

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

**Introduction :** Le pH de l'eau d'un aquarium doit être maintenu entre 6,5 et 7,5 ; car la diminution du pH favorise la multiplication du nombre de quelques bactérie qui consomme le dioxygène dissout dans l'eau et l'augmentation du pH favorise la sédimentation du carbonate de calcium sur les feuilles des plantes qui existent dans l'aquarium.  
- Comment ces valeurs peuvent-elles être ajustées ?



## I. Autoprotolyse de l'eau

**Activité 1 :** Mesurons la conductivité d'une solution d'eau distillée ( qui à priori ne contient pas d'ions). La mesure de conductivité obtenue n'est pas nulle, à 25°C, la conductivité de l'eau distillée est de  $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$ .

L'eau  $\text{H}_2\text{O}$  : une base pour le couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$  (aq) et acide pour le couple  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  (aq). L'eau, espèce amphotère,

joue donc un **double rôle d'acide et de base**, selon l'équation :



**Exemple :** On considère 1,0 L d'eau, on donne la masse volumique de l'eau  $\rho_0 = 10^3 \text{ g/L}$

Equation de la réaction		$2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$			
Etat	Avancement	Quantités de matières en mol			
Etat initial	0	n		0	0
Etat en cours de transformation	x	n - 2x		x	x
Etat final	$x_f$	n - 2 $x_f$		$x_f$	$x_f$

Quantité de matière initiale n :	Détermination de $x_{\text{max}}$ :	Détermination de $x_f$ :
.....	.....	.....
.....	.....	.....
.....	.....	.....
.....	.....	.....
.....	.....	.....

**Détermination de  $\tau$  :** .....

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est une transformation .....

## 2- Le produit ionique de l'eau :

**Le produit ionique de l'eau :** c'est la constante d'équilibre associée à l'équation d'autoprotolyse de l'eau. Cette constante est notée  $K_e$ . .....

$K_e$  s'exprime sans unité et les concentrations sont exprimées en mol.L<sup>-1</sup> .

- La constante d'équilibre est indépendante de l'état initial (de la concentration initiale) et ne dépend que de la température.

- Pour toute solution aqueuse à 25°C,  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ . ( $K_e$  croît lorsque la température augmente).

### Exemples

On note :

.....  
.....

Température (°C)	0	25	50
$K_e$	.....	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$5,5 \cdot 10^{-14}$
$pK_e = -\log K_e$	15	14	.....

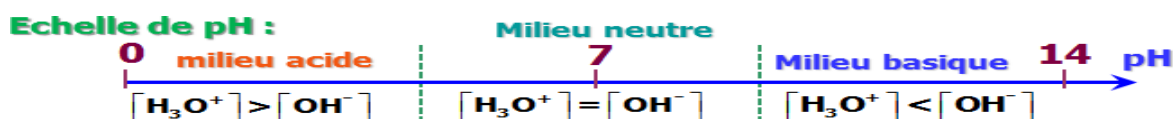
### 3- Relation entre pH et [HO<sup>-</sup>]

On prend le logarithme de la relation  $K_e = [H_3O^+].[HO^-]$  .  $\Rightarrow \log K_e = \log[H_3O^+] + \log[HO^-]$

### 4- pH des solutions aqueuses :

Le pH des solutions aqueuses usuelles s'étend de 0 à 14.

Solution aqueuse acide	Solution aqueuse neutre	Solution aqueuse basique
$[H_3O^+] > [OH^-]$ $[H_3O^+].[H_3O^+] > [OH^-].[H_3O^+]$ $[H_3O^+]^2 > K_e$ $-\log[H_3O^+]^2 < -\log K_e$ $pH < \frac{pK_e}{2}$		$[H_3O^+] < [OH^-]$ $[H_3O^+].[H_3O^+] < [OH^-].[H_3O^+]$ $[H_3O^+]^2 < K_e$ $-\log[H_3O^+]^2 > -\log K_e$ $pH > \frac{pK_e}{2}$
A 25°C ; pH < 7		A 25°C ; pH > 7



## II. Constante d'acidité K<sub>A</sub>

### 1) Constante d'acidité K<sub>A</sub>

La constante d'acidité K<sub>A</sub> est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide avec l'eau

équation :  $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

Constante d'acidité : ..... En générale : .....

Le pK<sub>A</sub> est défini par la relation : ..... ou .....

