

EXERCICES DE REVISION : REACTIONS ACIDE-BASE

Capacités exigibles :

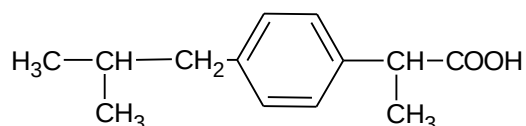
- Notion de couple acidobasique
- Classement des couples
- Réaction prépondérante
- Domaines de prédominance des espèces chimiques en fonction du pH
- Calculs de pH
- Solution tampon
- Dosages acido-basiques

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

L'ibuprofène est, comme l'aspirine, une substance analgésique (antidouleur), antipyrétique (lutte contre la fièvre) et anti-inflammatoire, constituant le principe actif de nombreux médicaments.

Pour le traitement de la douleur chez l'adulte, il est recommandé de prendre 200 à 400 mg d'ibuprofène par administration, jusqu'à un maximum de 1,2 g par jour.

Sa formule semi-développée est :



Dans le cadre d'un contrôle qualité, un technicien doit vérifier la teneur en ibuprofène d'un comprimé. L'ibuprofène possédant une fonction acide carboxylique, il est possible de réaliser un titrage acido-basique de cette substance.

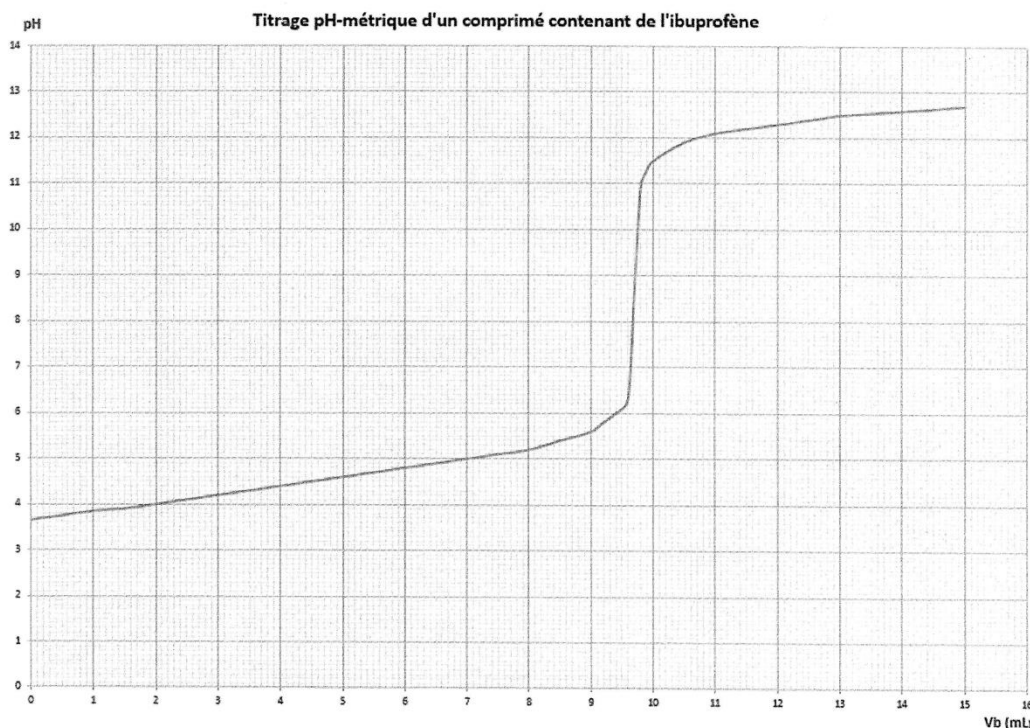
Pour cela on suit le protocole suivant :

- Réduire en poudre le comprimé dans un mortier à l'aide d'un pilon.
- Séparer la molécule active des excipients par dissolution dans l'éthanol puis filtration et évaporation (les excipients sont insolubles dans l'éthanol).
- Dissoudre la poudre obtenue dans l'eau distillée pour obtenir un volume total V de solution égal à 40,0 mL.

La solution obtenue est notée S

Le titrage du volume V = 40 mL de solution S est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire apportée $C_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. On note V_b le volume de solution titrante versé. Le titrage est suivi par pH-métrie.

La courbe de titrage représentant l'évolution du pH en fonction du volume V_b versé est donnée ci-dessous :



Par la suite, l'ibuprofène sera noté R-COOH.

