



# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

## Exercice 1 : Etude d'une solution d'acide benzoïque.

L'acide benzoïque  $C_6H_5COOH$ , est utilisé comme produit de conserve dans l'industrie alimentaire. C'est un solide de couleur blanche.

Le but de cette partie est d'étudier la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau, et avec une solution d'hydroxyde de sodium. On prépare une solution aqueuse d'acide benzoïque, par dissolution d'un échantillon de masse  $m$  de cet acide dans l'eau distillée, pour obtenir un volume  $V = 100 \text{ mL}$  de solution de concentration molaire  $c_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On donne :

- Masse molaire d'acide benzoïque :  $M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .



**Réaction de l'acide benzoïque avec la solution d'hydroxyde de sodium :**

On verse dans un bêcher un volume  $V_a = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'acide benzoïque de concentration molaire  $c_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , et on y ajoute progressivement à l'aide d'une burette graduée une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $c_b = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Lorsque le volume d'hydroxyde de sodium versé dans le bêcher est  $V_b = 10 \text{ mL}$ , le pH de la solution dans le bêcher à  $25^\circ\text{C}$  est  $pH_2 = 3,7$ .

1. Ecrire l'équation modélisant la réaction se produisant dans la mélange ;
2. Calculer la quantité de matière  $n(OH^-)_V$  versée, et la quantité de matière  $n(OH^-)_r$  restante à la fin de la réaction.
3. Trouver l'expression du taux d'avancement final  $\tau$  de cette réaction en fonction de  $n(OH^-)_V$  et  $n(OH^-)_r$ . Conclure.

## Exercice 2 : R. de $RCOOH$ avec de l'eau et avec de l'ammoniac

Les acides carboxyliques sont des composés organiques qui présentent des propriétés acides dans les solutions aqueuses.

La formule générale pour les acides carboxyliques est  $C_nH_{2n+1}COOH$  où  $n$  entier naturel.

Pour préparer une solution ( $S_A$ ) d'acide carboxylique, on dissout dans de l'eau distillée une masse  $m = 450 \text{ mg}$  de cet acide pur et on ajoute de l'eau distillée pour obtenir un volume  $V_0 = 500 \text{ mL}$  de cette solution.

On Prend un volume  $V_A = 10 \text{ mL}$  de la solution ( $S_A$ ) et on la dose avec une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'hydroxyde de sodium ( $HO_{aq}^- + Na_{aq}^+$ ), de concentration molaire  $c_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On obtient l'équivalence acido-basique en ajoutant le volume  $V_B = 15 \text{ mL}$  de la solution ( $S_B$ ).

**Données :** \* La constante d'acidité de couple ( $NH_{4aq}^+ + NH_{3aq}$ ), :  $pK_{A1} = 9,2$

\* Masses molaire atomique :  $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

### 1. Détermination de la formule brute de l'acide carboxylique

1.1. Écrire l'équation modélisant la réaction de dosage.

1.2. Calculer la concentration molaire  $C_A$  de la solution ( $S_A$ ), puis montrer que la formule totale de l'acide carboxylique est :  $CH_3COOH$ .

## 2. Détermination de constante $pK_2$ de couple $CH_3COOH/CH_3COO^-$

On prend un volume  $V$  de la solution ( $S_A$ ) et on mesure le pH à  $25^\circ C$  on trouve  $pH = 3,3$ .

2.1. A l'aide du tableau descriptif de l'évolution du système, Donner l'expression d'avancement final  $x_f$  de la réaction d'acide avec l'eau en fonction de  $V$  et  $pH$ .

puis montrer l'expression suivante :  $\frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f} = 1 + C_A \cdot 10^{pH}$

$[CH_3COOH]_f$  et  $[CH_3COO^-]_f$  la concentration de deux espèces chimiques à l'équilibre.

2.2. En déduire la valeur de la constante  $pK_{A2}$ .

3. Réaction de l'acide  $CH_3COOH$  avec la base  $NH_3$ . On prend de la solution ( $S_A$ , un volume contenant une quantité de matière initiale  $n - i(CH_3COOH) = 3 \times 10^{-4} mol$  et on y ajoute un volume de la solution d'ammoniac contenant la même quantité de matière initiale  $n - i(NH_3) = n_0$ .

3.1. Écrire l'équation modélisant la réaction entre l'acide  $CH_3COOH$  et la base  $NH_3$ .

3.2. Calculer la constante d'équilibre  $K$  associée à la réaction étudiée.

3.3. Montrer que le taux d'avancement final  $\tau$  de cette réaction s'écrit sous la forme :  $\tau =$

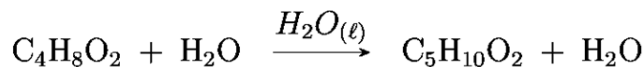
$$\frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}. \text{ Conclure?}$$



## Exercice 3 : Contrôle de la prop. d'un élément chim. ds un prod. ind

On utilise quelques produits industriels azotés dans le domaine agricole, à cause de leur teneur en élément Azote qui est considéré parmi les éléments nécessaires à la fertilisation du sol.

Un produit industriel, contient du nitrate d'ammonium  $NH_4NO_{3(s)}$  très soluble dans l'eau, de façon à ce qu'on peut considérer que cette dissolution est totale, et on la modélise par l'équation de réaction :



Le fabricant indique, sur la caisse d'emballage du produit industriel azoté, le pourcentage massique  $X$  de l'élément azote dans ce produit :  $X = 27 \%$ .

Le but de cet exercice est de s'assurer de cette valeur de  $X$ .

**On donne :**

— Masses molaires :  $M(O) = 16 g.mol^{-1}$ ,  $M(N) = 14 g.mol^{-1}$ ,  $M(H) = 1 g.mol^{-1}$ .

— Toutes les mesures de pH ont été effectuées à  $25^\circ C$ .

— Produit ionique de l'eau à  $25^\circ C$  :  $K_e = 10^{-14}$ .

— Constante  $pK_a$  du couple  $NH_4^+/NH_3$  :  $pK_a = 9,20$ .



### 1. Etude d'une solution aqueuse de nitrate d'ammonium $NH_4^+ + NO_3^-$ :

On prélève un volume  $V_S$  d'une solution ( $S$ ) de nitrate d'ammonium, de concentration molaire  $= 4,00 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$ . La mesure du pH de cette solution donne  $pH = 5,30$ .

1.1. Écrire l'équation modélisant la réaction de l'ion ammonium avec l'eau.

1.2. Calculer la valeur du taux d'avancement final de cette transformation, conclure?

1.3. S'assurer que la valeur du pKa du couple  $NH_4^+/NH_3$  est :  $pK_a = 9,20$ .

## 2. Détermination du pourcentage massique de l'élément azote dans un produit industriel :

On dissout dans l'eau pure, un échantillon du produit industriel azoté de masse  $m = 5,70$  g pour obtenir une solution aqueuse ( $S_A$ ) de volume  $V = 250$  mL.

On prélève de cette solution ( $S_A$ ), un volume  $V_A = 20,0$  mL, et on neutralise les ions ammoniums qui s'y trouvent par une solution aqueuse (SB) d'hydroxyde de sodium ( $Na_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$ ), de concentration molaire  $C_B = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'équivalence est atteinte lorsqu'on a versé un volume  $V_{BE} = 22,0$  mL de solution ( $S_B$ ).

2.1. Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction du dosage.

2.2. Trouver la quantité de matière  $n(NH_4NO_3)$  de nitrate d'ammonium contenue dans l'échantillon étudié. Et s'assurer de la valeur X du pourcentage massique de l'élément azote dans le produit industriel étudié.



## Exercice 4 : Acide lactique

L'acide lactique est un acide organique qui joue un rôle important dans les divers processus biochimiques.

L'acide lactique de formule  $CH_3CHOHCOOH$ , est produit par fermentation du lactose du lait à l'aide des bactéries.

La teneur d'un lait en acide lactique est un indice de sa fraîcheur.

Un lait est considéré comme frais, si la concentration massique  $C_m$  en acide lactique ne dépasse pas  $1,8 \text{ g.L}^{-1}$ .

Le but de cet exercice est de déterminer l'acidité d'un lait après quelques jours de sa conservation dans une bouteille. Pour simplifier, on notera le couple  $CH_3CHOHCOOH/CH_3CHOHCOO^-$  par ( $AH/A^-$ ). Et on considère que seul l'acide lactique est responsable de l'acidité.

**On donne :**

— Masse molaire moléculaire de l'acide lactique :  $M(C_3H_6O_3) = 90 \text{ g.mol}^{-1}$  ;

— Produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  :  $K_e = 10^{-14}$ .

1. On verse dans un bécher, un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_A$ ) d'acide lactique de concentration molaire  $C_A = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , puis on y ajoute un volume  $V_B = 5,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'hydroxyde de sodium  $Na_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$  de concentration molaire  $C_B = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La mesure du pH du mélange donne :  $\text{pH} = 4,0$ .

1.1. Ecrire l'équation modélisant la réaction ayant lieu.

1.2. Construire le tableau d'avancement de cette transformation, et déterminer la valeur de son taux d'avancement final  $\tau$ . Conclure ?

1.3. Montrer que la constante  $pK_A$  du couple (acide lactique/ion lactate) s'écrit :

$$pK_A = \text{pH} + \log \left( \frac{C_A \cdot V_A}{C_B \cdot V_B} + 1 \right) ? \text{ Calculer la valeur de } pK_A.$$



2. Détermination de la concentration massique  $C_m$  d'un lait :  
On verse dans un bécher, un volume  $V_A = 20\text{mL}$  d'un lait (S),  
et on le neutralise à l'aide de la solution aqueuse précédente  
d'hydroxyde de sodium, en utilisant le dispositif représenté  
sur la figure 1. L'équivalence est atteinte lorsque le volume de  
la solution d'hydroxyde de sodium versé est  $V_{BE} = 10\text{mL}$ .

- 2.1. Donner les noms correspondants aux numéros indiqués sur le dispositif (Figure 1).
- 2.2. Calculer la concentration massique  $C_m$  en acide lactique dans le lait (S). Conclure.
- 2.3. Le pH du mélange à l'équivalence est :  $pH_E = 8,0$ .

