

**EXERCICE 1 : Vrai/Faux**

1. L'équation de réaction :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  correspond à la réaction d'un acide faible avec l'eau.
2. L'acide chlorhydrique est un acide fort, on calcule le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration molaire  $C_A$  avec la relation :  $\text{pH} = -\log(C_A)$
3. Un acide faible est un acide fortement dissocié lorsqu'il réagit avec l'eau.
4. Le pKa d'un couple acide/base dépend à la fois de la concentration de l'acide et de la température du milieu.
5. La constante d'acidité correspond à une constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique.
6. Un acide (AH) dont le pKa vaut 4 est un acide faible. On calcule son pH avec la relation :
 
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}\right)$$
7. Le coefficient de dissociation  $\alpha$  de l'acide éthanoïque vaut 0,1. C'est donc un acide faible.
8. En augmentant la quantité de  $\text{CO}_2$  dissous en solution, on augmente le pH de la solution.
9. Pour doser les ions  $\text{Mg}^{2+}$  par l'EDTA, on a besoin d'un tampon basique ( $\text{pH} = 10$ ). Je peux alors utiliser le couple  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  comme tampon car le pKa associé à ce couple vaut 4,7.

**EXERCICE 2 : pH de solutions**

On dispose de 5 béchers contenant chacun une solution aqueuse d'un des composés cités ci-après. Les solutions sont toutes à la même concentration molaire.

Numéro du bécher	Nom du composé
1	acide nitrique
2	chlorure de méthylammonium
3	méthanoate de sodium
4	hydroxyde de sodium
5	acide méthanoïque

1. Écrire les équations des réactions de chacun de ces composés avec l'eau. En déduire quelles solutions sont acides et quelles solutions sont basiques.
2. Classer par ordre de pH croissant ces 5 solutions. Justifier ce classement sans calcul.

**Données :**

- Acide nitrique :  $\text{HNO}_3$  (acide fort)
- Hydroxyde de sodium :  $\text{NaOH}$  (base forte)
- $\text{CH}_3\text{NH}_3^+_{(\text{aq})}$  (ion méthylammonium) /  $\text{CH}_3\text{NH}_2_{(\text{aq})}$  (méthylamine) :  $\text{pKa} = 10,8$
- $\text{HCOOH}$  (acide méthanoïque) /  $\text{HCOO}^-$  (ion méthanoate) :  $\text{pKa} = 4,7$

**EXERCICE 3 : Ions nitrite dans notre alimentation**

De nombreux aliments contiennent naturellement des ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  alors que les ions nitrites  $\text{NO}_2^-$  sont eux rajoutés dans les aliments par exemple dans les charcuteries. Ces ions favorisent la conservation des aliments.

Les ions nitrites utilisés comme additifs alimentaires sont suspecter de favoriser le cancer colorectal. S'ils ne sont pas les seuls en cause dans cette maladie multifactorielle, il paraît raisonnable de limiter leur consommation.

1. Écrire la formule de l'acide conjugué de chacun de ces ions puis écrire les couples acide/base correspondant.
2. L'acide conjugué de l'ion  $\text{NO}_3^-$  est appelé acide nitrique. C'est un acide fort dans l'eau. Écrire l'équation de la réaction de l'acide nitrique avec l'eau.
3. L'acide conjugué de l'ion  $\text{NO}_2^-$  est appelé acide nitreux. C'est un acide faible dans l'eau. Écrire l'équation de la réaction de l'acide nitreux avec l'eau.
4. Donner l'expression de la constante d'acidité du couple de l'acide nitreux.

On considère une solution aqueuse de nitrite de sodium de concentration initiale  $C_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le pH de la solution est égal à 2,7

5. Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes à l'équilibre dans la solution.
6. Calculer la valeur du Ka associée à cette réaction acide/base et en déduire le pKa du couple de l'acide nitreux.
7. L'acide nitreux est-il un acide plus fort ou plus faible que l'acide éthanoïque dont le pKa est égal à 4,75 ?

#### EXERCICE 4 : Acide lactique dans le lait

L'acide lactique de formule  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$  se forme lors de la fermentation du lactose présent dans le lait. C'est un acide faible dans l'eau.

