

## TD1b : Acides et bases, suite

19. L'éthanamine a pour formule :  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ . Le  $pK_a$  de son couple acide/base vaut 10,7.

- a) Rappelez la définition d'un acide et d'une base selon Brønsted. L'éthanamine est-elle un acide ou une base ? Faible ou fort(e) ?
- b) Écrivez la formule de l'espèce conjuguée de l'éthanamine dans le couple acide/base.
- c) Écrivez l'équation-bilan de la réaction entre l'éthanamine et l'eau.
- d) Écrivez la constante d'équilibre de cette réaction et calculez sa valeur.
- e) Le  $pK_a$  du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  vaut 9,2 à 25°C. Quelle est la base la plus forte ?

20. Afin de doser l'acide benzoïque (un conservateur synthétique, code européen E210) dans une boisson au cola on l'a extrait et obtenu des cristaux blancs, mélange d'acide benzoïque et de toluène (solvant utilisé pour l'extraction). Après lavage et séchage, leur masse est  $m = 0,38\text{ g}$ . On dissout la totalité de ces cristaux dans de l'eau distillée, obtenant un volume  $V_0 = 250\text{ mL}$  de solution  $S_0$ . Le  $pK_a$  de l'acide benzoïque vaut 4,2. Sa formule chimique est  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ .

- a) S'agit-il d'un acide fort ou faible ?
- b) Écrivez l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.
- c) Écrivez l'expression littérale de la constante d'équilibre  $K_a$  associée à la réaction de dissociation.

21. (suite de l'exercice 20) On prélève un volume  $V_1 = 20,0\text{ mL}$  de la solution  $S_0$ , qu'on va doser par titrage colorimétrique à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$  en présence de phénolphthaléine. Le virage de l'indicateur coloré est observé à  $V_{B,E} = 17,2\text{ mL}$ .

- a) Écrivez l'équation de la solution de titrage.
- b) Rappelez la définition de l'équivalence et déterminez la concentration  $C_0$  de la solution d'acide benzoïque dans la solution  $S_0$ .
- c) Déduisez-en la masse  $m_0$  d'acide pur correspondant.
- d) Déterminez le pourcentage d'acide benzoïque pur contenu dans les cristaux extraits de la boisson au cola.

22. Trois béchers contiennent des solutions incolores, respectivement : acide chlorhydrique, acide benzoïque, et hydroxyde de sodium. Leurs concentrations sont égales :  $c = 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ . Associez à chaque bécher son pH : 12, 2,0 et 3,1.

23. On veut l'acide lactique contenu dans du lait pour savoir s'il est assez frais. En effet, un lait frais ne contient pas d'acide lactique, qui est produit progressivement par dégradation du lactose par des bactéries. La formule de l'acide lactique est la suivante :  $\text{HO-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO}_2\text{H}$ , et on le notera  $\text{HA}_{(\text{aq})}$  par la suite. Le  $pK_a$  du couple  $\text{HA}/\text{A}^-$  vaut 3,9.

- a) Le pH d'un lait frais est voisin de 6,5. Quelle espèce, entre l'acide lactique et le lactate, est majoritairement présente dans le lait ?

On effectue un dosage pH-métrique du lait (on en a prélevé  $V_A = 20,0\text{ mL}$ ) par une solution de soude de concentration  $c_B = 5,00 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ .

- b) Écrivez les formules semi-développées de l'acide lactique et de sa base conjuguée l'ion lactate.
- c) Faites un schéma du montage de titrage.
- d) Écrivez l'équation de la réaction de titrage. Donnez deux caractéristiques de cette réaction.

Lors du dosage, on obtient les valeurs suivantes de pH à mesure qu'on verse la soude :

|                           |     |     |     |     |     |     |     |      |     |      |      |      |      |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|------|------|------|
| <b>V<sub>B</sub> (mL)</b> | 0   | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 10  | 11  | 11,5 | 12  | 12,5 | 13   | 14   | 16   |
| <b>pH</b>                 | 2,9 | 3,2 | 3,6 | 3,9 | 4,2 | 4,6 | 4,9 | 6,3  | 8,5 | 10,7 | 11,0 | 11,3 | 11,5 |

- e) Quelle est, entre  $\text{HA}_{(\text{aq})}$  et  $\text{A}^-_{(\text{aq})}$ , l'espèce prédominante au début du dosage ?  
 f) Pour quel volume de soude versée les espèces  $\text{HA}_{(\text{aq})}$  et  $\text{A}^-_{(\text{aq})}$  sont-elles présentes en quantités égales ?  
 g) L'étude de la courbe de pH montre que l'équivalence est atteinte pour  $V_B = 12 \text{ mL}$ . Rappelez la définition de l'équivalence et déduisez-en la concentration en acide lactique de l'échantillon de lait étudié.  
 h) On considère qu'un lait est frais si sa concentration massique en acide lactique est inférieure à  $1,8 \text{ g.L}^{-1}$ . Ce lait est-il frais ?  
 i) Lequel des indicateurs colorés suivants aurait pu être utilisé pour ce dosage ? Justifiez et expliquez quel changement de couleur aurait été observé.