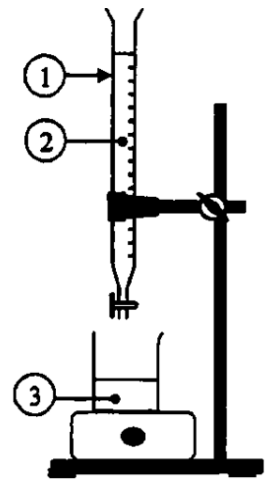


Figure 1



- a. Indiquer, parmi les indicateurs du tableau ci-contre, l'indicateur le plus convenable à ce dosage.
- b. Calculer le rapport  $\frac{[A^-]}{[AH]}$  des concentrations, dans la solution obtenue à l'équivalence. Déduire l'espèce prédominante

Indicateur coloré	Zone de virage
Rouge de méthyle	4,2 - 6,2
Rouge de phénol	6,6 - 8,4
Phénolphtaléine	8,2 - 10

## Exercice 5 : Etude de l'acidité de deux solutions acides

Cet exercice a pour but d'étudier la solution d'acide benzoïque et de comparer son acidité à celle de l'acide salicylique.

### 1. Etude de la solution d'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un solide blanc de formule  $C_6H_5COOH$ , il est utilisé comme conservateur alimentaire et il est naturellement présent dans certaines plantes.

Pour simplifier, on symbolise l'acide benzoïque par  $HA_1$

**Données :**

- Masse molaire moléculaire de l'acide  $HA_1$  :  $M(HA_1) = 122\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  :  $K_e = 10^{-14}$

On dissout une masse  $m = 305\text{mg}$  de l'acide benzoïque dans de l'eau distillée pour obtenir une solution aqueuse ( $S_A$ ) de volume  $V = 250\text{mL}$ .

La mesure du pH de la solution  $S_A$  donne  $\text{pH} = 3,10$ .

- 1.1. Calculer la concentration molaire  $C_A$  de la solution ( $S_A$ ).
- 1.2. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.
- 1.3. Exprimer la constante  $pK_A$  du couple  $HA_1/A_1^{-1}$  en fonction de  $C_A$  et  $\tau$ , le taux d'avancement final de la réaction d'acide benzoïque avec l'eau.
- 1.4. Calculer le  $pK_A$  et déduire l'espèce chimique prédominante dans la solution ( $S_A$ ) sachant que  $\tau = 7,94\%$ .

### 2. Réaction entre une solution d'acide benzoïque et l'hydroxyde de sodium

On mélange un volume  $V_A = 40,0\text{mL}$  de la solution  $S_A$  de l'acide benzoïque avec un volume  $V_B = 5,00\text{mL}$  d'une solution  $S_B$  d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B = 2,50 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



La mesure du pH du mélange obtenu donne  $\text{pH} = 3,80$ .

2.1. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu .

2.2. Calculer la quantité de matière  $n(\text{HO}^-)_f$  qui se trouve dans le mélange à l'état final.

2.3. En déduire le taux d'avancement final de la réaction. On peut utiliser le tableau d'avancement du système (On néglige les ions  $\text{HO}^-$  provenant de l'eau )

### 3. Comparaison de l'acidité de deux solutions

On prépare une solution ( $S_1$ ) d'acide benzoïque et une solution ( $S_2$ ) d'acide salicylique ayant la même concentration molaire  $C$ , et on mesure la conductivité de chacune d'elle, on trouve alors :

— Pour la solution ( $S_1$ ) :  $\sigma_1 = 2,36 \times 10^{-2} \text{S.m}^{-1}$  ;

— Pour la solution ( $S_2$ ) :  $\sigma_2 = 0,86 \times 10^{-2} \text{S.m}^{-1}$



On symbolise l'acide salicylique par  $\text{HA}_2$ .

On rappelle l'expression de la conductivité d'une solution ionique :  $\sigma = \sum \lambda_i \cdot [\text{X}_i]$  dont  $\lambda_i$  est la conductivité molaire ionique de l'ion  $\text{X}_i$  et  $[\text{X}_i]$  la concentration de cet ion dans la solution.

$$\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \lambda_{(\text{A}_1^-)} = 3,20 \cdot 10^{-3} \text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \lambda_{(\text{A}_2^-)} = 3,62 \cdot 10^{-3} \text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

On néglige la contribution des ions  $\text{HO}^-$  à la conductivité de la solution.

On symbolise le taux d'avancement final de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau par  $\tau_1$  et le taux d'avancement final de la réaction de l'acide salicylique avec l'eau par  $\tau_2$ . Calculer le rapport  $\frac{\tau_1}{\tau_2}$

Que peut-on déduire à propos des acidités des solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) ?

## Exercice 6 : Identification de deux solutions acides

Un technicien de laboratoire a préparé une solution ( $S_1$ ) d'un acide carboxylique  $\text{RCOOH}$  et une solution ( $S_2$ ) d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  et il a mis chacune d'elles dans un flacon, mais il a oublié de marquer leur nom sur les deux flacons.

Donnée : Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide perchlorique avec l'eau est  $\tau = 1$ .

Pour identifier les deux solutions et déterminer la concentration de chacune d'elles, le technicien du laboratoire a dosé ces deux solutions avec une solution ( $S_b$ ) d'hydroxyde de sodium .

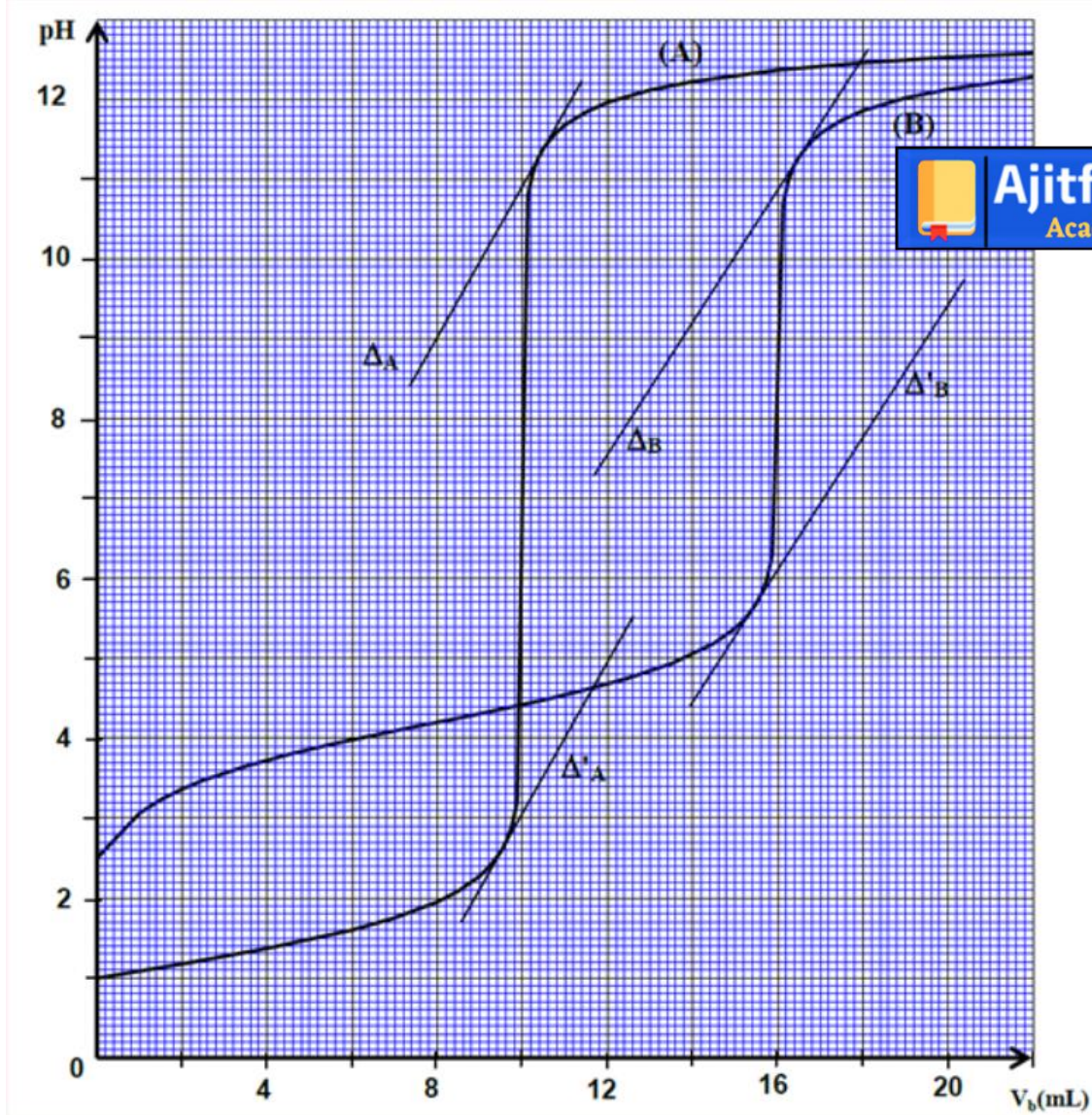
Il a prélevé le même volume  $V = 10 \text{mL}$  de ( $S_1$ ) et de ( $S_2$ ) et il les a dosés avec la même solution ( $S_b$ ) de concentration  $C_b = 0,1 \text{mol.L}^{-1}$ . Le suivi de l'évolution du pH au cours du dosage lui a permis d'obtenir les deux courbes (A) et (B) ci-dessous représentant les variations du pH en fonction du volume  $V_b$  de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté.  $\Delta A$  et  $\Delta' A$  sont deux parallèles tangentes à la courbe (A) et  $\Delta B$  et  $\Delta' B$  deux parallèles tangentes à la courbe (B).

1. Ecrire l'équation de la réaction de chaque acide avec l'eau .

2. Ecrire l'équation de la réaction du dosage pour chaque acide .

3. En utilisant les tangentes, déterminer le pH du mélange à l'équivalence pour chacune des deux courbes en précisant la méthode suivie, en déduire, en justifiant la réponse, la courbe obtenue au cours du dosage de la solution ( $S_1$ ).