#### Exemple

Couple	pK <sub>A</sub>	K <sub>A</sub>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O	1	.....
CH <sub>3</sub> COOH <sub>(aq)</sub> / CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	.....	4,8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub> / NH <sub>3</sub> <sub>(aq)</sub>	.....	9,2
H <sub>2</sub> O / HO <sup>-</sup>	10 <sup>-14</sup>	14

### 2- Relation entre pH et pK<sub>A</sub>

Pour tout couple acide/base  $AH_{(aq)} / A^-_{(aq)}$  , on peut écrire :

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

.....

### 3-Comparaison le comportement d'acide et base en solution

#### 3-1-Comparaison des solutions acides.

**Activité 2 :** On considère deux solutions acides (S<sub>1</sub>) et (S<sub>2</sub>) de même concentrations  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à température 25°C

(S<sub>1</sub>) : solution d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  de  $\text{pK}_{A1} = 4,8$  et  $\text{pH}_1 = 3,4$

(S<sub>2</sub>) : solution d'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}_{(aq)}$  de  $\text{pK}_{A2} = 3,8$  et  $\text{pH}_2 = 2,6$

1. Calculer le taux d'avancement final  $\tau$  de chaque solution. Quel est l'acide le plus soluble dans l'eau ?

Le tableau d'avancement d'un acide AH avec l'eau est :

Equation de la réaction		$\text{HA}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{A}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
Etat initial	$x = 0$	C.V	En excès	0	0
Etat final	$x_{\text{eq}}$	C.V- $x_{\text{eq}}$	En excès	$x_{\text{eq}}$	$x_{\text{eq}}$

➤ L'acide le plus soluble dans l'eau est .....

Pour des solutions d'acides de mêmes concentrations, l'acide le plus fort ( : qui dissocie rapidement dans l'eau) est celui dont le taux d'avancement final ..... donc c'est celui pour lequel le pH est ..... ou de celui de  $\text{pK}_A$  ..... ( c-à-d la constante d'acidité  $K_A$  est..... ).

**Exemple :** L'acide ..... est plus fort que l'acide ....

L'acide	$\tau$	pH	C(mol/L)	$\text{pK}_A$	$K_A$
A <sub>1</sub> : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	13%	3,1	$10^{-2}$	4,20	$6,3 \cdot 10^{-5}$
A <sub>2</sub> : $\text{CH}_3\text{COOH}$	4%	3,4	$10^{-2}$	4,75	$1,8 \cdot 10^{-5}$

#### 3-2-Comparaison des solutions basiques.

##### Activité 3

On considère deux solutions basiques (S<sub>1</sub>) et (S<sub>2</sub>) de même concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à température 25 °C.

- (S<sub>1</sub>) : solution d'ammoniac  $\text{NH}_3_{(aq)}$  de  $\text{pK}_{A1} = 9,2$  et  $\text{pH}_1 = 10,6$

- (S<sub>2</sub>) : solution de méthyle-amine  $\text{CH}_3\text{NH}_2_{(aq)}$  de  $\text{pK}_{A2} = 10,7$  et  $\text{pH}_2 = 11,4$

Données :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$   $\text{pK}_e = 14$

1. Calculer le taux d'avancement final  $\tau$  de chaque solution. Quelle est la base le plus soluble dans l'eau ?

Le tableau d'avancement d'une base B avec l'eau est :

Equation de la réaction		$\text{B}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{BH}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
Etat initial	$x = 0$	C.V	En excès	0	0
Etat final	$x_{\text{eq}}$	C.V- $x_{\text{eq}}$	En excès	$x_{\text{eq}}$	$x_{\text{eq}}$

➤ La base le plus soluble dans l'eau, est.....

Pour des solutions basiques de mêmes concentrations, la base la plus forte (qui dissocie rapidement dans l'eau) est celle dont le **taux d'avancement final** est ..... donc c'est celle pour laquelle le **pH** est ..... ou de celle de **pK<sub>A</sub>** est ..... (c-à-d la constante d'acidité **K<sub>A</sub>** est.....).

