

**EXERCICES D'ENRICHISSEMENT SUR LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES**  
**T.S.E & T.S.Exp LMMS 2017-2018**

**Exercice 1 :**

Explique la préparation de 200 mL de solution tampon  $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  dans chacun des cas suivants :

Cas1 :  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  de solution de chlorure d'ammonium et  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  de solution d'ammoniac.

Cas2 :  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  de solution de soude et  $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$  de solution de chlorure d'ammonium.

Cas3 :  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  de solution d'acide chlorhydrique et  $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$  de solution d'ammoniac.

**Exercice 2 :**

On dispose de cinq solutions aqueuses, toutes de concentration  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  :

- A : solution d'acide propanoïque ;
- B : solution de propanoate de sodium ;
- C : solution d'acide chlorhydrique ;
- D : solution d'hydroxyde de sodium ;
- E : solution de chlorure de sodium.

On mesure leur pH à 25°C. Les valeurs obtenues, classées par ordre de pH croissant, sont :  
 2 ; 3,5 ; 7 ; 8,5 ; 12.

- 1) Attribue à chaque solution son pH en justifiant brièvement.
- 2) On mélange 50 mL de A et 50 mL de B. On obtient ainsi 100 mL d'une solution notée F dont le pH est 4,9.
  - a) Recense les espèces chimiques présentes dans F. Calcule leurs concentrations. En déduis le pKa du couple acide propanoïque /ion propanoate.
  - b) Comment appelle-t-on une solution telle que F ? Que se passe-t-il du point de vue du pH si l'on ajoute à F quelques gouttes de C ? de D ? de E ?
- 3) On veut préparer 100 mL de F à partir d'un autre mélange. En choisissant parmi les cinq solutions proposées, précise la nature et le volume des solutions à utiliser. Justifie.

Indique, de manière détaillée, en précisant la verrerie utilisée, comment procéder pour préparer 800 cm<sup>3</sup> d'une solution D de pH = 10 à partir de la solution D ?

**Exercice 3 :**

Un technicien de laboratoire a versé dans 5 béchers les solutions suivantes :

- solution A : chlorure de sodium ;
- solution B : hydroxyde de sodium ;
- solution C : acide chlorhydrique ;
- solution D : acide éthanoïque ;
- solution E : éthanoate de sodium.

S'il a bien étiqueté de 1 à 5 chacun des béchers, il a oublié par contre d'indiquer le nom de chaque solution.

Toutes ces solutions ont même concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les résultats de la mesure du pH à 25°C de chaque solution figurent dans le tableau ci-dessous :

|              |      |     |     |     |     |
|--------------|------|-----|-----|-----|-----|
| N° du bécher | 1    | 2   | 3   | 4   | 5   |
| pH           | 12,0 | 8,4 | 2,0 | 3,4 | 7,0 |
| Solution     |      |     |     |     |     |

- 1) Ecris les formules des 5 composés mis en solution.
- 2) Complète le tableau en plaçant dans les cases vides la lettre correspondant à la solution. Justifie brièvement les réponses.
- 3) Donne la nature des espèces chimiques présentes dans le bécher N°5 et calcule leurs concentrations.
- 4) On mélange 100 mL de la solution contenue dans le bécher N°1 et 100 mL de la solution contenue dans le bécher N°5. Calcule le pH de la solution obtenue.
- 5) À 100 mL de la solution 3, on ajoute un volume  $v = 82$  mL de la solution 1. La mesure du pH au pH-mètre donne une valeur  $\approx 3$ . Vérifie par le calcul l'exactitude de ce résultat expérimental.

#### Exercice 4 :

À un volume  $V_A = 40$  mL d'une solution d'acide benzoïque contenu dans un bécher. On ajoute progressivement à l'aide d'une burette un volume  $V_B$  d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Une électrode combinée plongée dans le bécher et reliée à un pH mètre permet de mesurer le pH au cours de cette addition. On obtient les résultats suivants.

