carbone aqueux et les ions hydrogencarbonate à l'aide de la constante d'équilibre correspondante.
3. 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 12** Propriétés acido-basiques de la silice.

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



La forme dissoute de la silice $\text{H}_4\text{SiO}_{4(aq)}$ est associée aux constantes successives d'acidité :

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

1. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques de la silice dissoute.
2. Sachant que le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 7 et 8, quelle est la forme prédominante en solution de la silice ?
3. 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° , $K_{A,1}$ et K_e .
4. 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° , $K_{A,2}$ et K_e .