

**Transformation et réaction acide - base**

Sauf indicateur contraire, la température des solutions est de  $25^{\circ}C$ . À cette température,  $K_e = 10^{-14}$  et le  $pK_e = 14,0$ .

**Exercice 1 :**

Une solution aqueuse d'acide méthanoïque  $HCO_2H$  de concentration apportée  $C = 3,0 \times 10^{-2} mol/l$  a un pH égal à 2,65 à  $25^{\circ}C$ .

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de la mise en solution de l'acide méthanoïque dans l'eau.
2. Déterminer les concentrations des ions oxonium, des ions méthanoate et de l'acide méthanoïque dans cette solution.
3. En déduire les valeurs de la constante d'acidité  $K_A$  et du  $pK_A$  du couple considéré à  $25^{\circ}C$ .

**Exercice 2 :**

1. Écrire les équations de réaction entre :
  - (a) L'acide lactique  $CH_3CHOHCO_2H$  et l'ion nitrite  $NO_2^-$  ;
  - (b) l'acide formique  $HCO_2H$  et l'ion hydroxyde  $HO^-$ .
2. Calculer la constante d'équilibre associée à chacune de ces réactions à  $25^{\circ}C$ .
3. En déduire les valeurs de la constante d'acidité  $K_A$  et du  $pK_A$  du couple considéré à  $25^{\circ}C$ .

Données à  $25^{\circ}C$  :

$$pK_a(CH_3CHOHCO_2H/CH_3CHOHCO_2^-) = 3,9 \quad pK_a(HNO_2/NO_2^-) = 3,3$$

$$pK_a(HCO_2H/HCO_2^-) = 3,8 \quad pK_a(H_2O/HO^-) = 14,0$$

**Exercice 3 :**

Acide acétylsalicylique, ou aspirine  $C_9H_8O_4$ , noté HA est l'acide conjugué de l'ion acétylsalicylate,  $C_9H_7O_4^-$  noté  $A^-$ . Le  $pK_a$  de ce couple vaut 3,5 à  $37^{\circ}C$ . À cette température, le pH est égal à environ 1,5 dans l'estomac, 6,0 au niveau de duodénum et 7,4 dans le sang.

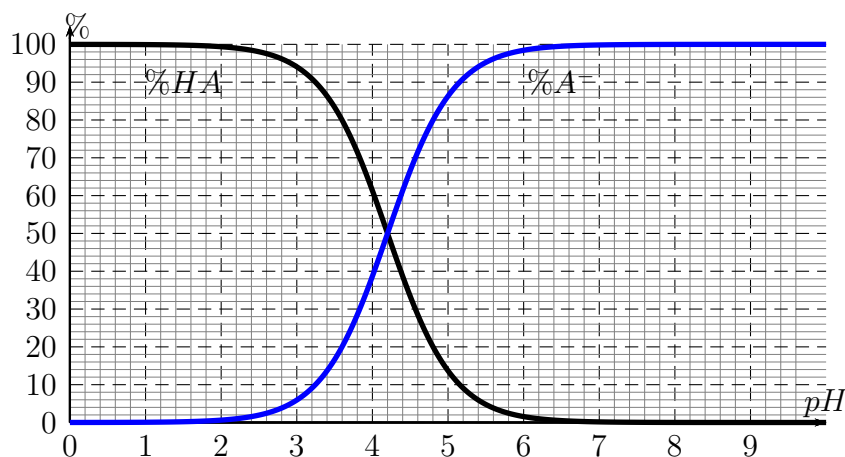
1. Quelle est l'espèce prédominante du couple  $HA/A^-$  dans l'estomac, le duodénum et le sang ?
2. Exprimer puis Calculer le rapport  $\frac{[A^-]}{[HA]}$  dans l'estomac.