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $V_B$<br>(mL) | 0    | 2,0  | 4,0  | 6,0  | 8,0  | 10,0 | 11,0 | 11,5 |
| pH            | 2,9  | 3,5  | 3,9  | 4,2  | 4,5  | 4,9  | 5,25 | 5,6  |
| $V_B$<br>(mL) | 12,0 | 12,5 | 13,0 | 14,0 | 15,0 | 16,0 | 18,0 | 20,0 |
| pH            | 8,2  | 10,5 | 11,2 | 11,5 | 11,6 | 11,7 | 11,8 | 11,9 |

- 1) Ecris l'équation-bilan de la réaction de dosage.
- 2) Trace la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$ . Précise ses différentes parties.  
Echelles : 1 cm représente 1 mL et 1 cm représente 1 unité de pH.
- 3) Détermine graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E : ( $V_{BE}$  ;  $\text{pH}_E$ ).
- 4) Justifie le fait que le  $\text{pH}_E$  soit supérieur à 7.
- 5) Détermine la concentration  $C_A$  de la solution dosée.
- 6) Détermine graphiquement le  $\text{pK}_a$  du couple acide benzoïque /ion benzoate.
- 7) Quand le  $\text{pH} = 6$ , quel est de l'espèce basique ou acide du couple, celle qui est prédominante ?
- 8) Établis la composition de la solution à la demi-équivalence.
- 9) Parmi les indicateurs colorés du tableau ci-dessous, choisis celui qui convient pour ce dosage.

| Indicateur coloré | Zone de virage |
|-------------------|----------------|
| Rouge de méthyle  | 4,2 – 6,2      |
| Rouge de crésol   | 7,2 – 8,6      |

10) Explique la préparation de 100 mL de solution tampon à partir des solutions précédentes d'acide benzoïque et d'hydroxyde de sodium.

#### Exercice 5 :

Sous l'action des ferments lactiques, le lactose contenu dans le lait se transforme en acide lactique. À 20°C, si la teneur en acide lactique dépasse 5 g.L<sup>-1</sup>, le lait caillé (la caséine coagule, le lait se sépare en caillé et sérum, l'acide lactique se retrouve dans le sérum). Le dosage de l'acidité du lait permet d'apprécier son état de conservation. On admettra que le seul acide présent dans le lait est l'acide lactique.

Données : L'acide lactique a pour formule : CH<sub>3</sub>-CHOH-COOH

Masse molaire en g.mol<sup>-1</sup> : C = 12 ; H = 1 ; O = 16.

- 1) Précise les fonctions chimiques de l'acide lactique.
- 2) On se propose de doser l'acide lactique présent dans un lait non postérieure à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.

On dispose d'une solution S<sub>0</sub> d'hydroxyde de sodium de concentration bien connue C<sub>0</sub> = 0,50 mol.L<sup>-1</sup>.

À partir de la solution S<sub>0</sub> précédente comment peut-on préparer un litre de solution d'hydroxyde de sodium à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> qui servira pour le dosage ?

- 1) Dans un bécher on verse 20 mL de lait. La solution de soude à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> placée dans la burette est versée progressivement. Les mesures de pH ont permis d'établir le tableau suivant :

|                 |     |     |     |     |     |     |     |      |    |      |    |      |      |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|----|------|----|------|------|
| V (mL) de soude | 0   | 2   | 4   | 6   | 8   | 10  | 11  | 11,5 | 12 | 12,5 | 13 | 14   | 16   |
| Ph              | 2,6 | 3,2 | 3,6 | 3,9 | 4,2 | 4,6 | 5,2 | 6,3  | 8  | 10,5 | 11 | 11,3 | 11,6 |

- a) Trace le graphe pH = f (V de soude). En déduis :
  - les coordonnées du point d'équivalence ;
  - le pKa du couple acide lactique / ion lactate.
- b) L'acide lactique est-il plus ou moins fort que l'acide propanoïque dont le pKa = 4,9 ?
- c) Détermine la concentration de l'acide lactique dans le lait étudié. En déduis la masse d'acide lactique par litre de lait.

