

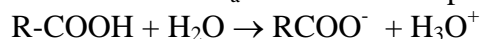
CORRECTION EXERCICES DE REVISION : REACTIONS ACIDE-BASE

Exercice 1 (D'après BTS BIOAC 2017 Titration d'un comprimé contenant de l'ibuprofène)

1. Étude de la réaction support du titrage

1.1. Expression la constante K associée à cette réaction :

La constante d'acidité K_a associée au couple R-COOH/R-COO⁻ a pour expression :



$$K_a = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

Sa valeur est de : $K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-4,5}$

L'expression de la constante K associée au titrage est :

$$K = \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH][OH^-]} = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH][OH^-][H_3O^+]} = \frac{K_a}{K_e}$$

1.2. Calcul de la valeur de K. D'après la question précédente, on a la relation :

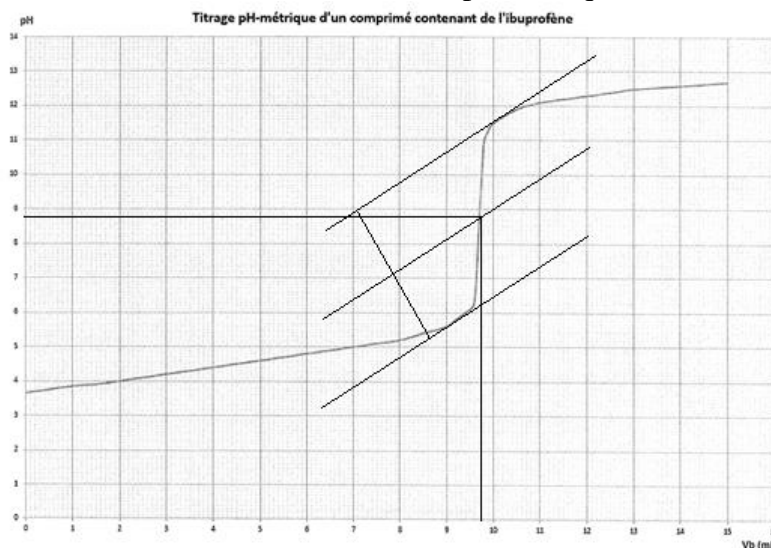
$$K = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4,5}}{10^{-14}} = 10^{9,5} = 3,16 \times 10^9$$

La constante K est très supérieure à 1 donc cette réaction est totale et est bien quantitative.

2. Exploitation du titrage

2.1. A l'équivalence, les quantités de matière des réactifs sont en proportions stoechiométriques.

2.2. Détermination sur la courbe les coordonnées du point d'équivalence E.



D'après le tracé précédent, le volume équivalent est de 9,7 mL pour un pH de 8,7.

2.3. Détermination la quantité de matière n_{ibu} d'ibuprofène dans la solution S. A l'équivalence, on a la relation :

$$n_{ibu} = n_{NaOH} = C_{NaOH} V_E = 0,2 \times 9,7 \times 10^{-3} = 1,94 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

2.4. Calcul de la masse m_{ibu} d'ibuprofène dans un comprimé. On a la relation :

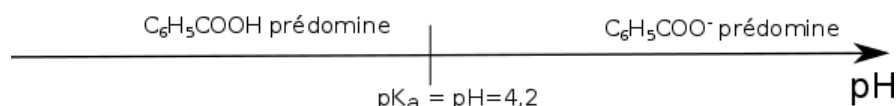
$$m_{ibu} = n_{ibu} M_{ibu} = 1,94 \times 10^{-3} \times 206 = 0,40 \text{ g}$$

2.5. Calcul du nombre maximal de comprimés de ce type qu'un adulte peut ingérer par jour. D'après l'énoncé, la masse maximale d'ibuprofène est de 1,2 g. Le nombre de comprimé est donc de : $N = \frac{1,2}{0,4} = 3$

Exercice 2 (D'après BTS BIOAC 2012 Etude de l'acide benzoïque et du benzoate de sodium)

1. Étude d'un soda

1.1. Domaines de prédominance de l'acide benzoïque et de l'ion benzoate.



1.2. Le pH de cette boisson vaut 3,0.

Sachant que le pH de cette boisson vaut 3,0, le constituant majoritaire de cette boisson est C₆H₅-COOH.