- Déterminer la concentration de chacune des solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ).
- A l'aide du tableau d'avancement de la réaction de l'acide carboxylique avec l'eau, déterminer la valeur de la constante  $pK_A$  du couple acide/base de cet acide.

## Exercice 7 : Réactivité des ions éthanoate

L'éthanoate de sodium est un composé chimique de formule  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , soluble dans l'eau, il est considéré comme une source des ions éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

L'objectif de cette partie est l'étude de la réaction des ions éthanoate avec l'eau d'une part et avec l'acide méthanoïque d'autre part.

Données :

- La masse molaire de l'éthanoate de sodium  $M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ g.mol}^{-1}$
- Le produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  est :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
- La constante d'acidité du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  à  $25^\circ\text{C}$  est  $K_{A1} = 1,6 \times 10^{-5}$
- Toutes les mesures sont faites à la température  $25^\circ\text{C}$ .

### 1. Etude de la réaction des ions éthanoate avec l'eau .

On dissout dans l'eau distillée des cristaux d'éthanoate de sodium de masse  $m = 410\text{mg}$  pour obtenir une solution  $S_1$  non saturée de volume  $V = 500 \text{ mL}$  et de concentration  $C_1$ .

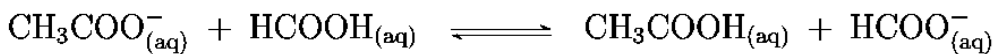
On mesure le pH de la solution  $S_1$ , on trouve  $\text{pH} = 8,4$ .

- 1.1. Ecrire l'équation de la réaction entre les ions éthanoate et l'eau .
- 1.2. En utilisant le tableau d'avancement de la réaction, exprimer le taux d'avancement final  $\tau_1$  de cette réaction en fonction de  $K_e$ ,  $C_1$  et pH. Calculer  $\tau_1$ .
- 1.3. Exprimer la constante d'équilibre  $K$ , associée à l'équation de cette réaction, en fonction de  $C_1$  et  $\tau_1$ , puis vérifier que  $K = 6,3 \times 10^{-10}$ .
- 1.4. On prend un volume de la solution  $S_1$  et on y ajoute une quantité d'eau distillée pour obtenir une solution  $S_2$  de concentration  $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer dans ce cas le taux d'avancement final  $\tau_2$  de la réaction entre les ions éthanoate et l'eau. Conclure .

## 2. Etude de la réaction des ions éthanoate avec l'acide méthanoïque.

On mélange un volume  $V_1 = 90,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration  $C = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$  de même concentration  $C$ .

On modélise la transformation qui a eu lieu par une réaction chimique d'équation :



On exprime la conductivité  $\sigma$  du mélange réactionnel à un instant  $t$  en fonction de l'avancement  $x$  de la réaction par la relation :  $\sigma = 81,9 + 1,37 \cdot 10^4 \cdot x$  avec  $\sigma$  en  $\text{mS.m}^{-1}$  et  $x$  en mol.

- 2.1. On mesure la conductivité du mélange réactionnel à l'équilibre, on trouve :  $\sigma = 83,254 \text{ mS.m}^{-1}$ .
  - a. Vérifier que la valeur de la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction est  $K \approx 10$ .
  - b. En déduire la valeur de la constante d'acidité  $K_{A2}$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
- 2.2. Calculer le pH du mélange à l'équilibre .En déduire les deux espèces chimiques prédominants dans le mélange à l'équilibre parmi les espèces chimiques suivants  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ;  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOO}^-$

## Exercice 8 : Dosage d'une solution d'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un composé organique de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Il est utilisé dans la fabrication de plusieurs colorants organiques et aussi utilisé comme matière conservatrice dans l'industrie des produits agroalimentaires.

L'objectif de cet exercice est le dosage d'une solution d'acide benzoïque et la détermination de la valeur du  $pK_A$  du couple  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ .

Données :

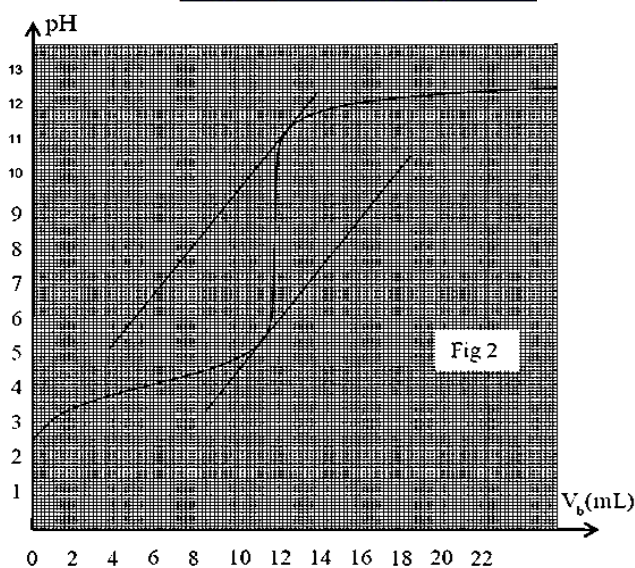
- Toutes les mesures sont effectuées à  $25^\circ\text{C}$
- Les conductivités molaires ioniques en  $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  Sont :  $\lambda_1 = \lambda_{\text{Na}^+} = 5$ ,  $\lambda_2 = \lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = 3,2$ ,  $\lambda_3 = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1$
- On néglige la conductivité molaire ionique des ions  $\text{HO}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

### 1. Dosage d'une solution d'acide benzoïque

On dose une solution (S) d'acide benzoïque de volume  $V = 15,2\text{mL}$  et de concentration  $C$  avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 2,0 \times 10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$ .

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction du dosage.
- 1.2. On obtient au cours de ce dosage l'évolution du pH de la solution en fonction du volume  $V_b$  de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté, fig 2.
  - a. Déterminer la concentration de la solution de l'acide benzoïque.
  - b. Déterminer le pH du mélange à l'équivalence.
- 1.3. On dispose de deux Indicateurs colorés Indiqués dans le tableau suivant : Choisir l'indicateur coloré qui convient à ce dosage. Justifier votre choix.

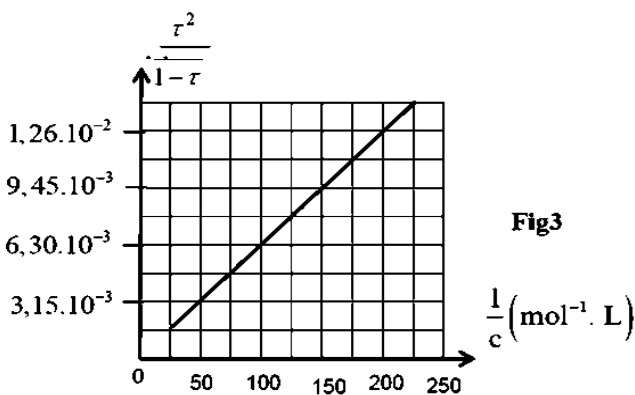
L'indicateur coloré	Zone de virage
hélianthine	3,2-4,4
Phénolphthaléine	8,2-10,0



### 2. Détermination de la constante d'acidité $pK_A$ du couple $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$

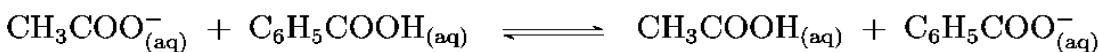
A l'aide des mesures du pH des solutions aqueuses d'acide benzoïque de concentrations différentes, on détermine le taux d'avancement final  $\tau$  de chaque solution. La courbe de la figure 3 représente la fonction  $\frac{\tau^2}{1-\tau}$  en fonction de  $\frac{1}{c}$ .

- 2.1. Trouver l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$  en fonction de  $\tau$  et  $C$ .
- 2.2. En exploitant la courbe de la figure 3, déterminer la valeur du  $pK_A$ .



### 3. Réaction de l'acide benzoïque avec l'ion éthanoate

Dans un flacon contenant de l'eau on introduit  $n_0 = 3 \times 10^{-3}\text{mol}^{-1}$  d'acide benzoïque et  $n_0 = 3 \times 10^{-3}\text{mol}^{-1}$  d'éthanoate de sodium  $CH_3COONa$ . On obtient une solution aqueuse de volume  $V = 100\text{mL}$ . On modélise la transformation chimique qui s'effectue par l'équation suivante :



La mesure de la conductivité du milieu réactionnel à l'équilibre donne la valeur  $\sigma = 255\text{mS.m}^{-1}$ .

- 3.1. Montrer que l'expression de l'avancement finale de la réaction s'écrit :

$$x_f = \frac{\sigma.V - n_0(\lambda_1 + \lambda_2)}{\lambda_2 - \lambda_3} \text{ Calculer sa valeur.}$$

- 3.2. Trouver l'expression de la constante d'équilibre  $K$  associé à l'équation de la réaction en fonction de  $x_f$  et  $n_0$ . Calculer sa valeur.



# Exercice 9 : Étude d'une solution d'ammoniac et d'hydroxylamine

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est un gaz soluble dans l'eau et donne une solution basique. Les solutions commerciales d'ammoniac sont concentrées et sont souvent utilisées dans les produits sanitaires après dilution.

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 :  $\rho = 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$
- 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  $K_{A1}$
- la constante d'acidité du couple :  $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$  est  $K_{A2}$



## 1. 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  $P = 37\%$ .

- 1.1. 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  $M(\text{HCl})$ . vérifier que  $C_0 = 11,6 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 1.2. Calculer le volume qu'il faut prélever de la solution commerciale pour préparer 1L de la solution  $S_A$ .

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

2.1. 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. Montrer que :

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

2.2. On mesure le  $\text{pH}_1$  d'une solution  $S_1$  d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  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  $\text{pH}_2 = 9,0$ . 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.