#### Exercice 6 :

On a réalisé un dosage acido-basique par la méthode pH-métrie à 25°C. A V<sub>1</sub> = 20 mL d'une solution S<sub>1</sub> de concentration molaire volumique C<sub>1</sub>, on a ajouté progressivement un volume croissant V<sub>2</sub> d'une solution S<sub>2</sub> de concentration C<sub>2</sub>. On a relevé le pH du mélange obtenu :

|                     |   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |   |     |     |
|---------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|-----|-----|
| V <sub>2</sub> (mL) | 0 | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9 | 10  | 11  |
| pH                  | 3 | 3,5 | 3,8 | 4   | 4,1 | 4,2 | 4,3 | 4,5 | 4,6 | 4,8 | 4,9 | 4,9 | 5 | 5,2 | 5,3 |

|                     |     |     |     |     |      |      |      |    |      |      |      |      |    |      |      |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|----|------|------|------|------|----|------|------|
| V <sub>2</sub> (mL) | 12  | 13  | 14  | 15  | 15,5 | 15,7 | 15,9 | 16 | 16,1 | 16,5 | 17   | 18   | 19 | 20   | 25   |
| pH                  | 5,4 | 5,6 | 5,8 | 6,1 | 6,6  | 6,8  | 7,3  | 9  | 10,5 | 11,2 | 11,6 | 11,8 | 12 | 12,1 | 12,7 |

- 1) Trace la représentation graphique de la fonction définie par pH = f (V<sub>2</sub>).  
Echelles : 1 cm ↔ 1 mL et 1 cm ↔ 1 unité de pH.
- 2) Précise la nature des solutions S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> (acide fort ou faible ; base forte ou faible).
- 3) Soient E, le point correspondant à l'équivalence ; D, le point correspondant à la demi-équivalence et I, le point correspondant à V<sub>2</sub> = 0.

- a) Donne les valeurs de :  $pH_E$ ,  $pH_D$ ,  $pH_I$ ,  $V_E$ ,  $V_D$ .
- b) Donne la valeur du  $pK_a$  correspondant à l'acide en solution aqueuse.
- 4) Calcule les concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .
- 5) En réalité, une des deux concentrations est connue avant le dosage. Quel est donc le seul point intéressant de la courbe ?
- 6) Que se passerait-il si, à la solution correspondant au point D on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré ?

#### Exercice 7 :

On dose  $10 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse d'acide monocarboxylique de concentration  $C_A$  inconnue par une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . On note les variations du pH au cours de la réaction :

|                     |      |      |      |     |      |      |      |     |
|---------------------|------|------|------|-----|------|------|------|-----|
| V ( $\text{cm}^3$ ) | 0    | 1    | 3    | 4   | 5    | 6    | 7    | 8   |
| pH                  | 2,6  | 3,25 | 3,85 | 4   | 4,2  | 4,4  | 4,6  | 4,8 |
| V ( $\text{cm}^3$ ) | 9    | 9,5  | 9,8  | 9,9 | 10   | 10,1 | 11   | 14  |
| pH                  | 5,15 | 5,5  | 5,9  | 6,2 | 8,47 | 10,7 | 11,7 | 12  |

- 1) a) Ecris l'équation de la réaction responsable de la variation du pH.  
 b) Trace la courbe  $\text{pH} = f(V)$ . Échelles : 1 cm pour  $1 \text{ cm}^3$  et 1 cm pour 1 unité de pH.  
 c) Détermine graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E.
- 2) Détermine graphiquement la valeur du  $pK_a$  de l'acide dosé et l'identifie parmi les acides du tableau ci-dessous.

|       |                     |                     |                     |                     |
|-------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Acide | Propanoïque         | méthanoïque         | Ethanoïque          | Benzoïque           |
| $K_a$ | $1,4 \cdot 10^{-5}$ | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | $1,8 \cdot 10^{-5}$ | $6,3 \cdot 10^{-5}$ |

- 3) Calcule la concentration  $C_A$  de la solution initiale d'acide, la concentration de la solution aqueuse d'hydroxyde de calcium étant inconnue.
- 4) La concentration de la solution aqueuse d'hydroxyde de calcium étant  $C_B = 3,7 \text{ g.L}^{-1}$ . Justifie par le calcul la valeur du pH à l'équivalence.