Le pH d'un lait peu frais vaut 5,4 à 25°C.

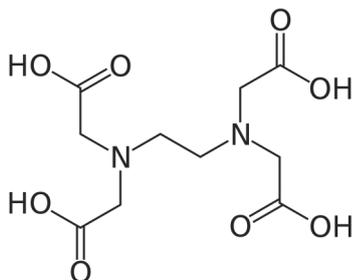
1. Calculer la concentration des ions hydronium dans ce lait.
2. Écrire l'équation de la réaction de l'acide lactique avec l'eau.
3. Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  de l'acide lactique en fonction des concentrations molaires.
4. Sachant que  $K_a = 1,35 \times 10^{-4}$  à 25°C pour le couple de l'acide lactique, calculer son pKa
5. Quelle est l'espèce chimique majoritaire dans ce lait : l'acide lactique ou sa base conjuguée ? Justifier par un schéma des domaines de prédominance.
6. Définir et calculer le coefficient de dissociation de l'acide lactique dans ce lait. Que pouvez-vous conclure de ce résultat ?

#### EXERCICE 5 : Dosage des ions $\text{Mg}^{2+}$ par l'EDTA

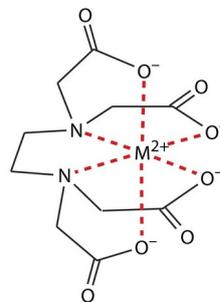
##### Document 1 : L'EDTA et ses différentes formes

L'EDTA ou acide éthylènediaminetétraacétique est un polyacide. Comme sa structure le montre, il possède 4 acidités et donc 4 valeurs de pKa différentes, qui sont respectivement : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,3.

L'EDTA est utilisé lors de dosage pour quantifier la dureté d'une eau (liée à la présence d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ). Sous la bonne forme, l'EDTA peut former des liaisons avec ces ions et alors former un complexe de coordination.



Formule topologique de l'EDTA



Complexe métal-EDTA

##### Document 2 : Extrait du protocole de dosage

- Introduire la solution d'EDTA de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans une burette graduée de 25 mL.
- Dans un erlenmeyer de 250 mL, verser un volume  $V = 50,0 \text{ mL}$  d'eau à doser
- Ajouter 20 mL de solution tampon et une pointe de spatule de NET (indicateur coloré).
- Verser la solution d'EDTA jusqu'au virage et noter le volume versé à l'équivalence.

##### Document 3 : Fabrication de différents tampons

- Tampon acétate

3,0 g d'acide éthanoïque ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) et 4,2 g d'éthanoate de sodium ( $\text{Na}^+$  ;  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ) dans 1 litre d'eau distillée

Données :  $\text{pKa} = 4,7$  ;  $M_{\text{acide}} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{éthanoate}} = 82 \text{ g.mol}^{-1}$

- Tampon phosphate

9,1 g de potassium dihydrogénophosphate ( $\text{K}^+$  ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) et 9,5 g de di-sodium hydrogénophosphate ( $2 \text{ Na}^+$  ;  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) dans 1 litre d'eau distillée.

Données :  $\text{pKa} = 7,2$  ;  $M_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 174 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 142 \text{ g.mol}^{-1}$

- Tampon ammoniacal

Dans une éprouvette, ajouter 362 mL d'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) à 20% en masse et 35 g de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$  ;  $\text{Cl}^-$ ) et compléter jusqu'à 500 mL avec de l'eau distillée.

Données :  $\text{pKa} = 9,2$  ;  $d_{\text{NH}_3} = 0,92$  ;  $M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53,5 \text{ g.mol}^{-1}$