**Exemple :** La base .... est plus forte que la base .....

La base	$\tau$	pH	C(mol/L)	pK <sub>A</sub>	K <sub>A</sub>
B <sub>1</sub> : CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	25%	11,4	10 <sup>-2</sup>	10,7	2.10 <sup>-11</sup>
B <sub>2</sub> : NH <sub>3</sub>	4%	10,6	10 <sup>-2</sup>	9,20	6,3.10 <sup>-10</sup>

### III. Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques:

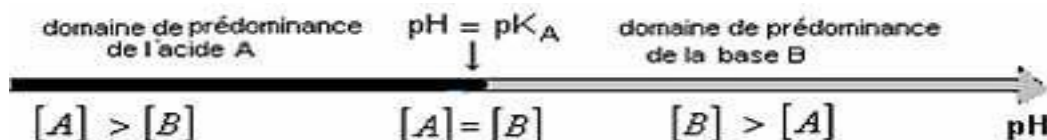
#### 1. Diagramme de prédominance :

Relation liant le pH et le pK<sub>A</sub> est 
$$pH = pK_A + \log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

- Si  $pH = pK_A$ ,  $\log \frac{[B]}{[A]} = 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} = 1 \Rightarrow [B] = [A]$  aucune des espèces A et B ne prédomine.

- Si  $pH < pK_A$ .....

- Si  $pH > pK_A$ .....



**Exemple :** Quelle est l'espèce prédominante dans la solution d'acide méthanoïque :

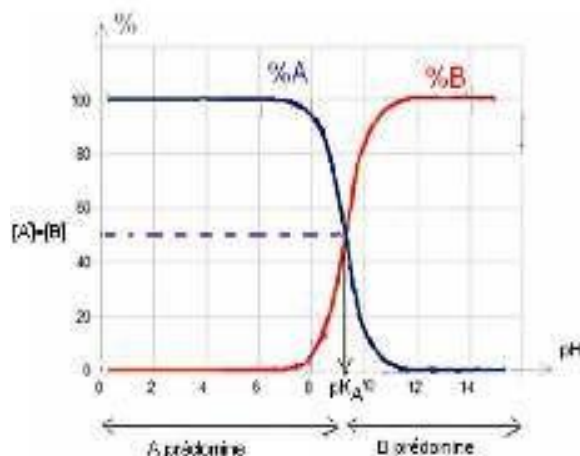
On donne :  $pK_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,75$  ;  $pH = 4,82$

#### 2. Diagramme de répartition :

On considère une solution contenant l'acide A et sa base conjuguée B.

On appelle pourcentage de l'acide A dans la solution, la grandeur :

.....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....



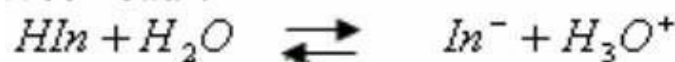
On appelle pourcentage de la base B dans la solution, la grandeur:

.....  
 .....

### 3. Application cas de l'indicateur coloré.

Les indicateurs colorés acido-basique sont constitués par des couples acide/base :  $\text{HIn}/\text{In}^-$  dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes dans une solution aqueuse.

L'équation de la réaction de **HIn** avec l'eau est :



Elle se caractérise par une constante d'acidité :

- La solution prend la teinte de la forme basique  $\text{In}^-$

Si .....  $\Rightarrow$  .....  $\Rightarrow$  .....

La solution prend la teinte de la forme acide **HIn**

Si .....  $\Rightarrow$  .....  $\Rightarrow$  .....

Dans le cas où  $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$  aucune forme ne prédomine, la solution prendra une couleur appelée **teinte sensible** (mélange des couleurs dues à la forme acide et à la forme basique) , si : .....

**Remarque :** On appelle cette zone  $pK_{A, \text{Ind}} - 1 < \text{pH} < pK_{A, \text{Ind}} + 1$  : **zone de virage de l'indicateur coloré.**

**Exemple :** Diagramme de prédominance pour l'hélianthine:



#### Exemples

Indicateur	Couleur		$pK_{A, \text{Ind}}$	Zone de virage
	Acide	Base		
Hélianthine	Jaune orangé	rouge	3,7	3,1 – 4,4
Vert de Bromocrésol	jaune	bleu	4,7	3,8 - 5,4
Rouge de Méthyle	jaune	rouge	5,1	4,8 - 6,0
Bleu de Bromothymol	jaune	bleu	7,0	6,0 - 7,6
phénolphtaléine	incolore	rose-violet	9,4	8,2 - 10,0

### IV- Constante d'acidité associée à une réaction acido-basique.

Soit une réaction acido-basique entre l'acide  $\text{A}_1\text{H}$  d'un couple  $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$  de constante d'acidité  $K_{A1}$  et la base  $\text{A}_2^-$  d'un couple  $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$  de constante d'acidité  $K_{A2}$

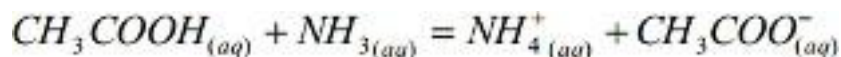
Equation de la réaction :  $\text{A}_1\text{H} + \text{A}_2^- = \text{A}_1^- + \text{A}_2\text{H}$

**Déterminons la constante d'équilibre de cette réaction :**

.....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....