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

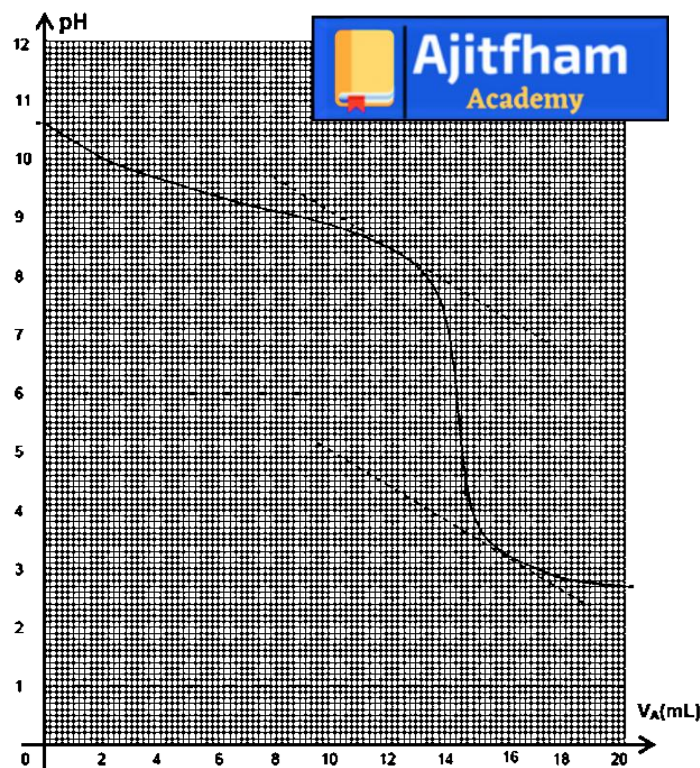


Fig 1

### 3. 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  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  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  $\text{pH} = f(V_A)$  (fig 1). On atteint l'équivalence lorsqu'on ajoute le volume  $V_{AE}$  de la solution  $S_A$ .

3.1. Ecrire l'équation de la réaction du dosage.

3.2. En utilisant la valeur du pH correspondant à l'addition de 5mL d'acide chlorhydrique, calculer le taux d'avancement final de la réaction du dosage. Conclure .

3.3. Déterminer le volume  $V_{AE}$ . En déduire  $C'$  et  $C_B$ .

3.4. Parmi les indicateurs colorés indiqués dans le tableau ci-dessous, choisir celui qui conviendra le mieux à ce dosage.

L'indicateur coloré	Zone de virage
hélianthine	3,1-4,4
Rouge de chlorophénol	5 ,2 - 6 ,8
Phénolphtaléine	8,2-10,0



## Exercice 10 : Etude de la réaction de l'acide benzoïque

Le benzoate de méthyle est un composé organique ayant l'odeur du gironfle est utilisé dans l'industrie des parfums, il est obtenu par la réaction d'un alcool avec l'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})}$ . l'acide benzoïque se trouve sous forme de poudre blanche, est utilisé dans l'industrie alimentaire autant qu'élément conservateur.

Données :

- La masse molaire de l'acide benzoïque :  $M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$ . - La conductivité molaire ionique à  $25^\circ\text{C}$  :  $\lambda_1 = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  et  $\lambda_2 = \lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = 3,25 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ,

### 1. Etude de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau

On dissout une masse  $m$  d'acide benzoïque dans l'eau distillée, on obtient une solution S de volume  $V = 200 \text{ mL}$  et de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Lorsqu'on mesure la conductivité de la solution S, on trouve  $\sigma 29,0 \text{ mS.m}^{-1}$ .

1.1. Calculer la valeur de la masse  $m$ .

1.2. Etablir le tableau d'avancement et calculer le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction qui a lieu.

1.3. Trouver l'expression du pH la solution S en fonction de  $C$  et  $\tau$ . Calculer sa valeur.

1.4. En déduire la valeur de la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ .

### 2. Dosage acide – base

Pour déterminer le degré de pureté du poudre de l'acide benzoïque, On réalise l'expérience suivante :

2.1. On dissout une masse  $m' = 1,00 \text{ g}$  d'une poudre d'acide benzoïque dans un volume  $V_B = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$  de concentration  $C_B = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  de façon à ce que les ions hydroxyde soient majoritaires par rapport aux molécules  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . On note  $n_0$  la quantité de matière initiale d'acide benzoïque ;

Exprimer, à la fin de la réaction, la quantité de matière des ions  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  restant en fonction de  $C_B$ ,  $V_B$  et  $n_0$ .

2.2. On dose l'excès des ions  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  avec une solution d'acide chlorhydrique  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  de concentration  $C_A = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ . On atteint l'équivalence lorsqu'on verse un volume  $V_{AE} = 12,0 \text{ mL}$  de la solution d'acide chlorhydrique. On note  $x_E$  l'avancement de la réaction du dosage à l'équivalence. Trouver l'expression de  $n_0$  en fonction de  $x_E$ ,  $C_B$  et  $V_B$ .

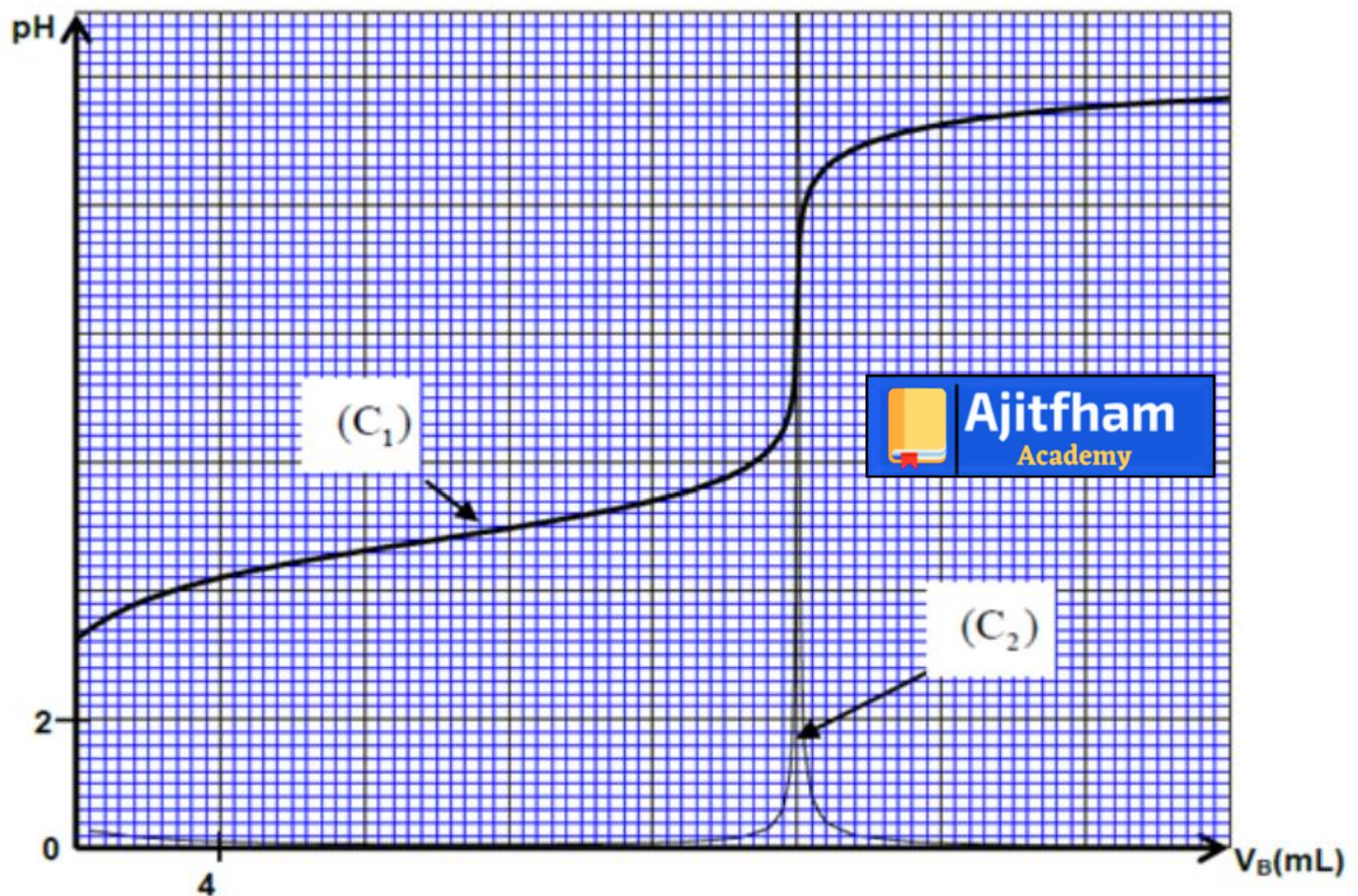
2.3. Calcule  $n_0$ .

2.4. En déduire le rapport massique de l'acide benzoïque pur dans la poudre étudiée.

## Exercice 11 : Dosage de l'acide éthanoïque

On prépare une solution aqueuse ( $S_A$ ) d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de volume  $V = 1 \text{ L}$  et de concentration molaire  $C_A$ , en dissolvant une quantité de masse  $m$  de cet acide dans l'eau distillée. On dose un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  de la solution ( $S_A$ ) en suivant les variations du pH en fonction du volume  $V_B$  versé d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$  de concentration molaire  $C_B = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction du dosage.
2. A partir des mesures obtenues, on a tracé la courbe ( $C_1$ ) représentant  $\text{pH} = f(V_B)$  et la courbe ( $C_2$ ) représentant  $\frac{d\text{pH}}{dV_B} = g(V_B)$  (figure).
  - a) Déterminer le volume  $V_{BE}$  de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.
  - b) Trouver la valeur de la masse  $m$  nécessaire à la préparation de la solution ( $S_A$ ).
3. Montrer que la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau est limitée.
4. Etablir, pour un volume  $V_B$  versé avant l'équivalence, l'expression :  $V_B \cdot 10^{-\text{pH}} = K_A \cdot (V_{BE} - V_B)$  avec  $V_B \neq 0$ . En déduire la valeur du  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ .



# Exercice 12 : Etude d'une solution aqueuse d'ammoniac et de sa réaction avec un acide

Données :

- Toutes les mesures sont effectuées à  $25^{\circ}\text{C}$ ,
- Le produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$
- On note  $pK_A(\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}) = pK_{A1}$ ,
- $pK_A(\text{CH}_3\text{NH}_3^+_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{NH}_2_{(\text{aq})}) = pK_{A2} = 10,7$



## 1. Etude d'une solution aqueuse d'ammoniac

1.1. On prépare une solution aqueuse  $S_1$  d'ammoniac de concentration molaire  $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . La mesure du pH de la solution  $S_1$  donne la valeur  $pH_1 = 10,6$ .

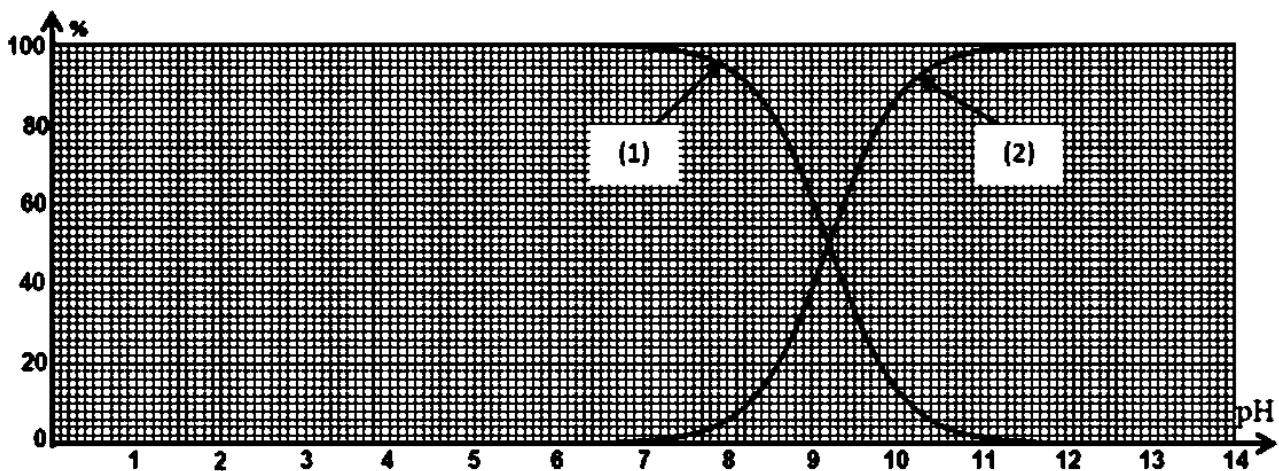
1.1.1. Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

1.1.2. Trouver l'expression du taux d'avancement final  $\tau_1$  de la réaction en fonction de  $C_1$ ,  $pH_1$  et  $K_e$ . Vérifier que  $\tau_1 = 4\%$ .

1.1.3. Trouver l'expression de la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction en fonction de  $C_1$  et de  $\tau_1$ . Calculer sa valeur.

1.2. On dilue la solution  $S_1$ , on obtient alors une solution  $S_2$ . On mesure le pH de la solution  $S_2$  et on trouve  $pH_2 = 10,4$ .

Les courbes de la figure ci-dessous représentent le diagramme de distribution de la forme acide et de la forme basique du couple  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ .



1.2.1. Associer, en justifiant, la forme basique du couple  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$  à la courbe qui lui correspond.

1.2.2. A l'aide des courbes représentées sur la figure, déterminer :

a)  $pK_{A1}$ .

b) le taux d'avancement  $\tau_2$  de la réaction dans la solution  $S_2$ .

1.2.3. Que peut-on déduire en comparant  $\tau_1$  et  $\tau_2$  ?

## 2. Etude de la réaction de l'ammoniac avec l'ion méthylammonium

On mélange dans un bécher un volume  $V_1$  de la solution aqueuse  $S_1$  d'ammoniac de concentration molaire  $C_1$  avec un volume  $V = V_1$  d'une solution aqueuse  $S$  de chlorure de méthylammonium  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  de concentration molaire  $C = C_1$ .

2.1. Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'ammoniac avec l'ion méthylammonium  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+_{(\text{aq})}$ .

- 2.2. Trouver la valeur de la constante d'équilibre  $K'$  associée à l'équation de cette réaction.
- 2.3. Montrer que l'expression de la concentration de  $[\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq})]$  et celle de  $[\text{NH}_4^+(\text{aq})]$  dans le mélange réactionnel à l'équilibre, s'écrit : 
$$[\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{eq} = [\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq})]_{eq} = \frac{C}{2} \cdot \frac{\sqrt{K'}}{1 + \sqrt{K'}}$$
- 2.4. Déterminer le pH du mélange réactionnel à l'équilibre.

## Exercice 13 : Etude de la réaction du benzoate de sodium avec l'acide éthanoïque

On mélange à  $25^\circ\text{C}$ , un volume  $v_1$  d'une solution aqueuse de benzoate de sodium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$  de concentration molaire  $C_1$  avec un volume  $V_2 = V_1$  d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration molaire  $C_2 = C_1$

1. Ecrire l'équation modélisant la réaction qui se produit.
2. Montrer que la constante d'équilibre associée à cette réaction est  $K \approx 0,25$ .
3. Exprimer le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction en fonction de  $K$ .
4. Trouver l'expression du pH du mélange réactionnel en fonction de  $pK_A$  et  $\tau$ . Calculer sa valeur.

**Données :**

$$pK_{A2}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,2; pK_{A1} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,8,$$

## Exercice 14 : Etude d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque

L'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$  est une substance naturelle secrétée par les fourmis et les abeilles. On peut aussi le synthétiser dans les laboratoires pour être utilisé dans les industries de textile, cuir, teintures, insecticides...

L'acide méthanoïque est à l'état liquide dans les conditions ordinaires.

Cette partie a pour objectif :

- la vérification du pourcentage massique  $p$  de l'acide méthanoïque dans une solution commerciale de cet acide.
- la détermination de la valeur du  $pK_A$  du couple  $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}/\text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$  par deux méthodes différentes.

L'étiquette d'un flacon d'une solution commerciale ( $S_0$ ) d'acide méthanoïque porte les informations suivantes :

- Masse molaire :  $M(\text{HCOOH}) = 46\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Densité :  $d = 1,15$ .
- Pourcentage massique :  $p = 80\%$ .



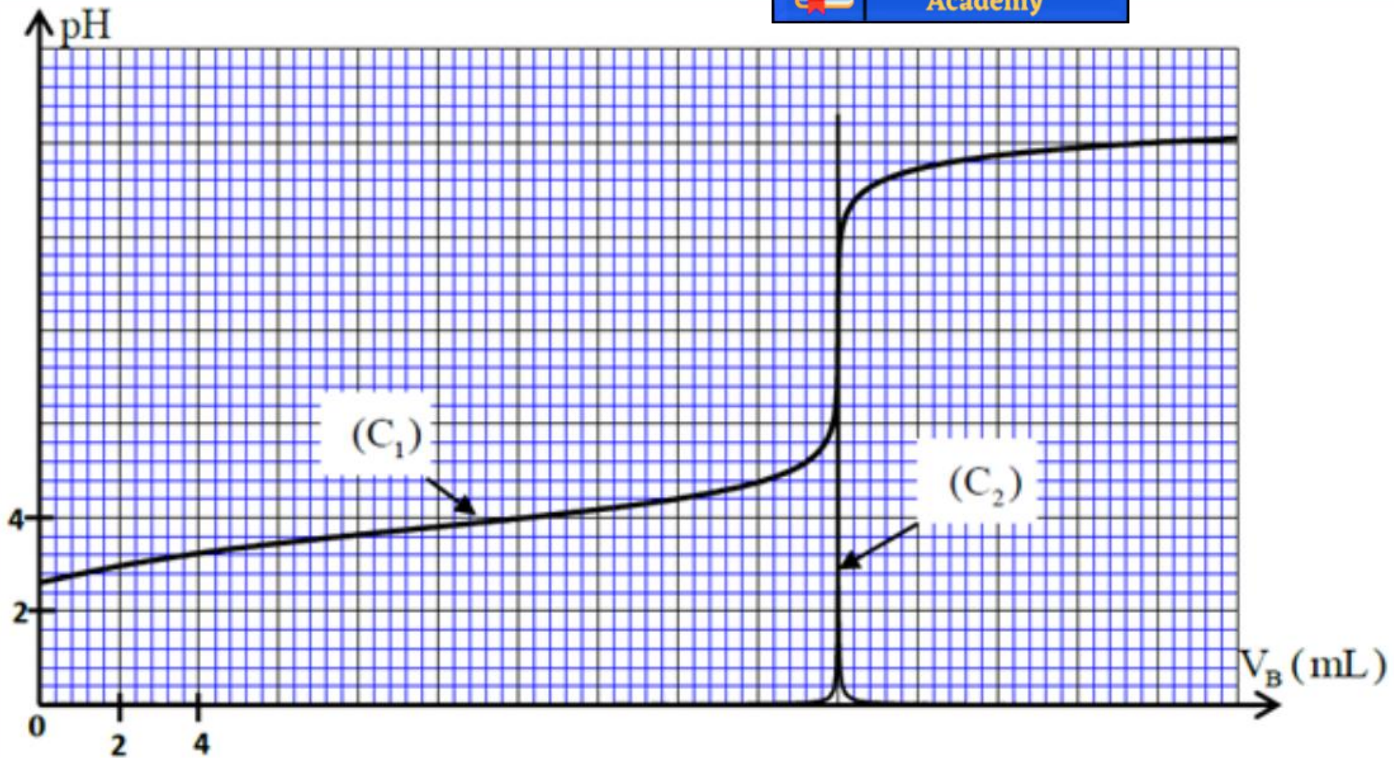
**Données :**

- $p = 80\%$ , signifie que 100g de solution commerciale contient 80g d'acide pur ;
  - Masse volumique de l'eau :  $\rho_e = 1\text{Kg}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
  - Les conductivités molaires ioniques :  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,5 \times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{HCOO}^-} = 5,46 \times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
  - On néglige l'influence des ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  sur la conductivité de la solution étudiée.
- On prépare une solution aqueuse (S) d'acide méthanoïque de concentration molaire  $C$  et de volume  $V_S = 1\text{L}$  en ajoutant le volume  $V_0 = 2\text{mL}$  de la solution commerciale ( $S_0$ ), de concentration molaire  $C_0$ , à l'eau distillée.