**Exercice 4 :**

Le document ci-dessous représente le diagramme de distribution d'un mélange d'acide benzoïque,  $C_6H_5COOH(aq)$ , noté HA et d'ion benzoate,  $C_6H_5COO^-(aq)$  noté  $A^-$  à  $25^{\circ}C$ ,

il indique les pourcentages d'acide benzoïque et d'ion benzoate en solution , en fonction du pH. La concentration molaire totale apportée en acide et base conjugués  $C = 10 \text{ mmol/l}$  . À partir du diagramme :

1. Déterminer la valeur du pKa du couple .
2. Les concentrations molaire en acide et base conjugués dans une solution de  $pH = 5,0$



### Exercice 5 :

On détermine la constante d'acidité d'un couple acide/base  $K_A$  en se basant sur la mesure de la conductivité des solutions de différentes concentrations sans connaître les valeurs de la conductivité molaire ionique . On applique cette méthode au couple de l'acide benzoïque  $C_6H_5COOH$ .

On prépare des solutions d'acide benzoïque de différentes concentrations et on mesure leurs conductivités ; on obtient les résultats suivants :

$C(\text{mol/l})$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
$\sigma(\mu S \cdot cm^{-1})$	273,4	189,0	132,0	115,0	81,3	61,7	52,1

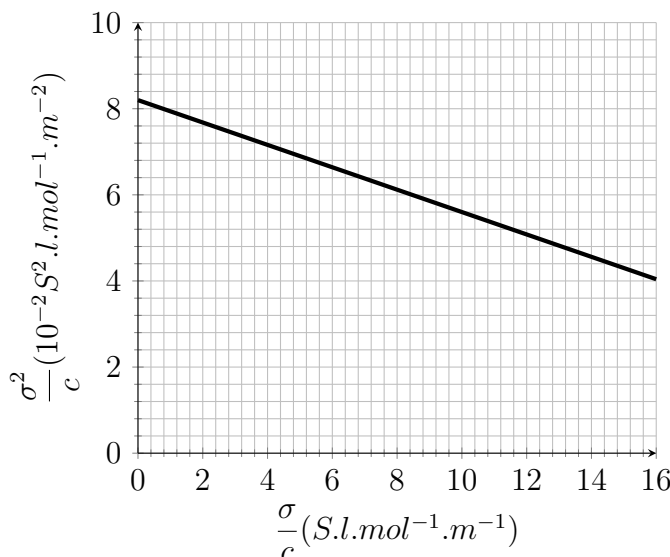
1. Écrire l'équation de la réaction correspond à la transformation de l'acide benzoïque avec l'eau sachant que cette transformation est limitée .
2. Soit  $V$  le volume de la solution d'acide benzoïque établir le tableau d'avancement de de cette réaction sans calcul .
3. Déterminer l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  en fonction de  $x_{eq}$  ,  $V$  et  $C$  .
4. En déduire  $K_A$  en fonction de  $C$  et  $\tau$  le taux d'avancement final .

5. Trouver une relation entre  $\sigma$  la conductivité de la solution ,  $C$  ,  $\tau$  et les conductivité molaires ioniques  $\lambda_{H_3O^+}$  et  $\lambda_{C_6H_5CO_2H}$

6. Montrer la relation suivante :

$$\frac{\sigma^2}{c} = -K_A \cdot \alpha \cdot \frac{\sigma}{c} + K_A \cdot \alpha^2$$

$\alpha = [\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_6H_5COOH}]$  7. la courbe ci contre représente  $\frac{\sigma^2}{c}$  en fonction de  $\frac{\sigma}{c}$  ; déterminer l'équation de cette courbe , en déduire la valeur de  $K_A$



### Exercice 6 :

Une solution d'acide hypochloreux  $HClO(aq)$  de concentration apportée  $C = 1,0 \times 10^{-3} mol/l$  a un pH égal à 5,3.

1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide hypochloreux avec l'eau, puis donner la valeur de sa constante d'équilibre .
2. Calculer le taux d'avancement final de cette réaction . Quelle est la fraction d'acide hypochloreux dissocié , c'est à dire la fraction d'acide ayant réagi avec l'eau ?
3. Calculer le rapport  $\frac{[ClO^-]}{[HClO]}$ . Cette valeur est-elle en accord avec la réponse précédente ?
4. Quelle serait la teinte prise , dans cette solution, par chacun des indicateurs colorés suivantes : le bleu de bromothymol , le rouge de méthyle , le bleu de bromophénol .