**Exercice d'application** Soit une équation de réactions entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac est :



Déterminer la constante d'équilibre associée à la réaction

La valeur de la constante :  $\frac{NH_4^+}{NH_3} ; pK_a = 9,2 ; \frac{CH_3COOH}{CH_3COO^-} ; pK_a = 4,7$  donc  $K = 3,1.10^4$

## V-Titrages acido-basiques :

### 1- Qu'est-ce qu'un titrage acido-basique ?

Le dosage (ou titrage) consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique présente dans une solution dite solution **titrée** en faisant réagir cette solution avec une solution de concentration connue dite solution **titrante**.

La réaction du dosage doit être :

- **Rapide** : C'est à dire que l'état final du système doit être atteint dans une courte durée.
- **Totale** : C'est à dire que le réactif limitant est toujours entièrement consommé.
- **Unique** : la réaction entre l'espèce titrant et l'espèce titré,

## VI- Titrage pH-métrique d'une réaction acido-basique:

### 1 -Dispositif d'un titrage acido-basique suivi par pH-métrie

Pour réaliser le titrage d'un acide par une méthode pH-métrique, on réalise un montage permettant, tout au long du titrage, de mesurer le pH de la solution contenue dans le bécher ainsi que le volume de soude versé.

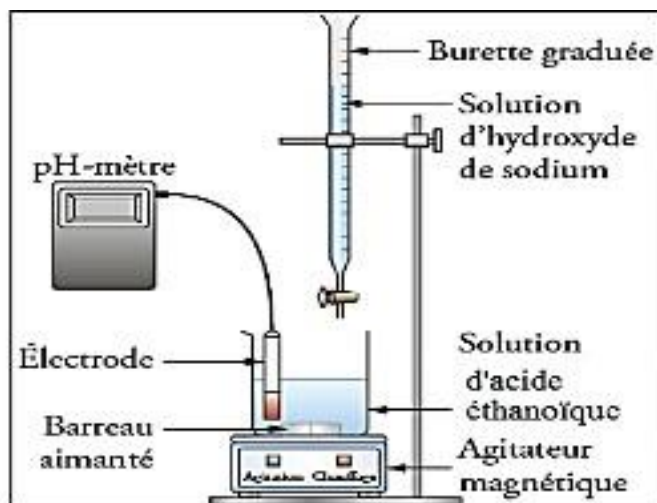
#### Activité 1

- On introduit dans un bécher un volume  $V_A = 20 \text{ cm}^3$ , mesuré à la pipette jaugée, de solution d'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  de concentration inconnue  $C_A$

- La burette graduée contient de la soude de concentration  $C_B = 0,020 \text{ mol / L}$ .

- Un pH-mètre, préalablement étalonné, permet de suivre le pH de la solution après chaque ajout d'hydroxyde de sodium.

- Toutes les mesures sont faites à  $25^\circ\text{C}$ .



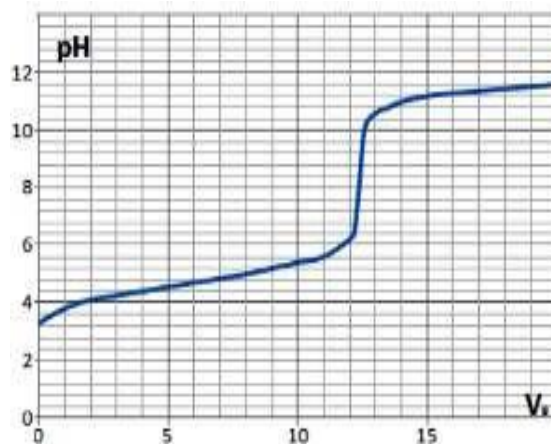
On verse progressivement la soude (Hydroxyde de sodium ( $Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ )) et, après chaque ajout, on mesure le pH de la solution. On obtient les résultats suivants :

pH	0	1	2	4	6	8	9	10	11	12	12,2	12,4	12,6	13	13,5	14	15	16
$V_B$ (ml)	3,3	3,8	4,1	4,4	4,7	5	5,2	5,4	5,6	6,2	6,5	8,3	10,1	10,6	10,8	11	11,2	11,3

