

## Remarque pH à l'équivalence :

Titration d'une solution d'acide faible AH par une solution de base forte avec l'ion  $\text{HO}^-$  :

L'équation de la réaction est :  $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces AH et  $\text{HO}^-$  ont totalement disparu.

La solution ne contient alors que la base  $\text{A}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  .  $\text{pH} > 7$ .

Titration d'une solution de base faible  $\text{A}^-$  par une solution d'acide fort avec l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  :

L'équation de la réaction est :  $\text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces  $\text{A}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  ont totalement disparu.

La solution ne contient alors que l'acide AH et  $\text{H}_2\text{O}$  .  $\text{pH} < 7$ .

Titration d'une solution d'acide fort (ou base forte) par une solution de base forte (ou acide fort)

L'équation de la réaction est :  $\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces  $\text{HO}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  ont totalement disparu.

La solution ne contient alors que  $\text{H}_2\text{O}$  .  $\text{pH} = 7$ .

## Série N°C5 : Transformations associées aux réactions acide-base en solution aqueuse – Titrages acido-basiques

**Exercice 1 :** Une solution aqueuse d'acide méthanoïque  $\text{HCO}_2\text{H}$  de concentration apportée  $C = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  a un pH égale à 2,65 à  $25^\circ\text{C}$ .

1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.
2. Déterminer les concentrations des ions oxonium, des ions éthanoates et de l'acide méthanoïque.
3. En déduire les valeurs de la constante d'acidité  $K_A$  et du  $\text{p}K_A$  du couple considéré à  $25^\circ\text{C}$ .

### Exercice 2 :

1. Écrire les équations de réaction entre :
  - (a) L'acide lactique  $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$  et l'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$  ;
  - (b) L'acide formique  $\text{HCO}_2\text{H}$  et l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$
2. Calculer la constante d'équilibre associée à chacune de ces réactions à  $25^\circ\text{C}$ .
3. En déduire les valeurs de la constante d'acidité  $K_A$  et du  $\text{p}K_A$  du couple considéré à  $25^\circ\text{C}$ .

Données à  $25^\circ\text{C}$  :

$\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2^-) = 3,9$	$\text{p}K_A(\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = 3,8$
$\text{p}K_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,3$	$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14,0 = \text{p}K_e$

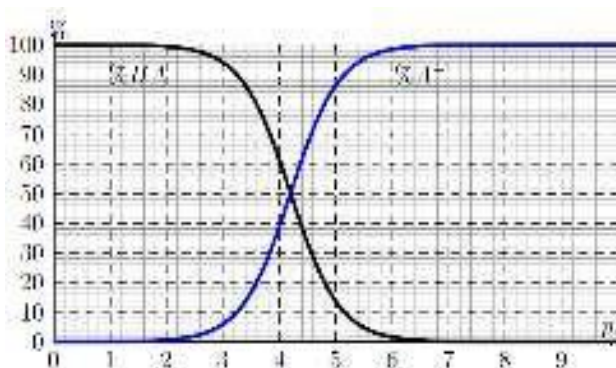
**Exercice3 :** Acide acétylsalicylique, ou aspirine  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ , noté HA est l'acide conjugué de l'ion acétylsalicylate,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$  noté  $\text{A}^-$ . Le  $\text{p}K_a$  de ce couple vaut 3,5 à  $37^\circ\text{C}$ . À cette température, le pH est égal 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/ $\text{A}^-$  dans l'estomac, le duodénum et le sang ?