Données à  $25^\circ C$  :

$$pK_a(HClO/ClO^-) = 7,5$$

indicateur coloré	Rouge de méthyle	bleu de bromothymol	bleu de bromophénol
zone de virage	4.2-6.2	6.0-7.6	3.0-4.6

### Exercice 7 : acide lactique et pH du sang

Le pH du sang doit toujours être proche d'une valeur de 7,4. L'un des couples acide/base présent dans le sang est le dihydrogénophosphate/hydrogénophosphate :  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  dont le  $pK_a$  est  $pK_{a1} = 6,8$  (à  $37^\circ C$ ).

Une activité musculaire soutenue produit de l'acide lactique qui passe dans le sang. Le  $pK_a$  du couple acide lactique/ion lactate est  $pK_{a2} = 3,9$ . L'acide lactique est  $CH_3CH_2OHCO_2H$ .

La mesure de la concentration en ion hydrogénophosphate avant l'effort donne :  $[HPO_4^{2-}]_i = 0,80 mol/l$

1. Avant toute activité musculaire, on mesure le pH du sang :  $\text{pH} = 7,4$ . Calculer le rapport  $\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_i}{[\text{HPO}_4^{2-}]_i}$ . Préciser l'espèce prédominante.
2. Après un intense effort, on mesure le nouveau pH du sang :  $\text{pH} = 7,2$ .
  - (a) Écrire l'équation de la réaction entre l'acide lactique formé et l'ion hydrogéno-phosphate.
  - (b) Écrire l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction notée  $K$ . Calculer sa valeur. Montrer que l'on peut considérer cette réaction comme quasi totale.
  - (c) Calculer les rapports  $\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_i}{[\text{HPO}_4^{2-}]_i}$  et  $[\text{acide lactique}]/[\text{lactate}]$  dans le sang.
  - (d) En utilisant les questions précédentes et en dressant un tableau d'avancement, calculer la quantité totale d'acide lactique passée dans le sang après l'effort, sachant que le volume sanguin total est  $V = 5 \text{ L}$ . On supposera que l'acide lactique est un réactif limitant.

### **Exercice 8 : dosage**

On désire vérifier l'indication d'une étiquette provenant d'une solution A de soude commerciale dont l'étiquette indique :

pourcentage massique en hydroxyde de sodium : 20% ;

densité de la solution :  $d = 1,04$ .

On propose de doser cette solution par de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , l'équivalence étant mise en évidence par un indicateur coloré : le BBT.

#### **Mode opératoire**

1. On demande au préalable de diluer 50 fois la solution A, pour obtenir un volume  $V'_A = 250 \text{ mL}$  d'une solution que l'on note A.
  - (a) Décrire le protocole expérimental en précisant le matériel utilisé, choisi dans la liste du matériel disponible (voir ci-après).
  - (b) Indiquer les précautions à prendre.
2. On dose  $V_B = 10,0 \text{ mL}$  de la solution A par la solution d'acide nitrique ( $\text{NO}_3^- + \text{H}^3\text{O}^+$ ) de concentration  $C_0 = 0,0500 \text{ mol/l}$ . On dispose pour cela d'une burette graduée de 50 mL, d'un bécher, d'un agitateur magnétique et d'un flacon de BBT.
  - (a) Faire un schéma légendé du dispositif.
  - (b) Écrire l'équation de la réaction de dosage.
  - (c) En utilisant les données, préciser ce qui permet d'affirmer qu'on a atteint l'équivalence.

#### **Étude de la concentration de la solution de soude**

1. À l'équivalence le volume d'acide ajouté est  $V_{0,eq} = 20,6 \text{ mL}$ . Calculer la concentration de la solution A en ions hydroxyde  $\text{HO}^-$ .
2. Calculer la concentration en ions  $\text{HO}^-$  de la solution A.
3. Vérifier que le pourcentage massique en hydroxyde de sodium porté sur l'étiquette est correct.