## 2- La courbe de titrage

La courbe de titrage pH-métrique est la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume  $V_B$  de solution titrant versée. **La courbe présente 3 parties distinctes :**

- Pour  $V_B$  variant de 0 à 12mL, le pH varie peu, le réactif limitant est  $\text{OH}^-$ , le réactif en excès  $\text{CH}_3\text{COOH}$  impose un pH acide.
- Pour  $V_B$  variant de 12 à 13mL, on observe une importante variation de pH, la courbe change de concavité.
- Pour  $V_B$  supérieur à 16mL, le pH augmente lentement vers la valeur  $\text{pH} = 12$  (correspondant au pH de la solution de soude ajoutée). Le réactif limitant est  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , le réactif en excès est  $\text{OH}^-$ . Le milieu est de plus en plus basique.



## 3- L'équivalence

### Définition :

- A l'équivalence, les réactifs (réactif titrant et le réactif titré) sont intégralement consommés.
- L'équivalence est atteinte lorsque le mélange devient **stœchiométrique**.
  - Avant l'équivalence, c'est le **réactif titrant** qui est limitant.
  - Après l'équivalence, c'est le **réactifs titré** qui est limitant

**La suite d'activité 1 :** Titrage l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  par l'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ )

### 1. Ecrire l'équation de la réaction du titrage.

.....

### 2. Compléter le tableau d'avancement ci-dessous :

Equation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$			
Etat	Avancement	Quantités de matières en (mol)			
Etat initial	0	.....	.....	.....	.....
Etat en cours de transformation	$x$	.....	.....	.....	.....
Etat d'équivalence	$X_E$	.....	.....	.....	.....

### 3. Déterminer la relation d'équivalence, et en déduire l'expression concentration de $C_A$ .

.....

.....

.....

.....

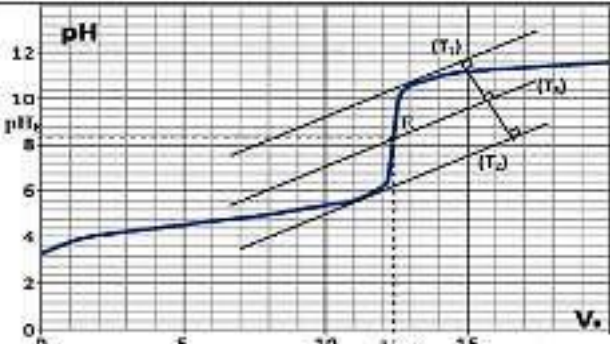
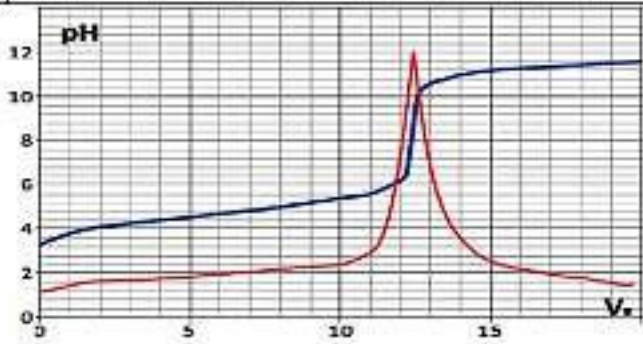
## 4- Détermination du point équivalent.

Le point E d'équivalence est un point d'inflexion pour la courbe  $\text{pH} = f(V)$  autour duquel la courbe est symétrique

**A partir de la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$ , (ci-dessous ). Déterminer le points d'équivalence ( $V_{BE}$  ;  $\text{pH}_E$ ) . Puis calculer la concentration  $C_A$ .**

.....

.....