| Nom                                  | Teinte acide | Zone de virage    | Teinte basique |
|--------------------------------------|--------------|-------------------|----------------|
| Hélianthine ( $pK_a = 4,0$ )         | rouge        | $3,1 < pH < 4,4$  | jaune          |
| Bleu de bromothymol ( $pK_a = 7,1$ ) | jaune        | $6,0 < pH < 7,6$  | bleu           |
| Phénolphtaléine ( $pK_a = 9,6$ )     | incolore     | $8,0 < pH < 10,0$ | rose           |

24. L'addition de chlorure d'hydrogène gazeux  $\text{HCl}_{(\text{g})}$  dans l'eau conduit à la formation de l'acide fort  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ .

- a) Écrivez l'équation de la réaction du chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  avec l'eau.  
 b) Déterminez le pH d'une solution obtenue en ajoutant  $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de chlorure d'hydrogène dans  $200 \text{ mL}$  d'eau.

25. a) Écrivez la réaction de dissolution de l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}_{(\text{s})}$  dans l'eau.  
 b) Déterminez le pH d'une solution obtenue en dissolvant  $500 \text{ mg}$  d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}_{(\text{s})}$  dans  $1,00 \text{ L}$  d'eau.

c) La solution mère obtenue est diluée 10 fois. Quel est le pH de la solution fille ?

26. On introduit une quantité  $n_1 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de bromure d'hydrogène  $\text{HBr}$  (acide fort dans l'eau) et une quantité  $n_2 = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'hydroxyde de potassium  $\text{KOH}_{(\text{s})}$  dans de l'eau. Le volume de la solution obtenue est  $V = 200 \text{ mL}$ .

- a) Écrivez l'équation de la réaction entre le bromure d'hydrogène et la soude.  
 b) Écrivez le tableau d'avancement de la réaction.  
 c) La solution obtenue en fin de réaction est-elle acide ou basique ?

27. On souhaite réaliser une solution acide à partir d'acide chlorhydrique commercial à 25% en masse. La densité de la solution commerciale est de 1,12.

- a) Déterminez la concentration massique  $c_m$  de la solution commerciale, puis sa concentration molaire  $c$ .  
 b) On dilue la solution commerciale au  $1/100^e$ . Rédigez le protocole de la dilution.  
 c) On notera  $c_a$  la concentration apportée en chlorure d'hydrogène aqueux de la solution diluée. Quel est le pH de la solution diluée ?

28. Correction de pH. Le pH des piscines doit être contrôlé pour que leur valeur soit entre 7,2 et 7,4. Pour cela, on utilise deux produits d'entretien : le produit "pH-moins" contenant le solide ionique  $\text{NaHSO}_4$  et le produit "Ph-plus" contenant le solide ionique  $\text{CaCO}_3$ . Expliquez le rôle de chacun de ces produits.

29. L'acide butanoïque est un acide carboxylique de formule  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ . Il est responsable de l'odeur désagréable du beurre rance, d'où son nom courant "acide butyrique" (du grec *βουτυρος*, "beurre").

a) Donnez la formule de sa base conjuguée.

b) On prépare une solution d'acide butyrique de concentration apportée  $c = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH de la solution est mesuré à 3,7. S'agit-il d'un acide fort ou faible ?

c) Écrivez l'équation de l'acide butyrique avec l'eau.

30. Plusieurs mesures de pH d'eau ont été effectuées à la même température ( $25^\circ\text{C}$ ).

|            |  |                   |                    |                      |
|------------|--|-------------------|--------------------|----------------------|
| <b>Eau</b> | eau distillée du labo<br>laissée à l'air libre | eau du<br>robinet | Évian <sup>®</sup> | Perrier <sup>®</sup> |
| <b>pH</b>  | 5,7  | 8,1               | 7,2                | 5,5                  |

a) Quel est le pH de l'eau pure à  $25^\circ\text{C}$ ? Que peut-on en déduire des mesures de pH de ces solutions ?

Lors de sa dissolution dans l'eau, le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  se lie dans un premier temps avec une molécule d'eau. La base conjuguée de l'acide obtenu ( $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ) est l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$ .

b) Écrivez l'équation de la réaction du dioxyde de carbone avec l'eau.

c) Expliquez alors les valeurs de pH de l'eau distillée laissée à l'air libre et de l'eau de Perrier<sup>®</sup>.