Données :

Couples acide/base :  $H_3O^+/H_2O$  ;  $H_2O/HO^-$

Masse volumique de l'eau :  $\rho = 1,00g/cm^3$

Zone de virage du BBT : 6,0 - 7,6 (couleur jaune si  $pH < 6$ , couleur bleue si  $pH > 7,6$ ).

Masses molaires :  $M(H) = 1g/mol$ ,  $M(Na) = 23g/mol$ ,  $M(O) = 16g/mol$ .

Le  $pK_e$  de l'autoprotolyse de l'eau est 14 à  $25^\circ C$ .

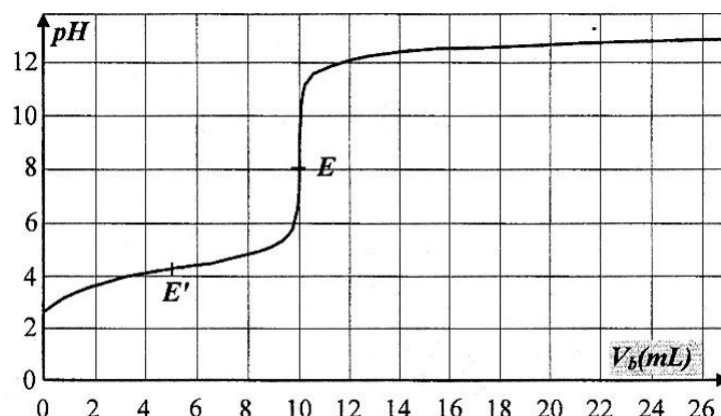
Matériel disponible :

Propipette ; pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL, 20 mL ; fioles jaugées de 100 mL, 20 mL, 250 mL ; béchers de 250 mL, 100 mL, 150 mL ; bidon d'eau distillée.

### Exercice 9 :

On prépare une solution S de volume 500ml d'une solution aqueuse d'acide benzoïque  $C_6H_5COOH(aq)$ , en dissolvant, dans la quantité convenable d'eau, une masse  $m$  d'acide benzoïque pure.

1. Écrire l'équation de dissociation de l'acide benzoïque dans l'eau ;
2. Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  du couple  $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$  ;
3. On suit les variations du pH de la solution lors de l'ajout, dans un volume  $V_A = 20,0ml$  de la solution S, d'une solution de soude de concentration  $C_B = 5,0mmol/l$ . La courbe ci-dessous représente la variation du pH en fonction de volume  $V_B$  de la soude versé.
  - (a) Écrire l'équation de la réaction du dosage ;
  - (b) Indiquer les coordonnées des deux points E et E' de la courbe  $pH = f(V_B)$  ; quelles sont leurs significations chimiques ?
  - (c) Déterminer la concentration  $C_A$  de la solution S d'acide benzoïque ;
  - (d) Calculer la masse  $m$  de l'acide benzoïque pur utilisé pour la préparation de la solution S ;
  - (e) Déterminer la valeur de  $K_A$  du couple  $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$  ;
  - (f) Quelle est l'espèce chimique qui prédomine dans le mélange réactionnel où le  $pH = 6,0$  ?



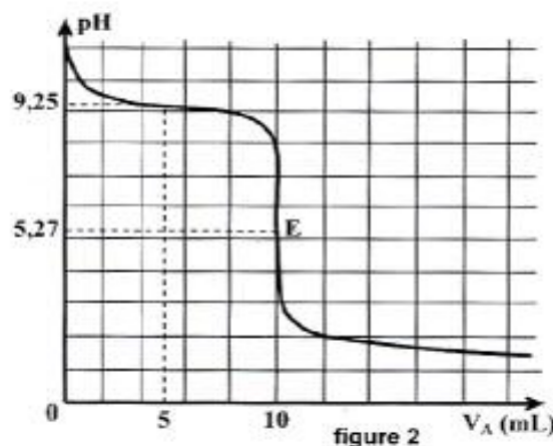
Données :

Masses molaires :  $M(H) = 1,0g/mol$ ,  $M(C) = 12,0g/mol$ ,  $M(O) = 16,0g/mol$ .