2- Exprimer puis Calculer le rapport  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$  dans l'estomac

**Exercice 4 :** Le document ci-dessous représente le diagramme de distribution d'un mélange d'acide benzoïque,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (aq), noté HA et d'ion benzoate,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{aq})}$  noté  $\text{A}^-$  à  $25^\circ\text{C}$ . 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 conjugué = 10 mmol/L. À partir du diagramme :

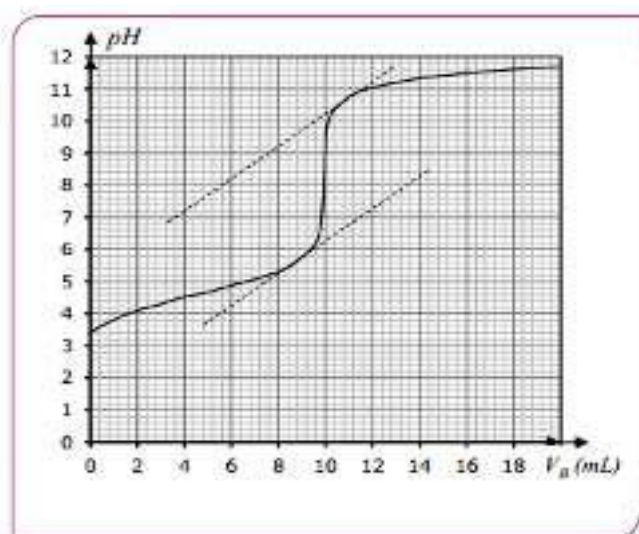
1. Déterminer la valeur du  $\text{p}K_a$  du couple.
2. Déterminer les concentrations molaires en acide et base conjugués dans une solution de  $\text{pH} = 5,0$ .



**Exercice 5 :** On dispose au laboratoire d'un flacon contenant une solution aqueuse d'acide carboxylique, de nature et de concentration inconnues. L'acide carboxylique est noté R-COOH avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe d'atomes. On se propose de déterminer la concentration de l'acide par titrage puis de l'identifier (c'est-à-dire de déterminer la nature de R).

### I. Titrage de l'acide carboxylique

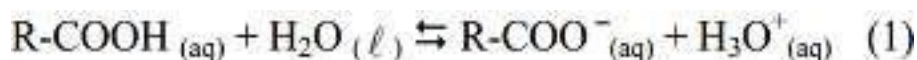
On titre un volume  $V_a = 50,0 \text{ mL}$  d'acide carboxylique R-COOH de concentration molaire  $C_a$  par une solution aqueuse  $S_b$  d'hydroxyde de sodium notée  $(\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}))$  de concentration molaire  $C_b = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On note  $V_b$  le volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé. Le suivi pH-métrique du titrage permet d'obtenir la courbe donnée ci-contre.



1. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour effectuer ce titrage.
2. Écrire l'équation de la réaction du titrage.
3. Dresser le tableau d'avancement, en utilisant les grandeurs  $C_a$ ,  $C_b$ ,  $V_a$ , et  $V_b$
4. Définir l'équivalence du titrage.
5. Déterminer graphiquement le volume  $V_{bE}$  de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.
6. Écrire la relation existant entre  $C_a$ ,  $V_a$ ,  $C_b$  et  $V_{bE}$  à l'équivalence. En déduire la valeur de la concentration molaire  $C_a$ , de l'acide carboxylique titré.

### II. Identification de l'acide carboxylique R-COOH

L'équation de mise en solution de l'acide carboxylique dans l'eau est :



1. Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  du couple R-COOH<sub>(aq)</sub> / R-COO<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>.
2. Montrer qu'à partir de l'expression de la constante d'acidité  $K_A$ , on peut écrire :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]}$$

3. Quel est le réactif limitant lorsqu'on a versé un volume de solution  $S_b$  égal à  $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$  ?
4. En utilisant le tableau d'avancement, montrer que pour un volume de solution  $S_b$  égal à  $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$  on a :

$$x_f = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{2}$$

5. Montrer que  $[\text{RCOOH}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}} = [\text{RCOO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}$ , lorsque  $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$
6. À l'aide de la relation établie à la question II.2. et de l'égalité  $[\text{RCOOH}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}} = [\text{RCOO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}$ , déduire l'expression du **pH** pour  $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$

Couple acide / base	pK <sub>A</sub>
HCl <sub>2</sub> C-COOH / HCl <sub>2</sub> C-COO <sup>-</sup>	1,3
H <sub>2</sub> ClC-COOH / H <sub>2</sub> ClC-COO <sup>-</sup>	2,9
H-COOH / H-COO <sup>-</sup>	3,8
H <sub>3</sub> C-COOH / H <sub>3</sub> C-COO <sup>-</sup>	4,8

**Exercice 6 :** L'objectif de cet exercice est l'étude de quelques propriétés de l'ammoniac et de l'hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OH}$  dissouts dans l'eau et de 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 effectuées à  $25^\circ\text{C}$ .