1.3. L'expression de la constante d'acidité K_a de ce couple est :

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} \quad \text{donc} \quad \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{K_a}{10^{-pH}}$$

1.4. Calcul de la valeur de ce rapport. D'après la question précédente, on a la relation :

$$\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{K_a}{10^{-pH}} = \frac{10^{-4,2}}{10^{-3,0}} = 10^{-1,2} = 6,3 \times 10^{-2}$$

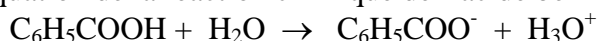
On a alors :

$$\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = 6,3 \times 10^{-2} \quad \text{donc} \quad [C_6H_5COOH] = 16[C_6H_5COO^-]$$

Le facteur 16 est plus grand que 10 donc le constituant majoritaire de cette boisson est C₆H₅-COOH à pH = 3,0.

2. Étude d'une solution d'acide benzoïque

2.1. Équation de la réaction chimique de l'acide benzoïque avec l'eau :



2.2. Expression du pH de la solution (S₁) puis calcul du pH.

	C ₆ H ₅ COOH	+	H ₂ O	→	C ₆ H ₅ COO ⁻	+	H ₃ O ⁺
E.I	C ₁		excès		0		0
E.F	C ₁ - x		excès		x		x

D'après ce tableau on a [C₆H₅COO⁻] = [H₃O⁺] et on a C₁ >> 1,0 × 10⁻² mol.L⁻¹ donc C₁ - x = C₁

D'après l'expression de K_a :

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{[H_3O^+][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[C_6H_5COOH]}$$
$$[H_3O^+]^2 = K_a [C_6H_5COOH] \quad \text{donc} \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_a [C_6H_5COOH]} = \sqrt{K_a \times C_1}$$
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log \sqrt{K_a \times C_1}$$

D'après l'expression précédente :

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log \sqrt{K_a \times C_1} = -\log \sqrt{10^{-4,2} \times 0,01} = 3,1$$

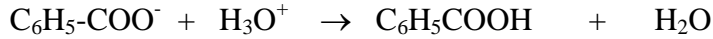
$$x = [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_1} = \sqrt{10^{-4,2} \times 0,01} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

x est bien négligeable devant C₁.

Le pH est bien supérieur à -log C₁=2 donc l'acide benzoïque est un acide faible qui réagit partiellement avec l'eau.

3. Étude d'une solution de benzoate de sodium

3.1. Equation de la réaction chimique mise en jeu lors de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique :



3.2. Étude de l'équilibre associé à la réaction chimique.

3.2.1. Expression littérale de la constante d'équilibre K associée à cette réaction en fonction de K_a :

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a}$$

3.2.2. Calcul de la valeur de la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-4,2}} = 10^{4,2} = 1,6 \times 10^4$$

K étant très grande, ($K > 10^3$) donc l'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$ réagit totalement avec l'ion oxonium H_3O^+ .

3.3. On filtre la solution obtenue et on mesure son pH. Celui-ci vaut 4,2.

3.3.1 $\text{pH} = \text{p}K_a$ donc il s'agit d'une solution tampon. Lorsque $\text{pH} = \text{p}K_a$, on a $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$.