31. On réalise 4 expériences avec le protocole suivant :

Introduire une solution  $B$  (volume  $V_B$ , concentration  $c_B$ ) de soude ( $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ ) et une solution  $A$  (volume  $V_A$ , concentration  $c_A$ ) d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ ) de même température initiale dans un récipient thermiquement isolé. Les valeurs de  $V_A$  et  $V_B$  de chaque expérience sont notées dans le tableau ci-dessous. La variation de température  $\Delta\theta$  du mélange est mesurée pour chaque expérience. L'incertitude sur la mesure de  $\Delta\theta$  est de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

| Expérience | $V_A$ (mL) | $c_A$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | $V_B$ (mL) | $c_B$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | $\Delta\theta$ (°C) |
|------------|------------|------------------------------|------------|------------------------------|---------------------|
| 1          | 100        | 0,10                         | 100        | 0,10                         | 2,2                 |
| 2          | 50         | 0,10                         | 50         | 0,10                         | 2,1                 |
| 3          | 50         | 1,0                          | 100        | 1,0                          | 3,2                 |
| 4          | 100        | 1,0                          | 50         | 1,0                          | 3,2                 |

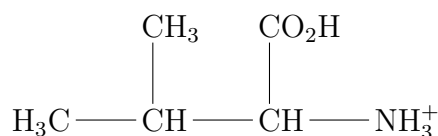
a) Écrivez l'équation de la réaction chimique effectuée.

b) Calculez l'avancement final  $x_f$  de la réaction et le volume total du mélange  $V_t$  pour chaque expérience.

c) On appelle avancement volumique de la réaction la grandeur  $c_f = x_f/V_t$ . Calculez  $c_f$  pour chaque expérience.

d) Au vu des résultats, de quel(s) paramètre(s) la variation de température dépend-elle ?

32. La valine est un acide  $\alpha$ -aminé. L'une de ses formes acido-basiques s'écrit :



- a) Identifiez les groupes caractéristiques de la valine qui possèdent des propriétés acido-basiques.
- b) Quel groupe caractéristique est responsable du  $pK_a$  le plus petit ?
- c) Représentez le diagramme de prédominance de la valine. Écrivez la forme détaillée de chaque forme de la valine sur ce diagramme.
- d) La valine est abondante dans le blanc d'œuf, dont le pH est voisin de 7,5. Sous quelle forme acido-basique la valine trouve-t-on majoritairement la valine dans le blanc d'œuf ?

33. On introduit quelques gouttes de rouge de Crésol, un indicateur coloré, dans des tubes à essais contenant des solutions de pH différents. Le résultat obtenu est résumé dans le tableau ci-dessous :

| pH      | 4     | 5     | 6      | 7    | 8      | 9      |
|---------|-------|-------|--------|------|--------|--------|
| Couleur | jaune | jaune | orange | rose | violet | violet |

- a) Rappelez ce qu'est un indicateur coloré.
- b) Donnez une estimation du  $pK_a$  du rouge de Crésol.

34. La méthylamine  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$  est une base faible. Une solution contient un mélange de méthylamine et de son acide conjugué.

- a) Donnez la formule et le nom de l'acide conjugué de la méthylamine.
- b) Rappelez l'expression donnant le pH de la solution en fonction du  $pK_a$  du couple et des concentrations en acide et base conjuguées dans le mélange.
- c) Le pH d'une solution dix fois plus concentrée en base qu'en acide vaut 11,7. Que vaut le  $pK_a$  du couple ?
- d) On introduit une quantité  $n = 1,0 \text{ mmol}$  de méthylamine dans un volume  $V = 0,50 \text{ L}$  d'eau. Quelle quantité de son acide conjugué faut-il ajouter (sans variation de volume) pour que le pH de la solution soit égal à 9,7 ?

35. Une même quantité d'indicateur coloré, le bleu de thymol, a été introduite dans des solutions de pH différents. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

| pH      | 1    | 2          | 3            | 4     | 5     | 6     |
|---------|------|------------|--------------|-------|-------|-------|
| Couleur | rose | orange     | jaune orangé | jaune | jaune | jaune |
| pH      | 7    | 8          | 9            | 10    | 11    | 12    |
| Couleur | brun | brun clair | bleu foncé   | bleu  | bleu  | bleu  |

Que pouvez-vous en déduire quant aux propriétés acido-basiques du bleu de thymol ?

36. Complétez le tableau ci-dessous, puis classez les différents couples acide faible/base faible sur une échelle de  $pK_a$  :

| Acide                  | Base                                | $K_a$               | $pK_a$ |
|------------------------|-------------------------------------|---------------------|--------|
|                        | $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$ |                     | 4,9    |
| $\text{NH}_4^+$        | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$   | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | 9,2    |
| $\text{HCO}_2\text{H}$ |                                     | $1,6 \cdot 10^{-4}$ |        |

37. L'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  est un acide faible.

- a) Écrivez l'équation de la réaction de l'acide nitreux avec l'eau.
- b) On introduit de l'acide nitreux dans une solution. On mesure  $[\text{HNO}_2] = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminez la constante d'acidité  $K_a$  du couple  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ .
- c) Déterminez le  $pK_a$  du couple.