La méthode des tangentes	La variation $\frac{dpH}{dV_B}$
la méthode des tangentes parallèles (schéma ci-dessous) : Les droites $T_1$ et $T_2$ , parallèles, sont tangentes à la courbe. La droite $T_3$ est équidistante de $T_1$ et $T_2$ . Le point d'équivalence E est le point d'intersection de la courbe et de la droite $T_3$	Au point d'équivalent la courbure change (point d'inflexion en mathématiques). En ce point, le coefficient directeur de la tangente passe par un maximum. Au point équivalent E : la courbe $\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)$ passe par un maximum
	

## VIII- –Suivi colorimétrique d'un titrage acido-basique :

### 1-Principe

- S'il s'agit uniquement de repérer  $V_E$ , on peut utiliser un indicateur coloré acido-basique convenablement choisi. Cela évitera de mesurer le pH tout au long du titrage.
- Dans un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée par le changement de couleur d'un indicateur coloré ajouté dans la solution titrée.

### 2- Choix de l'indicateur

On choisit un indicateur coloré tel que le point équivalent se situe dans sa zone de virage de couleur (la zone de virage contient le  $pH_E$  du point équivalent ). **La zone de virage** de l'indicateur coloré qui contient la valeur du pH de l'équivalence est l'indicateur convenable pour le titrage colorimétrique.

**Exemple :** D'après l'Activité 1 et le tableau suivant. Choisir, en justifiant la réponse, l'indicateur coloré convenable pour le repérer l'équivalence dans le titrage colorimétrique.

Indicateur coloré	Rouge de crésol	BBT	phénolphtaléine
zone de virage	7,2 - 8,8	7,6 - 6,0	10,0 - 8,2

### 3- Taux d'avancement final des réactions de titrage

On met dans un bécher un volume  $V_A=20,0 \text{ mL}$  de solution d'acide éthanóïque de concentration  $C_A=10,0 \text{ mmol.l}^{-1}$ . On y ajoute un volume  $V_B=5,0 \text{ mL}$  de solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B=20,0 \text{ mmol.l}^{-1}$ .

L'équation de la réaction de titrage est :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

1. A partir de la courbe  $pH = f(V_B)$  d'activité 1, déterminer la valeur de pH à volume  $V_B=5,0 \text{ mL}$ .

2. En comparant le volume  $V_B$  avec  $V_{BE}$  ; et précisé le réactif limitant dans ce cas.



### 3. Compléter Le tableau d'avancement ci-dessous :

Equation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$				
Etat	Avancement	Quantités de matières en (mol)				
Etat initial	0	.....	.....		.....	.....
Etat intermédiaire	..	.....	.....		.....	.....
Etat .....	...	.....	.....		.....	.....

4. A l'aide du tableau d'avancement montrer que  $\tau = 1 - \frac{(V_A + V_B)}{C_B \cdot V_B} \cdot 10^{(pH - pK_e)}$

#### En générale :

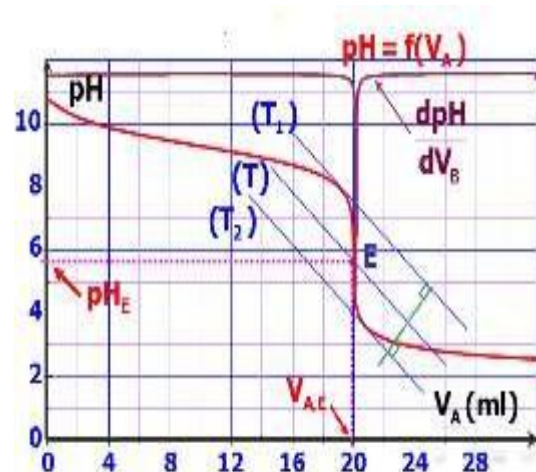
Le taux d'avancement final de la réaction de titrage pour des différentes volumes  $V_B < V_{BE}$  on obtient  $\tau = 1$  c'est à dire que la transformation associée à la réaction de titrage acido-basique est toujours totale

#### 2- Dosage d'une base par acide

**Activité :** Dosage d'une solution d'ammoniac  $\text{NH}_3(\text{aq})$  de concentration  $C_b$  et de volume  $V_b=10\text{ml}$ , par une solution d'acide chlorhydrique, de concentration  $C_a=10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Et on trace le graphe  $\text{pH}=f(V_A)$  (voir la figure ci-dessous)

##### 1-Écrire l'équation de la réaction de titrage:

##### 2- Déterminer la concentration $C_b$



## 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 =  $10 \text{ mmol/L}$  . 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  $\text{pH} = 5,0$ .