#### Exercice 8 :

On dispose de la solution d'un monoacide organique AH que l'on veut doser à l'aide d'une solution de soude dont on connaît la molarité  $C_B = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour cela, on introduit dans un bécher  $V_a = 50 \text{ cm}^3$  de la solution acide et on fait couler lentement, à l'aide d'une burette la solution de soude. Pour chaque volume versé, on note les valeurs de pH.

|                     |   |     |     |   |     |     |     |    |     |
|---------------------|---|-----|-----|---|-----|-----|-----|----|-----|
| V ( $\text{cm}^3$ ) | 0 | 1   | 2   | 3 | 5   | 8   | 10  | 14 | 16  |
| Ph                  | 3 | 3,5 | 3,8 | 4 | 4,2 | 4,5 | 4,7 | 5  | 5,3 |

|                    |     |    |      |     |      |    |      |      |
|--------------------|-----|----|------|-----|------|----|------|------|
| V( $\text{cm}^3$ ) | 18  | 19 | 19,5 | 20  | 20,5 | 21 | 22   | 24   |
| Ph                 | 5,6 | 6  | 6,4  | 8,6 | 10,5 | 11 | 11,4 | 11,8 |

- 1) Trace la courbe de neutralisation  $\text{pH} = f(t)$ .  
 Échelle : 1 cm pour  $1 \text{ cm}^3$  et 1 cm pour 1 unité de pH.
- 2) Détermine graphiquement le point d'équivalence. En déduis la concentration  $C_A$  de la solution acide utilisée.
- 3) Détermine la concentration molaire volumique de toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange lorsque  $\text{pH} = 8,6$ . Détermine graphiquement le  $pK_a$  du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$ .

- 4) On utilise le mélange obtenu à l'équivalence pour déterminer la nature de l'acide : on fait évaporer l'eau du mélange, puis on sèche le produit obtenu et on le pèse. On obtient 0,328 g de composé solide. En déduis la formule semi-développée de l'acide ainsi que son nom. La formule de l'acide organique utilisé est  $R\text{-COOH}$  avec  $R = -C_nH_{2n+1}$ .

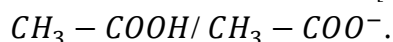
#### Exercice 9 :

On prépare une solution aqueuse S à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  de 1-méthylpropylamine ( $C_2H_5\text{-CH(CH}_3\text{)-NH}_2$ ). Le pH vaut 11,9.

- 1) Ecris l'équation-bilan traduisant la mise en solution aqueuse de l'amine B.
- 2) Donne la formule de l'acide conjugué A de cette amine B.
- 3) Calcule les concentrations chimiques des espèces chimiques en solution.
- 4) En déduis la constante d'acidité  $K_a$  et le  $pK_a$  du couple A / B.

#### Exercice 10 :

- 1) Une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  a un  $pH = 3$ .
  - a) Montre que l'acide éthanoïque est un acide faible.
  - b) Calcule le rapport  $\alpha$  du nombre de mole d'acide ionisé au nombre de mole d'acide mise en solution.
- 2) À  $10 \text{ cm}^3$  d'une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute  $15 \text{ cm}^3$  d'une solution éthanoate de sodium de concentration molaire  $4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH du mélange obtenu est 4,7.
  - a) Calcule la concentration molaire de chaque espèce chimique présente dans la solution.
  - b) Calcule la valeur du rapport  $\frac{[CH_3\text{-COO}^-]}{[CH_3\text{-COOH}]}$  ; en déduis le  $pK_a$  du couple



#### Exercice 11 :

Soit une solution aqueuse de  $pH = 9$ . Le domaine de virage de l'hélianthine est 3,1-4,4 ; celui du bleu de bromothymol est 6,2-7,6 et celui de la phénolphthaléine est 8-10.

- 1) Précise pour chacun des indicateurs introduits dans la solution, quelle est de  $HInd$  ou  $Ind^{-1}$  l'espèce majoritaire ?
- 2) Donne la teinte de cette espèce pour chacun des indicateurs colorés.

#### Exercice 12 :

La pyridine ( $C_5H_5N$ ) est un liquide à caractère basique, que l'on rencontre dans de nombreux composés naturels comme la nicotine.

- 1) Comment peux-tu simplement mettre en évidence son caractère basique ?
- 2) Montre que la pyridine est une base au sens de Bronsted et donne son acide conjugué.
- 3) À  $25^\circ\text{C}$ , le pH d'une solution à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de pyridine est égal à 8,6. Calcule les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution
- 4) Au regard de ces résultats peux-tu en déduire que la pyridine est une base faible ?
- 5) Calcule le  $pK_a$  du couple acide / base correspondant.
- 6) Sachant que le couple  $NH_4^+ / NH_3$  a un  $pK_a = 9,2$  précise qui de la pyridine ou de l'ammoniac est la base la plus faible.