### Exercice 10 :

À un volume  $V_B = 10,0\text{ml}$  d'une solution aqueuse  $S_B$  d'ammoniac  $\text{NH}_3(\text{aq})$  de concentration  $C_B$ , on ajoute progressivement une solution aqueuse  $S_A$  d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ) de concentration  $C_A = 0,1\text{mol/l}$ .

On donne la courbe représentant la variation du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V_A$  d'acide versé. Soit E le point d'équivalence.



- En utilisant la courbe de la figure 2 :
  - déterminer les coordonnées du volume  $V_{AE}$  et  $pH_E$  du point d'équivalence E.
  - Que peut-on dire quant à la nature (acide ou basique) de la solution au point d'équivalence? justifier votre réponse.
  - déterminer en justifiant la valeur du  $pK_A$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$
- Définir l'équivalence acido-basique et déterminer la concentration  $C_B$  de la solution aqueuse de l'ammoniac;
- Écrire l'équation bilan de la réaction du dosage et montrer qu'il s'agit d'une réaction pratiquement totale.

### Exercice 11 : Bac 2014

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est un gaz se dissout dans l'eau et donne une solution basique.

De telles solutions commerciales concentrées, après dilution, sont utilisées comme produit nettoyant et détachant.

On se propose d'étudier quelques propriétés de l'ammoniac et l'hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OH}$  en solution aqueuse et déterminer la concentration de l'ammoniac dans un produit commercial à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue.

Données :

Toutes les mesures sont faites à température  $25^\circ\text{C}$ ;

la masse volumique de l'eau :  $\rho = 1,0\text{g/cm}^3$ ;

la masse molaire du chlorure d'hydrogène :  $M(\text{HCl}) = 36,5\text{g/mol}$ , le produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$ ,

la constante d'acidité du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  :  $K_{A1}$ ;

la constante d'acidité du couple  $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$  :  $K_{A2}$ ;

- réparation de l'acide chlorhydrique

On prépare une solution  $S_A$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,015\text{mol/l}$  en diluant une solution commerciale de cet acide de concentration  $C_0$  et de densité par rapport à l'eau  $d = 1,15$ . Le pourcentage massique de l'acide dans cette solution commerciale est :  $P = 37\%$

- déterminer l'expression de la quantité de matière de l'acide  $n(\text{HCl})$  dans un volume  $V$  de la solution commerciale en fonction de  $P$ ,  $d$ ,  $\rho$ ,  $V$ , et  $M(\text{HCl})$ ;  
Vérifier que  $C_0 = 11,6\text{mol/l}$



- (b) Calculer le volume de la solution commerciale qu'on peut prendre pour préparer un litre (1l) de la solution  $S_A$  .
2. Étude de quelques propriétés de la base dissoute dans l'eau