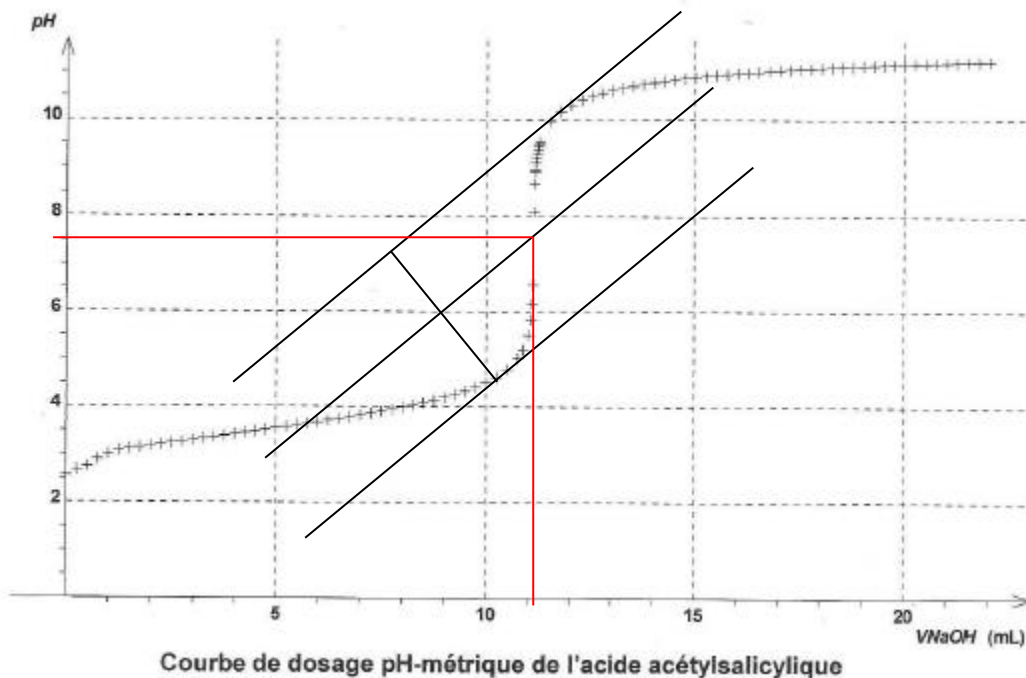
3.3.2 Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu, soit par dilution modérée, soit par ajout d'une faible quantité d'acide fort ou de base forte.

Exercice 3 (D'après BTS ABM 2016 Prévention de l'infarctus du myocarde)

1. D'après les données, le $\text{p}K_a$ du couple acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate est de 3,5. Lorsque le pH est supérieur à 3,5 l'espèce prédominante est l'ion acétylsalicylate. Dans ce cas, le pH est compris entre 7,3 et 7,4 donc supérieure à 3,5 donc le principe actif du comprimé est l'ion acétylsalicylate.

2. Coordonnées du point équivalent.

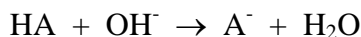
On détermine les coordonnées du point équivalent avec la méthode des tangentes.



Les coordonnées du point équivalent sont : $V = 10,2 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 7,5$

Le pH à l'équivalence est de 7,5 donc on peut choisir le BBT car sa zone de virage est comprise entre 6,0 et 7,6.

3. Equation-bilan du titrage acido-basique :



4. Calcul de la masse, m_a , d'acide acétylsalicylique dans le comprimé d'aspirine du Rhône®.

A l'équivalence, on a la relation :

$$n_a = n_{\text{OH}^-} \quad \text{donc} \quad C_a V_a = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{éq}}$$

$$C_a = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{éq}}}{V_a} = \frac{5 \times 10^{-3} \times 10,2}{10} = 5,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On a également :

$$C_a = \frac{n_a}{V} \quad \text{donc} \quad n_a = C_a \times V = 5,1 \times 10^{-3} \times 500,0 \times 10^{-3} = 2,55 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_a = \frac{m_a}{M_a} \quad \text{donc} \quad m_a = n_a \times M_a = 2,55 \times 10^{-3} \times 180 = 0,459 \text{ g} = 459 \text{ mg}$$

La masse d'acide acétylsalicylique dans le comprimé d'aspirine est donc proche de 500 mg.