D'après <http://www.spc.ac-aix-marseille.fr/labospc/spip.php?article282>

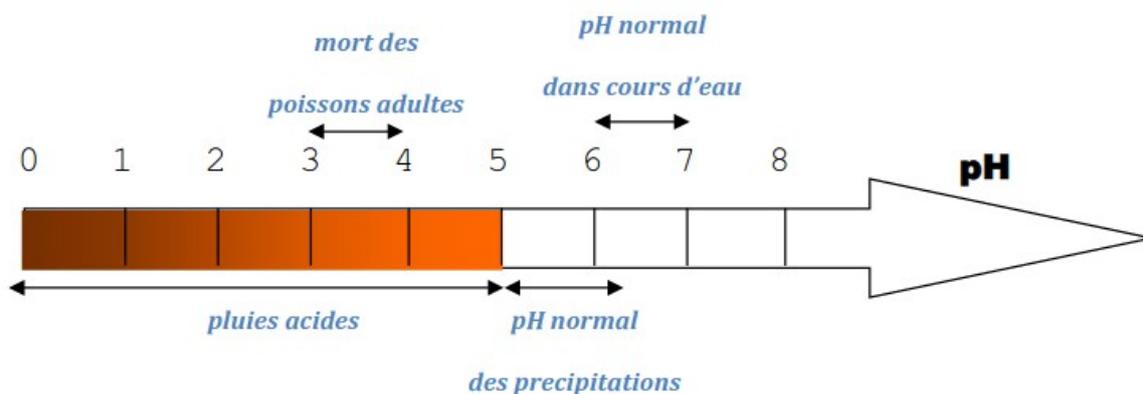
1. Représenter le diagramme de prédominance des différentes formes de l'EDTA en fonction du pH.
2. D'après le document 1, laquelle des 4 formes de l'EDTA est nécessaire pour former un complexe avec les ions  $Mg^{2+}$  que l'on souhaite doser ?
3. Pourquoi alors faut-il utiliser une solution tampon pour ce dosage et quel doit être le pH approximatif associé à cette solution tampon ?
4. Parmi les solutions tampons possibles, laquelle semble-être la plus adaptée ?
5. Calculer le pH de cette solution tampon.

### EXERCICE 6 : Pluies acides

Un des rôles du chimiste est de surveiller l'environnement. Par exemple afin de prévenir les dégâts des pluies acides, le pH des eaux de pluie est régulièrement mesuré dans le monde entier.

L'eau de pluie non polluée a un pH voisin de 6. Le terme de pluie acide désigne des précipitations (pluie, grêle, brouillard...) dont le pH est inférieur à 5. La dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau en est une des causes : il réagit avec l'eau et libère des ions hydronium. Cependant, cette réaction est loin d'expliquer les valeurs très basses (jusqu'à 1,5) parfois mesurées. Les chimistes les expliquent par la présence d'acide nitrique et d'acide sulfurique dans les eaux de pluie. Ces deux polluants sont des produits des réactions des oxydes d'azote ( $NO$  et  $NO_2$ ) et du dioxyde de soufre ( $SO_2$ ) avec l'eau. Ces oxydes sont les principaux résidus de combustions des combustibles fossiles.

Si l'effet des pluies acides sur les forêts est bien connu, on sait moins qu'elles sont à l'origine de la mort biologique de plusieurs lacs dans le monde. La baisse du pH provoque la disparition des organismes les plus sensibles (œufs, larves, embryons...). Elle favorise également la prolifération de certaines bactéries, qui en épuisant les réserves en dioxygène finissent par étouffer toute forme de vie.



1. Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre le dioxyde de carbone et l'eau.
2. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_{a1}$  de cette réaction puis la calculer à l'aide des données.
3. Calculer les rapports de concentrations  $\frac{[HCO_3^-]_f}{[CO_2]_f}$  et  $\frac{[CO_3^{2-}]_f}{[HCO_3^-]_f}$  :
  - Dans le cas de précipitations « normales » à  $pH = 6$
  - Dans le cas de pluies acides à  $pH = 3$
4. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitrique et l'eau.
5. Même question pour l'acide sulfurique.
6. Justifier le fait que la présence de ces deux acides dans les eaux de pluie abaisse le pH.

Données :

Couples :  $CO_2, H_2O/HCO_3^-$  :  $pK_{a1} = 6,35$  à  $25^\circ C$

$HCO_3^-/CO_3^{2-}$  :  $pK_{a2} = 10,3$  à  $25^\circ C$

Acide nitrique :  $HNO_3$  acide fort

Acide sulfurique  $H_2SO_4$ : première acidité forte et deuxième acidité  $HSO_4^-/SO_4^{2-}$  :  $pK_{a2} = 1,99$  à  $25^\circ C$