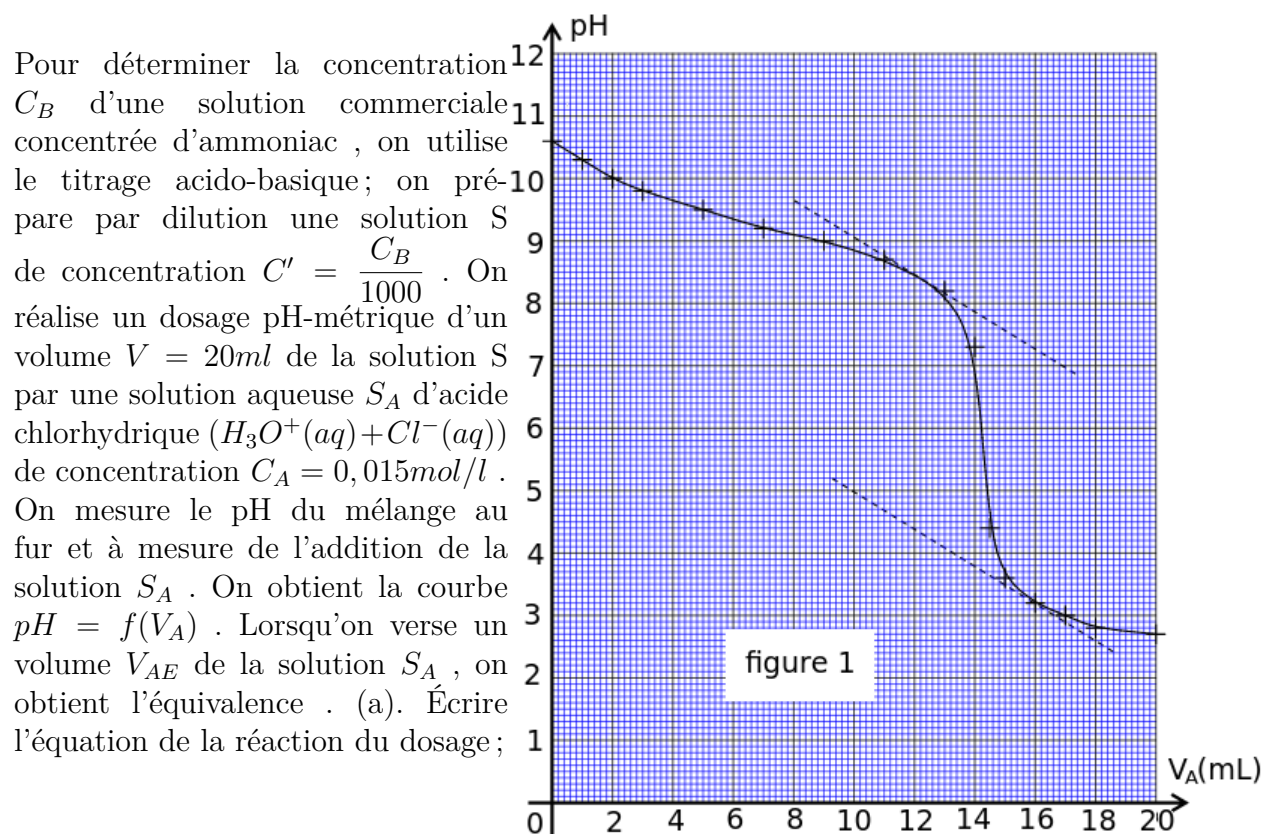
- (a) On considère une solution aqueuse de la base B de concentration C ; on note la constante d'acidité du couple  $BH^+/B$  par  $K_A$  et le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau par  $\tau$ . Montrer que :

$$K_A = \frac{Ke}{C} \cdot \frac{(1 - \tau)^2}{\tau}$$

- (b) On mesure  $pH_1$  de la solution  $S_1$  de l'ammoniac  $NH_3$  et  $pH_2$  de la solution  $S_2$  d'hydroxylamine  $NH_2OH$  de même concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} mol/l$ , on trouve  $pH_1 = 10,6$  et  $pH_2 = 9,0$ .  
Calculer les taux d'avancement final  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , successivement des réactions  $NH_3$  et  $NH_2OH$  avec de l'eau .

- (c) Calculer la valeur de chacune des constantes  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$  .

3. Titrage acido-basique d'une solution diluée d'ammoniac .



- (b). En utilisant la valeur pH pour un volume versé  $V_A = 5ml$  de la solution d'acide chlorhydrique , calculer le taux d'avancement final de la réaction du dosage . Conclure .
- (c). Déterminer le volume  $V_{AE}$  nécessaire pour l'équivalence , en déduire  $C'$  et  $C_B$  .
- (d). Quel indicateur coloré doit-on choisir parmi les trois proposés ci-après pour ce titrage ?

indicateur coloré	Rouge de méthyle	bleu de bromothymol	Rouge de crésol
zone de virage	4.2-6.2	6.0-7.6	7.2-8