## 1. Détermination du $pK_A$ du couple $\text{HCOOH}_{(aq)}/\text{HCOO}^-_{(aq)}$ par dosage :

On dose le volume  $V_A = 50\text{mL}$  de la solution (S) par une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'hydroxyde de sodium  $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$  de concentration molaire  $C_B = 0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , en suivant les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V_B$  versé de la solution ( $S_B$ ).

A partir des mesures obtenues, on a tracé la courbe ( $C_1$ ) représentant  $\text{pH} = f(V_B)$  et la courbe ( $C_2$ ) représentant  $\frac{d\text{pH}}{dV_B} = f(V_B)$  (figure).



- 1.1. Ecrire l'équation chimique modélisant la transformation ayant lieu lors du dosage.
- 1.2. Déterminer le volume  $V_{BE}$  versé à l'équivalence et calculer la concentration  $C$  de la solution (S).
- 1.3. Vérifier que la valeur de  $p$  est celle indiquée sur l'étiquette.
- 1.4. En se basant sur le tableau d'avancement, déterminer l'espèce prédominante parmi les deux espèces  $\text{HCOOH}$  et  $\text{HCOO}^-$  dans le mélange réactionnel après l'ajout du volume  $V_B = 16\text{mL}$  de la solution ( $S_B$ ). Déduire la valeur du  $pK_A(\text{HCOOH}_{(aq)}/\text{HCOO}^-_{(aq)})$ .

## 2. Détermination du $pK_A$ du couple $\text{HCOOH}_{(aq)}/\text{HCOO}^-_{(aq)}$ par conductimétrie :

On prend un volume  $V_1$  de la solution (S) de concentration  $C = 4 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , puis on mesure sa conductivité, on trouve :  $\sigma = 0,1\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ .

- 2.1. Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.
- 2.2. Trouver l'expression de l'avancement final  $x_f$  de la réaction en fonction de  $\sigma$ ,  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ,  $\lambda_{\text{HCOO}^-}$  et  $V_1$ .
- 2.3. Montrer que le taux d'avancement final est  $\tau \approx 6,2\%$ .
- 2.4. Trouver l'expression du  $pK_A(\text{HCOOH}_{(aq)}/\text{HCOO}^-_{(aq)})$  en fonction de  $C$  et  $\tau$ . Calculer sa valeur.



## Exercice 15 : Etude d'une solution aqueuse d'acide propanoïque

Les acides carboxyliques sont des substances chimiques que l'on trouve dans des composés organiques naturels ou synthétiques. Ces acides sont utilisés dans la production de diverses substances comme les esters, caractérisés par leurs arômes, qui sont exploités dans différents domaines comme l'industrie pharmaceutique et l'agroalimentaire...

On s'intéresse dans cette partie à l'étude d'une solution aqueuse d'acide propanoïque  $C_2H_5COOH_{(aq)}$ .

**Données :**

— Les masses molaires :  $pK_A(C_2H_5COOH_{(aq)}/C_2H_5COO^-_{(aq)}) = 4,9$

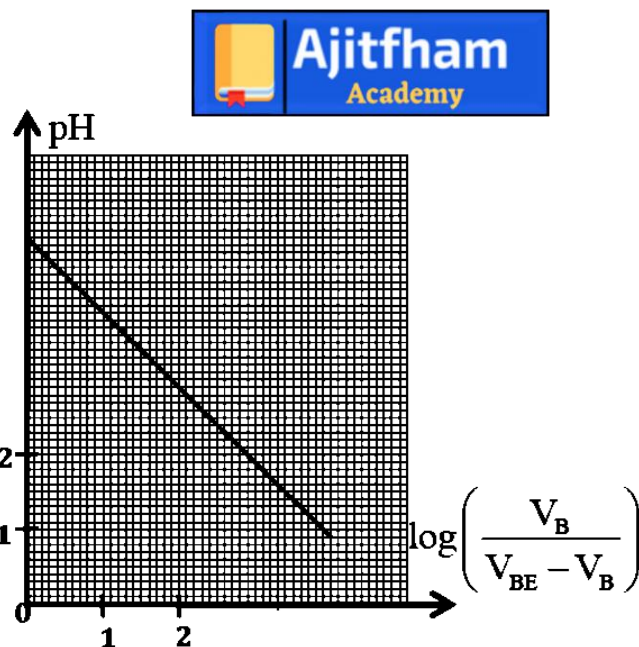
1. On dispose d'une solution aqueuse d'acide propanoïque de concentration molaire  $C$  et de volume  $V$ . La mesure du pH de la solution donne la valeur  $pH = 2,9$ .

(a) Ecrire l'équation modélisant la réaction de l'acide propanoïque avec l'eau.

(b) Exprimer le pH de la solution en fonction du  $pK_A$  du couple  $C_2H_5COOH_{(aq)}/C_2H_5COO^-_{(aq)}$  et de la concentration des deux espèces chimiques  $C_2H_5COOH_{(aq)}$  et  $C_2H_5COO^-_{(aq)}$  en solution.

(c) Montrer que le taux d'avancement final de la réaction s'écrit sous la forme :  $\tau = \frac{1}{1 + 10^{pK_A - pH}}$  et calculer sa valeur.

2. On prend un volume  $V_A$  d'une solution aqueuse d'acide propanoïque de concentration molaire  $C_A$  auquel on ajoute progressivement une solution aqueuse ( $S_B$ ) d'hydroxyde de sodium  $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$  de concentration molaire  $C_B$ . On suit les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V$  ajouté de la solution ( $S_B$ ). A partir des mesures obtenues, on a tracé la courbe ci-contre représentant les variations du pH du mélange réactionnel en fonction de  $\log\left(\frac{V_B}{V_{BE} - V_B}\right)$  avec  $V_B < V_{BE}$  où



$V_{BE}$  est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté à l'équivalence.

(a) Ecrire l'équation modélisant la réaction du dosage.

(b) Trouver, pour un volume  $V_B$  ajouté de la solution  $S_B$ , l'expression du rapport  $\frac{[C_2H_5COOH_{(aq)}]}{[C_2H_5COO^-_{(aq)}]}$  en fonction de  $V_B$  et  $V_{BE}$ .

(c) Retrouver la valeur de  $pK_A(C_2H_5COOH_{(aq)}/C_2H_5COO^-_{(aq)})$ .

# Exercice 16 : Etude d'une solution aqueuse d'un acide HA

On prépare une solution aqueuse  $S_A$  d'acide 2-méthylpropanoïque, noté HA, de volume  $V$  et de concentration molaire  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On désigne par  $A^-$  la base conjuguée de HA .  
La mesure du pH de A S donne  $\text{pH}=3,44$  .

1. Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'acide HA avec l'eau.
2. Calculer le taux d'avancement final de la réaction et déduire l'espèce chimique prédominante du couple  $HA_{(aq)}/A^-_{(aq)}$ .
3. Trouver l'expression du  $pK_A$  du couple  $HA_{(aq)}/A^-_{(aq)}$  en fonction de  $C$  et de  $\text{pH}$ . Vérifier que  $pK_A \approx 4,86$ .
4. On prend un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  de la solution aqueuse  $S_A$  auquel on ajoute progressivement un volume  $V_B$  d'une solution aqueuse  $S_B$  d'hydroxyde de sodium  $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$  de concentration molaire  $C_B = C$  avec  $V_B = 20 \text{ mL}$ .
  - (a) Ecrire l'équation modélisant la réaction chimique qui se produit (cette réaction est considérée totale).
  - (b) Trouver la valeur du volume  $V_B$  de la solution  $S_B$  ajouté lorsque le  $\text{pH}$  du mélange réactionnel prend la valeur  $\text{pH}=5,50$  .

## Exercice 17



**Etude de quelques solutions aqueuses faisant intervenir le couple  $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$**

**Données :** - Toutes les mesures sont effectuées à  $25^\circ\text{C}$  ; - Le produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$  ;  
- La constante d'acidité du couple  $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$  est :  $K_A = 5 \times 10^{-8}$ .

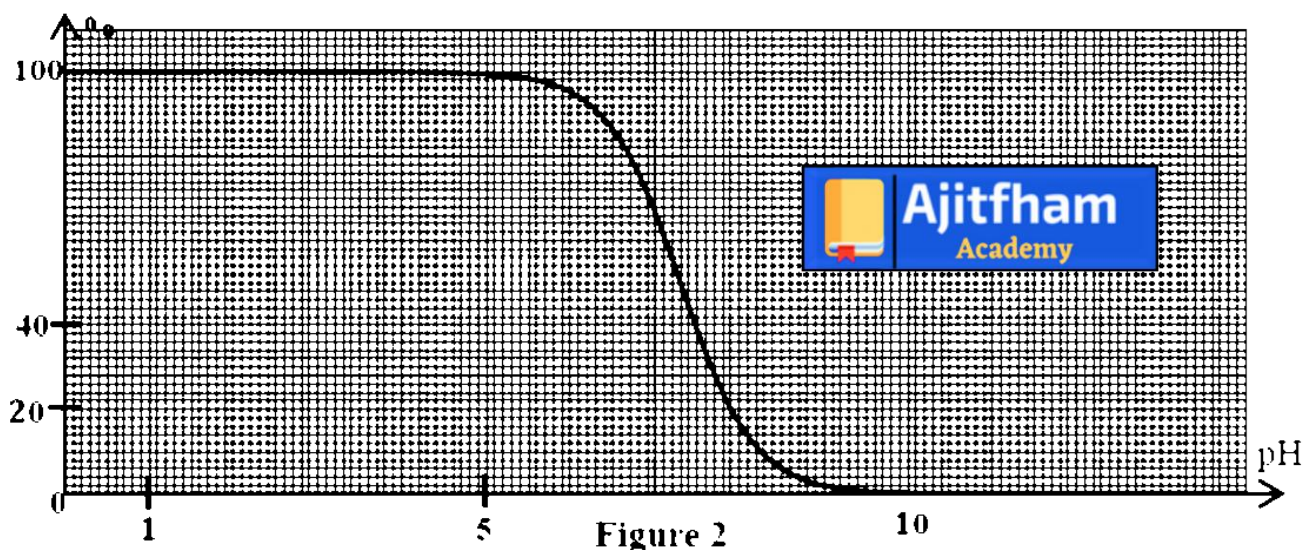
La mesure du  $\text{pH}$  d'une solution aqueuse (S) d'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  de concentration molaire  $C$  et de volume  $V$  donne  $\text{pH}=5,5$ .

1. Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'acide hypochloreux avec l'eau.
2. Trouver l'expression de la concentration molaire  $C$  en fonction du  $\text{pH}$  et de  $K_A$ . Calculer sa valeur.
3. On définit la proportion de l'espèce basique  $\text{HClO}$  dans une solution par :
$$\alpha(\text{ClO}^-) = \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{ClO}^-] + [\text{HClO}]}$$
 Montrer que :  $\alpha(\text{ClO}^-) = \frac{K_A}{K_A + 10^{-\text{pH}}}$
4. La courbe de la figure 2 représente l'évolution en fonction du  $\text{pH}$  de la proportion de l'une des formes basique ou acide (exprimée en pourcentage) du couple  $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$ .
  - 4.1. A quelle forme du couple  $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$  est associée cette courbe ?
  - 4.2. En utilisant le graphe de la figure 2, identifier, en justifiant, l'espèce prédominante du couple  $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$  dans la solution (S).
5. On mélange un volume  $V_A$  d'une solution d'acide hypochloreux de concentration molaire  $C_A$  avec un volume  $V_B$  d'une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$  de concentration molaire  $C_B = C_A$ . Le  $\text{pH}$  de la solution obtenue est  $\text{pH}=7,3$ .
  - 5.1. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction qui se produit





5.2. En se basant sur le graphe de la figure 2, calculer la valeur du rapport  $\frac{[HClO]}{[ClO^-]}$ . Que peut-on en déduire ?



## Exercice 18 : Dosage de l'acide lactique dans un lait

L'acidité d'un lait augmente par fermentation lactique en cas de mauvaise conservation. Le dosage de l'acide lactique de formule  $CH_3-CHOH-COOH$  permet donc d'apprécier l'état de conservation du lait.

Moins le lait est frais, plus il contient de l'acide lactique.

On se propose de doser l'acide lactique présent dans un lait de vache, qui n'a subi aucun traitement, par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. On supposera que l'acidité du lait est due uniquement à l'acide lactique.

L'acide lactique sera simplement noté HA.

**Données** :- Toutes les mesures sont effectuées à  $25^\circ C$ ; - Le produit ionique de l'eau :  $K_E = 10^{-14}$ ; - Masse molaire de l'acide lactique :  $M = 90 g \cdot mol^{-1}$ .

### 1. Préparation de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $Na_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$ :

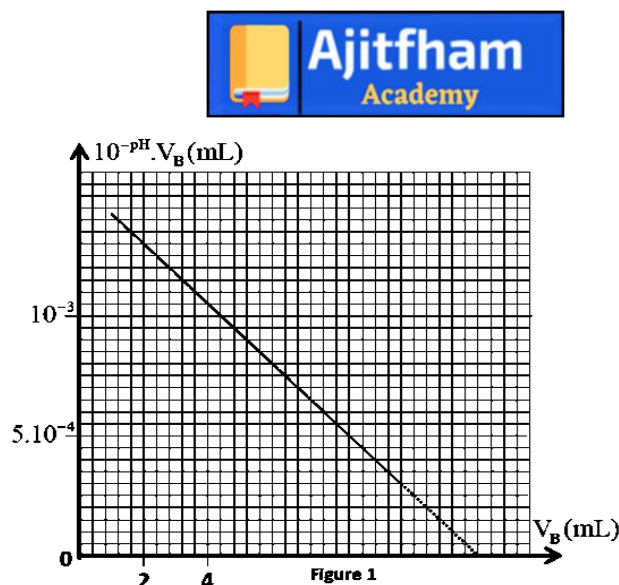
On prépare une solution aqueuse  $S_B$  d'hydroxyde de sodium  $Na_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$  de volume  $V = 1,0L$  et de concentration molaire  $C_B$ , par dissolution d'une masse de soude dans de l'eau distillée. La mesure du pH de la solution  $S_B$  donne  $pH = 12,70$ .

1.1. Etablir l'expression du pH de la solution  $S_B$  en fonction de  $K_e$  et de  $C_B$ .

1.2. Vérifier que  $C_B \simeq 5,0 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$

### 2. Contrôle de la qualité d'un lait de vache

Un technicien de laboratoire dose l'acidité d'un lait de vache. Il réalise le titrage pH-métrique à l'aide de la solution aqueuse  $S_B$  d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B$ . Pour cela il introduit, dans un bécher un volume  $V_A = 25,0mL$  de lait, puis il verse progressivement un volume  $V_B$  de la solution  $S_B$  et note pour chaque volume versé le pH du mélange réactionnel. On note  $V_{BE}$  le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence et  $K_A$  la constante d'acidité du couple  $AH_{(aq)}/A_{(aq)}^-$ .



- 2.1. Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction du dosage.
- 2.2. Etablir la relation permettant de déterminer la concentration  $C_A$  en acide lactique du lait en fonction de  $V_A$ ,  $C_B$  et  $V_{BE}$ .
- 2.3. Etablir la relation :  $V_B \cdot 10^{-pH} = K_A(V_{BE} - V_B)$  avec  $0 < V_B < V_{BE}$
- 2.4. La courbe de la figure 1 représente les variations de  $V_B \cdot 10^{-pH}$  en fonction de  $V_B$  :  $V_B \cdot 10^{-pH} = f(V_B)$ . En s'aidant de la courbe de la figure 1 :
  - 2.4.1. déterminer le volume  $V_{BE}$  et en déduire la concentration  $C_A$ .
  - 2.4.2. déterminer le  $pK_A$  du couple  $AH_{(aq)}/A_{(aq)}^-$ .
- 2.5. Dans l'industrie alimentaire, l'acidité d'un lait s'exprime en degré Dornic, noté °D. Un degré Dornic (1°D) correspond à  $1,0 \cdot 10^{-1}$  g d'acide lactique par litre de lait. Un lait est considéré comme frais s'il a une acidité comprise entre 15°D et 180D. Le lait étudié peut-il être considéré comme frais ? Justifier la réponse.



## Exercice 19 : Réactions acido-basiques

Les acides carboxyliques sont des composés organiques, qui entrent dans la composition de beaucoup de substances utilisées dans notre vie quotidienne tels, les médicaments, les arômes, les aliments. On se propose, dans cette partie, de déterminer la formule chimique d'un acide carboxylique de formule générale  $C_nH_{2n+1}COOH$  (avec  $n \in N$ ) et d'étudier certaines réactions de cet acide avec d'autres composés.

**Données :**  $M(C) = 12g \cdot mol^{-1}$ ;  $M(H) = 1g \cdot mol^{-1}$ ;  $M(O) = 16g \cdot mol^{-1}$ .

On prépare une solution aqueuse (S), de volume  $V = 500mL$ , d'un acide carboxylique en dissolvant une quantité de cet acide pur de masse  $m = 2,3g$  dans de l'eau distillée.

On prend un volume  $V_A = 10mL$  de la solution (S) que l'on dose avec une solution aqueuse  $S_B$  d'hydroxyde de sodium  $Na_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$  de concentration molaire  $C_B = 0,10mol \cdot L^{-1}$ . Le volume de la solution  $S_B$  versé à l'équivalence est  $V_{BE} = 10,0mL$ .

1. Ecrire, en utilisant la formule générale de l'acide, l'équation modélisant la réaction du dosage .
2. Déterminer la concentration  $C_A$  de l'acide dans la solution (S), et en déduire que la formule chimique de cet acide est  $HCOOH$ .
3. Le pH de la solution (S) est  $pH = 2,38$ .
  - 3.1. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction. Conclure.
  - 3.2. Déterminer la valeur du rapport  $\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$
  - 3.3. Vérifier que  $pK_A(HCOOH/HCOO^-) = pK_{A1} \simeq 3,74$ .
4. On mélange un volume  $V_1$  de la solution (S) avec le même volume  $V_1$  d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium  $CH_3COOH_{(aq)} + Na_{(aq)}^+$  de même concentration  $C_A$ ; le pH du mélange est  $pH = 4,25$ .



Trouver l'expression du pH du mélange réactionnel en fonction de  $pK_{A1}$  et de  $pK_{A2} = pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-)$  et en déduire la valeur du  $pK_{A2}$ .

## Exercice 20 : À propos de l'acide formique

L'acide carboxylique le plus simple est l'acide méthanoïque ou formique  $\text{HCOOH}$ . Dans la nature, on le trouve dans les orties et dans le venin de plusieurs insectes comme les abeilles et les fourmis. Quand une fourmi pique un corps, elle injecte, à chaque piqûre, environ un volume  $V_i = 6,00 \times 10^{-3} \text{cm}^3$  d'une solution  $S_1$ , ce qui représente la majorité du volume total de la solution urticante disponible dans l'abdomen d'une "fourmi typique". Le volume d'acide méthanoïque contenu dans la solution  $S_1$  représente 50 % de  $V_i$ .