5. Calcul de la fraction de ce comprimé.

Calcul de quantité de matière de principe actif dans un comprimé de KARDEGIC 160.

D'après la composition du médicament, ce comprimé est constitué de 288 mg d'acétylsalicylate de lysine. On a la relation :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{288 \times 10^{-3}}{312} = 9,23 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Pour 1 comprimé d'aspirine on a $2,55 \times 10^{-3}$ mol

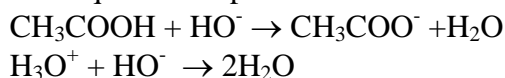
$$\text{Pour } n \text{ comprimé d'aspirine on a } 9,23 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad n = \frac{9,23 \times 10^{-4}}{2,55 \times 10^{-3}} = 0,36$$

Environ 1/3 de ce comprimé serait équivalent du point de vue de la quantité de principe actif à un sachet de KARDEGIC 160.

Exercice 4 (D'après BTS BIOTECHNO 2011 Dosage acido-basique)

1. On dose par pH-métrie, un volume $V_A = 50,0$ mL d'un mélange d'une solution aqueuse d'acide acétique (ou éthanoïque de formule CH_3COOH) et d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$; $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire respective C_{AH} et C_{HCl} à l'aide d'une solution aqueuse de soude de formule $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ de concentration molaire $C_B = 0,500 \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats du titrage ont permis de tracer la courbe $\text{pH} = f(V_B)$, V_B étant le volume de solution aqueuse de soude ajoutée.

1.1. Equations chimiques correspondantes aux deux réactions de titrage :



1.2. Calcul des constantes d'équilibre

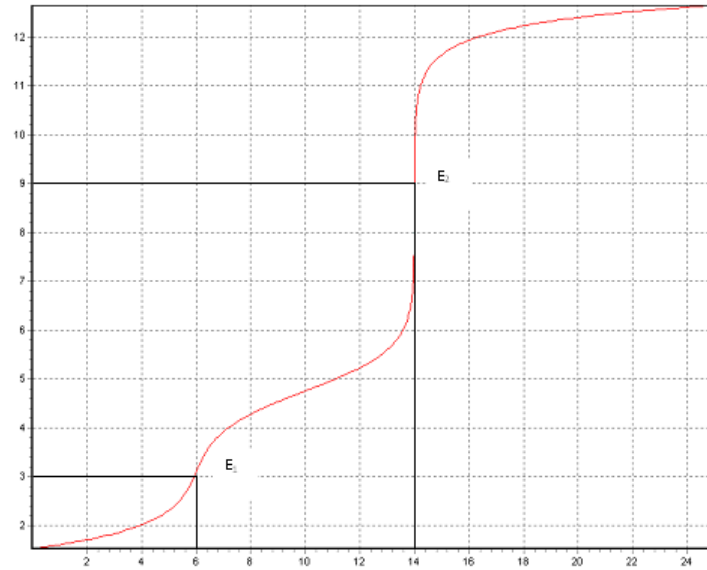
$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2} = 1,6 \times 10^9$$

$$K_2 = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]} = \frac{1}{K_e} = 1 \times 10^{14}$$

L'acide chlorhydrique est dosé en premier car K_2 est très supérieur à K_1

1.3. Coordonnées des points d'équivalence E_1 et E_2 .

A l'aide de la méthode des tangentes, E_1 (6 ;3) et E_2 (14 ;9)



1.4. Calcul des concentrations molaires des deux acides dans le mélange.

A l'équivalence 1 : $C_{HCl}V_A = C_B V_{BE1}$

$$C_{HCl} = \frac{C_B V_{BE1}}{V_A}$$

$$C_{HCl} = \frac{0,5 \times 6}{50} = 6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