La masse volumique de l'eau :  $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$

La masse molaire du chlorure d'hydrogène :  $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Le produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

La constante d'acidité du couple :  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  est  $K_{A1}$  et  $\text{NH}_2\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$  est  $K_{A2}$

### I. Préparation de la solution d'acide chlorhydrique

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

1. Trouver l'expression de la quantité de matière d'acide  $n(\text{HCl})$  contenue dans un volume  $V$  de la solution commerciale en fonction de  $P, d, \rho, V$  et  $M(\text{HCl})$ . Puis vérifier que  $C_0 = 11,6 \text{ mol.L}^{-1}$ .
2. Calculer le volume qu'il faut prélever de la solution commerciale pour préparer **1L** de la solution.

### II. Etude de quelques propriétés d'une base dissoute dans l'eau.

On considère une solution aqueuse d'une base B de concentration  $C$ . On note  $K_A$  la constante d'acidité du couple  $\text{BH}^+/\text{B}$  et  $\tau$  l'avancement final de sa réaction avec l'eau.

1. Montrer que :  $K_A = \frac{K_e \cdot (1 - \tau)}{C \cdot \tau^2}$

2. On mesure le  $\text{pH}_1$  d'une solution  $S_1$  d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de concentration  $C = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et le  $\text{pH}_2$  d'une solution  $S_2$  d'hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OH}$  ayant la même concentration  $C$  ;

On trouve alors  $\text{pH}_1 = 10,6$  et  $\text{pH}_2 = 9,0$ .

**2-1** Calculer les taux d'avancement finaux  $\tau_1$  et  $\tau_2$  respectifs des réactions de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{NH}_2\text{OH}$  avec l'eau.

**2-2** Calculer la valeur de chacune des constantes  $\text{p}K_{A1}$  et  $\text{p}K_{A2}$ .

### III. Dosage acide-base d'une solution diluée d'ammoniac.

Pour déterminer la concentration  $C_B$  d'une solution commerciale concentrée d'ammoniac, on procède par dosage acido – basique, On prépare par dilution une solution **S** de concentration  $C' = \frac{C_B}{1000}$

On réalise le dosage pH- métrique d'un volume  $V = 20 \text{ mL}$  de la solution **S** à l'aide d'une solution  $S_A$  d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ ) de concentration  $C_A = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On mesure le pH du mélange après chaque addition d'un volume d'acide ; Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe de dosage  $\text{pH} = (V_A)$  (**fig 1**). On atteint l'équivalence lorsqu'on ajoute le volume  $V_{AE}$  de la solution.

1. Ecrire l'équation de la réaction du dosage.
2. Déterminer le volume  $V_{AE}$ . En déduire  $C'$  et  $C_B$ .
3. Déterminer en justifiant votre réponse l'indicateur coloré convenable pour effectuer ce dosage en l'absence du pH-mètre.
4. Déterminer le volume  $V_{A1}$  de la solution d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter pour que la relation  $[\text{NH}_4^+] = 15 \cdot [\text{NH}_3]$  soit vérifiée dans le mélange réactionnel.
5. En utilisant la valeur du **pH** correspondant à l'addition de **5 mL** d'acide chlorhydrique, calculer le taux d'avancement final de la réaction du dosage (pouvez d'utiliser le tableau d'avancement) . Conclure.

L'indicateur coloré	Zone de virage
phénolphtaléine	8,2 - 10
Rouge de chlorophénol	5,2 - 6,8
Hélianthine	3,1 - 4,4