**Données :**

- Masse volumique de l'acide méthanoïque :  $\rho = 1,22 \text{g.cm}^{-3}$  ;
  - Masses molaires :  $M(\text{HCOOH}) = 46,0 \text{g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{NaHCO}) = 84,0 \text{g.mol}^{-1}$  ;
  - Couples acide/base :  $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})_{(\text{aq})} / \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$  ;  $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} / \text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$ .
1. Montrer que la quantité de matière d'acide méthanoïque qu'une fourmi typique injecte à chaque piqûre est  $n_i \approx 7,96 \times 10^{-2} \text{mmol}$
  2. L'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$  est souvent utilisé pour traiter les piqûres de fourmis.
    - 2.1. Ecrire l'équation correspondant à la réaction entre l'hydrogénocarbonate de sodium et l'acide méthanoïque (cette réaction est supposée totale).
    - 2.2. Déterminer la masse d'hydrogénocarbonate de sodium nécessaire pour réagir complètement avec la quantité de matière de l'acide contenu dans la solution injectée.
  3. Dès que la solution est injectée, elle se dilue dans l'eau du corps pour produire une solution aqueuse d'acide méthanoïque  $S_2$ . On considère que la solution injectée se dissout immédiatement dans 1,00 mL d'eau du corps. On néglige dans le calcul le volume d'acide méthanoïque injecté. Le pH de la solution  $S_2$  est  $\text{pH} = 2,43$ .
    - 3.1. Déterminer le pourcentage de molécules d'acide méthanoïque réagies dans la solution  $S_2$ . Écrire alors l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.
    - 3.2. Montrer que  $\text{lep}K_A$  du couple  $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} / \text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$  est  $\text{pk}_A = 3,74$ .
  4. On prépare une solution aqueuse  $S_3$  d'acide méthanoïque de même concentration molaire que la solution  $S_2$ .
    - 4.1. On ajoute 50,0 mL d'eau distillée à 25,0 mL de la solution  $S_3$ . Trouver la valeur du pH de la solution obtenue.
    - 4.2. On ajoute 7,50 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$  de concentration molaire  $C_b = 0,1 \text{mol.L}^{-1}$  à 10,0 mL de la solution  $S_3$ .
      - 4.2.1. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit.
      - 4.2.2. Déterminer la valeur du pH du mélange réactionnel.

## Exercice 21 : Quelques réactions avec l'ion ammonium

Dans cette on se propose d'étudier : - Une solution aqueuse de chlorure d'ammonium ; - Le dosage des ions ammonium dans un médicament.

1. Etude d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium

## 1. Etude d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium

### Données :

- Toutes les mesures sont effectuées à 25°C,
- Les conductivités molaires ioniques à 25°C :
  - $\lambda_1 = \lambda_{H_3O^+_{(aq)}} = 34,9 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ ,
  - $\lambda_2 = \lambda_{NH_4^+_{(aq)}} = 7,34 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ ,
  - $\lambda_3 = \lambda_{Cl^-_{(aq)}} = 7,63 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ ,
- Masse molaire :  $M(NH_4Cl) = 53,5 g.mol^{-1}$



On rappelle l'expression de la conductivité  $\sigma$  d'une solution aqueuse ionique en fonction des concentrations molaires effectives des espèces ioniques  $X_i$  présentes en solution et les conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  :  $\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$ . On prépare une solution aqueuse (S) de chlorure d'ammonium  $NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$  de concentration molaire  $C = 5,0 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$ . La mesure de la conductivité de la solution (S) donne  $\sigma = 74,898 mS.m^{-1}$ .

- 1.1. Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction de l'ion ammonium  $NH_4^+_{(aq)}$  avec l'eau.
- 1.2. En négligeant la participation des ions hydroxyde  $HO^-$  à la conductivité de la solution, exprimer le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction en fonction de  $\sigma$ ,  $C$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ . Calculer sa valeur.
- 1.3. Trouver l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $NH_4^+_{(aq)}/NH_3(aq)$  en fonction de  $C$  et  $\tau$ . vérifier que  $pK_A(NH_4^+_{(aq)}/NH_3(aq)) = 9,2$ .
- 1.4. Dresser le diagramme de prédominance et déduire l'espèce prédominante du couple  $NH_4^+_{(aq)}/NH_3(aq)$ .
- 1.5. On dilue la solution (S) de chlorure d'ammonium.
  - a. Le taux d'avancement final de la réaction augmente.
  - b. Le quotient de réaction à l'équilibre  $Q_{r,eq}$  de la réaction reste constant.
  - c. L'avancement à l'équilibre  $x_{eq}$  ne varie pas.
  - d. Le  $pK_A(NH_4^+_{(aq)}/NH_3(aq))$  diminue.



## 2. Dosage des ions ammonium dans un médicament :

Le chlorure d'ammonium est utilisé dans les compléments alimentaires pour le bétail ou comme médicament pour traiter les calculs urinaires chez l'agneau. On le rencontre aussi dans des solutions médicamenteuses contre la toux.

Le laboratoire pharmaceutique vire à ce que la concentration massique en chlorure d'ammonium  $C_0 = 1,51 g.L^{-1}$ .

On prend un volume  $V_A = 20 mL$  de la solution ( $S_1$ ) auquel on ajoute progressivement un volume  $V_B$  de la solution ( $S_B$ ). Le volume ( $S_B$ ) versé à l'équivalence est  $V_{BE} = 28,3 mL$ .

- 2.1. Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction du dosage.
- 2.2. Calculer la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction du dosage.
- 2.3. L'indication portée par le flacon est-elle vérifiée? Justifier.

## Exercice 22 : Dosage d'une solution aqueuse de méthylamine

On dispose d'une solution aqueuse (S) de méthylamine  $CH_3NH_3$  de concentration C. On prélève un volume  $V=10\text{mL}$  de la solution (S) que l'on dose par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique  $H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$  de concentration  $C_A = 2 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ . La courbe de la figure 1 représente la variation du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V_A$  d'acide versée.

**Données :** - Toutes les mesures sont effectuées à  $25^\circ\text{C}$  ;  
- Le produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$ .

- Déterminer graphiquement les coordonnées  $V_E$  et  $pH_E$  du point d'équivalence.
- Déterminer la concentration C.
- Parmi les indicateurs colorés cités dans le tableau ci-dessous, indiquer celui qui convient le mieux pour un dosage colorimétrique de la solution(S). Justifier votre réponse.

Indicateur coloré	Zone de virage
Vert de bromocrésol	3,8 - 5,4
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6
Phénolphtaléine	8,2 - 10,0

- Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction du dosage.
- En s'aidant du tableau d'avancement de la réaction du dosage de la solution (S), montrer que pour  $V_A < V_E$  :

$$pH = pK_{A1} + \log\left(\frac{1}{y} - 1\right) \text{ avec } y = \frac{V_A}{V_E} \text{ et } pK_{A1} = pK_A(CH_3NH_3^+_{(aq)}/CH_3NH_2_{(aq)})$$

- Déterminer la valeur de y pour avoir  $pH = pK_{A1}$ . Déduire la valeur du  $pK_{A1}$ .
- Pour la solution (S) précédemment dosée :

- Écrire l'équation chimique modélisant la réaction de la méthylène avec l'eau.
- Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction. Que peut-on déduire ?

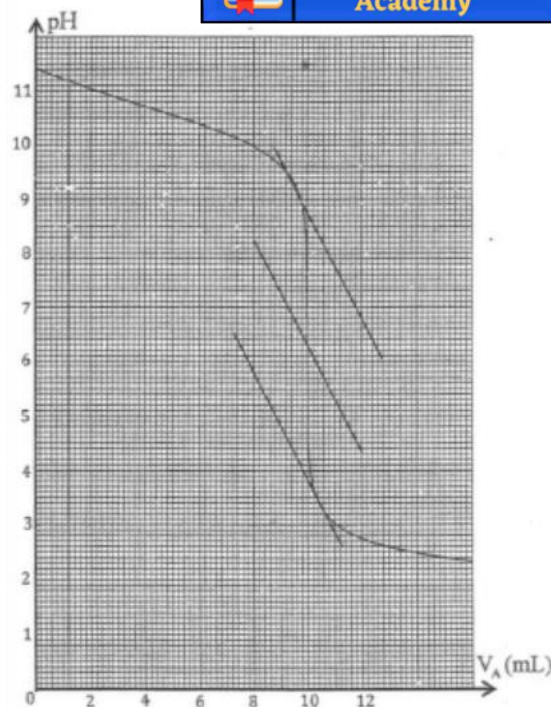


Figure 1

## Exercice 23 : Dosage d'une solution aqueuse d'ammoniac

On se propose d'étudier dans l'exercice, le dosage d'une solution aqueuse d'ammoniac  $NH_3$ , contenue dans un détergent, par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Le détergent est concentré pour être titré. Pour cel, on prend un volume de ce détergent et on le diluée 100 fois, on obtient ainsi une solution notée  $S_1$ .

**Données :** - Toutes les mesures sont effectuées à  $25^\circ\text{C}$  ;  
- Le produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$ .

On dose un volume  $V_B = 20\text{mL}$  de la solution  $S_1$ , en suivant les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V_A$  d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique  $H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$  de concentration molaire  $C_A = 2 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$

Le suivi pH-métrique de la transformation a permis d'obtenir la courbe (1) de la figure 2. Par ailleurs, un logiciel adapté a permis d'obtenir les courbes (2) et (3) représentant les variations de la concentration de l'espèce acide et celle de l'espèce basique du couple  $NH_4^+_{(aq)}/NH_3_{(aq)}$  en fonction du volume  $V_A$  versé (fig 3)

1. Ecrire l'équation chimique modélisant la réaction du dosage.
2. Déterminer graphiquement le volume  $V_{AE}$  de la solution d'acide chloridrique versé à l'équivalence.
3. Montrer que la concentration molaire  $C_D$  en ammoniac apporté du détergent concentré est  $C_D = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
4. Pour la solution ( $S_1$ ) dosé précédemment :
  - 4.1. Ecrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
  - 4.2. Déterminer, en s'aidant de la courbe (1), le pH de la solution  $S_1$ .
  - 4.3. Déterminer, par calcul, les concentrations molaires  $[NH_3]$  et  $[NH_4^+]$  dans la solution ( $S_1$ ).
  - 4.4. Déduire la valeur du  $pK_A(NH_4^+/NH_3(aq))$ .
5. Retrouver, en utilisant les 3 courbes, la valeur du  $pK_A(NH_4^+/NH_3(aq))$  déduite précédemment.
6. 6.1. Indiquer la courbe qui correspond à l'évolution de  $[NH_3]$  avec le volume  $V_A$  versé.
- 6.2. Trouver, en utilisant la courbe (1) et l'une des deux courbe (2) ou (3), la concentration molaire  $[NH_3]$  lorsque le pH du mélange réactionnel est  $\text{pH} = 8,8$ .