A l'équivalence 2 : $C_A V_A = C_B (V_{BE2} - V_{BE1})$

$$C_A = \frac{C_B (V_{BE2} - V_{BE1})}{V_A}$$

$$C_{HCl} = \frac{0,5 \times 8}{50} = 8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2. A la demi-équivalence du deuxième dosage :

$$V_{1/2} = V_{E1} + \frac{1}{2}(V_{E2} - V_{E1})$$

$$V_{1/2} = \frac{1}{2}(V_{E2} + V_{E1}) = \frac{1}{2}(14 + 6) = 10 \text{ mL}$$

A la demi-équivalence $\text{pH} = \text{pKa}$ donc, graphiquement, le pKa est de 4,8.

3. Les espèces majoritairement présentes dans la solution sont :

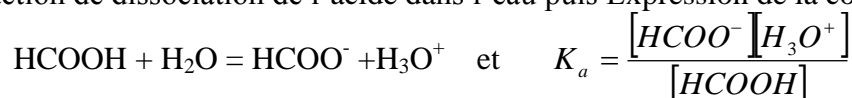
Cl^- : apportés par l'acide chlorhydrique ; Na^+ : apportés par l'hydroxyde de sodium et CH_3COO^- : formé lors du dosage de l'acide éthanoïque

La solution contient donc majoritairement une espèce aux propriétés basiques (CH_3COO^-), cette solution aura donc un pH supérieur à 7.

Exercice 5 (D'après BTS BIOTECHNO 2007 Equilibre acido-basique)

1. Cette solution présente à 25,0 °C un pH égal à 3,25.

a) Réaction de dissociation de l'acide dans l'eau puis Expression de la constante associée :



b) Expression des concentrations molaires $[\text{HCOOH}]$ et $[\text{HCOO}^-]$ en fonction de c et du pH :

	HCOOH	+	H ₂ O	→	HCOO ⁻	+	H ₃ O ⁺
E.I	C		excès		0		0
E.F	C - x		excès		x		x

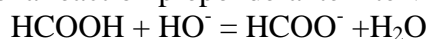
D'après le tableau précédent, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = 10^{-\text{pH}}$
 $[\text{HCOOH}] = c - 10^{-\text{pH}}$

c) Calcul des valeurs de K_a et de $\text{p}K_a$:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{10^{-\text{pH}} \times 10^{-\text{pH}}}{c - 10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-2\text{pH}}}{c - 10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-2 \times 3,25}}{2,3 \times 10^{-3} - 10^{-3,25}} = 1,82 \times 10^{-4}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log 1,82 \times 10^{-4} = 3,74$$

2. a) Equation de la réaction prépondérante intervenant au cours de ce mélange :



b) Détermination du réactif en excès :

$$n_{\text{HCOOH}} = n = c \times V_A = 2,3 \times 10^{-3} \times 100 \times 10^{-3} = 2,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{KOH}} = n' = c' \times V_B = 8 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Une mole d'acide méthanoïque réagit une mole de potasse donc il s'agit de la potasse qui est le réactif en excès car sa quantité de matière est la plus grande.

c) Détermination des concentrations molaires de toutes les espèces majoritaires et le pH du milieu à l'état final.

Les espèces majoritaires sont HCOO^- , OH^- et K^+ . Les espèces minoritaires sont HCOOH et H_3O^+ .

	HCOOH	+	HO ⁻	→	HCOO ⁻	+	H ₂ O
E.I	n		n'		0		0
E.F	0		n'-n		n		n

$$[\text{OH}^-] = \frac{n' - n}{V_A + V_B} = \frac{4 \times 10^{-4} - 2,3 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-3}} = 1,13 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{n}{V_A + V_B} = \frac{2,3 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-3}} = 1,53 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{K}^+] = \frac{n'}{V_A + V_B} = \frac{4 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-3}} = 2,67 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_e = [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,13 \times 10^{-3}} = 8,85 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 8,85 \times 10^{-12} = 11,05$$