Exercice 13 :

On fabrique une solution aqueuse d'une monoamine B (corps qui ne possède qu'une fonction amine), notée (B), en versant une masse  $m = 2,95$  g de cette amine B dans de l'eau pure afin d'obtenir un volume  $V = 1$  L de solution.

On dose ensuite un volume  $V_B = 20$  mL de cette solution (B) à l'aide d'une solution (A) d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique  $C_A = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup>. Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours de ce dosage.

1) La courbe  $\text{pH} = f(V_A)$ ,  $V_A$  = volume de la solution (A) versé, présente deux points remarquables :

-le point M tel que  $V_M = 5$  mL,  $\text{pH}_M = 9,8$  ;

-le point d'équivalence E :  $V_E = 10$  mL,  $\text{pH}_E = 6,0$ .

Définis l'équivalence acido-basique ; détermine la concentration molaire volumique  $C_B$  de la solution (B).

2) On note  $\text{BH}^+$  l'acide conjugué de l'amine B. En justifiant brièvement, donne la valeur de  $\text{pK}_a$  de ce couple acide / base.

3) Détermine la masse molaire moléculaire  $M$  de l'amine B. En déduis sa formule brute.

On donne les masses molaires atomiques suivantes en g.mol<sup>-1</sup> : H = 1, C = 12, N = 14.

4) On donne le tableau suivant de  $\text{pK}_a$  :

| Amine         | $\text{NH}_3$ | $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ | $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2$ |
|---------------|---------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $\text{pK}_a$ | 9,2           | 10,8                       | 9,8                       | 11,1                               | 10,6                               | 10,6                                             |

En déduis la formule semi-développée de l'amine B et son nom.

5) Calcule les concentrations molaires volumiques des différentes espèces chimiques présentes dans la solution lorsqu'on se trouve au point M ( $V_M = 5$  mL). Donne les propriétés caractéristiques de cette solution.

6) Calcule le volume  $V$  de la solution (A) d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter au volume  $V_B = 20$  mL de la solution (B) pour avoir un pH valant 9,5. Votre résultat paraît-il en accord avec la propriété de la solution de la question 5) ?

Exercice 14 :

Un laborantin étudie le dosage d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque par une solution décimolaire ( $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>) d'hydroxyde de sodium. Il verse progressivement la solution de soude dans un volume  $V_a = 10$  cm<sup>3</sup> de solution d'acide éthanoïque. Un pH mètre rend compte de l'évolution du pH au cours de l'opération.

Donnée :

Le tableau suivant traduit cette manipulation.  $V_b$  est le volume de base versé à 25°C.

| $V_b$<br>(cm <sup>3</sup> ) | 0   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7 | 8   | 9   | 15 | 10  | 10,5 | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|-----|-----|----|-----|------|------|------|------|------|------|
| pH                          | 2,9 | 3,5 | 3,9 | 4,3 | 4,5 | 4,7 | 4,9 | 5 | 5,1 | 5,4 | 6  | 8,8 | 11   | 11,7 | 12,2 | 12,5 | 12,6 | 12,7 |

Echelles : 1 cm  $\rightarrow$  cm<sup>3</sup> et 1 cm  $\rightarrow$  1 unité de pH

1) Trace la courbe de variation du pH en fonction de  $V_b$ . Précise ses différentes parties.

2) Ecris l'équation-bilan de la réaction.

3) a) Détermine graphiquement les coordonnées du point d'équivalent E ( $V_{bE}$  et  $\text{pH}_E$ ) le  $\text{pK}_a$  du couple.  $\text{CH}_3\text{-COOH} / \text{CH}_3\text{-COO}^-$ .

b) Le  $\text{pH}_E$  est-il inférieur ou supérieur à 7 ? Pouvais-tu prévoir ce résultat

4) Calcule la concentration molaire de la solution d'acide.

5) Explique la préparation de 100 cm<sup>3</sup> de solution tampon à partir des solutions précédentes d'acide méthanoïque et d'hydroxyde de sodium.