Données à 25°C :

Produit ionique de l'eau K_e avec $pK_e = 14,0$

Constante d'acidité du couple R-COOH/R-COO⁻ K_a avec $pK_a = 4,5$

Masse molaire de l'ibuprofène $M = 206,0 \text{ g.mol}^{-1}$

L'équation de la réaction support du titrage est : $\text{R-COOH}_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} \rightarrow \text{RCOO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

1. Étude de la réaction support du titrage

1.1. Exprimer la constante K associée à cette réaction en fonction de K_e et du K_a du couple R-COOH/R-COO⁻.

1.2. Calculer la valeur de K . En déduire le caractère quantitatif de cette réaction.

2. Exploitation du titrage

2.1. Donner la définition de l'équivalence d'un titrage.

2.2. Déterminer sur la courbe les coordonnées du point d'équivalence E. Le tracé devra clairement apparaître sur la courbe.

2.3. Déterminer la quantité de matière n_{ibu} d'ibuprofène dans la solution S.

2.4. En déduire la masse m_{ibu} d'ibuprofène dans un comprimé.

2.5. Calculer le nombre maximal de comprimés de ce type qu'un adulte peut ingérer par jour.

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

L'acide benzoïque et son sel le benzoate de sodium ont des propriétés fongicides et antibactériennes. L'industrie les utilise comme conservateurs dans de nombreux produits cosmétiques, pharmaceutiques et alimentaires (notamment dans les boissons gazeuses).

Dans la nature, l'acide benzoïque est présent, par exemple, dans la propolis (sous-produit du miel) et dans les canneberges (arbustes à baies rouges comestibles).

Cet exercice se propose d'étudier certaines propriétés chimiques de ces deux espèces.

Données à 25°C :

	acide benzoïque	benzoate de sodium
formule semi-développée	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$
masse molaire	122 g.mol^{-1}	144 g.mol^{-1}

• pK_a du couple ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) : $pK_a = 4,2$

• Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

1. Étude d'un soda

L'étiquette d'une bouteille de boisson « light » indique la présence du conservateur E210, qui est le code européen de l'acide benzoïque.

1.1. Sur une échelle de pH, représenter les domaines de prédominance de l'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$) et de l'ion benzoate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$).

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

En déduire le constituant du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$ qui est majoritaire dans cette boisson.

1.3. Donner l'expression littérale du rapport $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$

1.4. Calculer la valeur de ce rapport et vérifier que le résultat numérique obtenu est cohérent avec la réponse de la question 1.2.

2. Étude d'une solution d'acide benzoïque

On prépare une solution aqueuse d'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$), notée (S_1), de concentration molaire C_1 égale à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.1. Écrire l'équation de la réaction chimique de l'acide benzoïque avec l'eau.

2.2. Établir l'expression du pH de la solution (S₁) puis le calculer. Commenter le résultat et vérifier les hypothèses formulées.

3. Étude d'une solution de benzoate de sodium

On dispose d'une solution aqueuse de benzoate de sodium (C₆H₅-COO⁻ + Na⁺), notée (S₂). On y ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré (H₃O⁺ + Cl⁻), de telle sorte que l'acide chlorhydrique soit en défaut par rapport au benzoate de sodium. Un précipité blanc apparaît.

3.1. Écrire l'équation 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. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à cette réaction en fonction de K_a.

3.2.2. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K. Conclure.

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

3.3.1 Quelle propriété possède la solution filtrée ainsi obtenue ? Proposer une justification.

3.3.2 Expliciter cette propriété.

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

Chez les personnes présentant un risque accru d'infarctus, de l'aspirine (ou acide acétylsalicylique) peut être prescrit sauf si une contre-indication est présente. L'aspirine empêche l'agrégation des plaquettes sanguines. Les propriétés anticoagulantes de l'aspirine empêchent les artères de s'obstruer et évitent la formation de caillots.

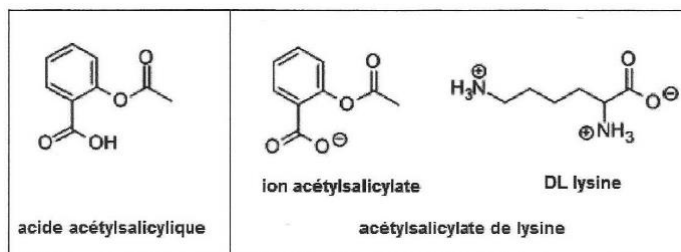
La prise d'aspirine peut se faire à partir de boîtes de comprimés d'aspirine non tamponnée. On souhaite déterminer à l'issue d'un titrage acido-basique la fraction d'un comprimé d'aspirine du Rhône® qui pourrait jouer le même rôle qu'un sachet de KARDEGIC 75® médicament régulièrement prescrit comme antiagrégant plaquettaire. Le principe actif d'un comprimé d'aspirine du Rhône® est l'acide acétylsalicylique de formule brute C₉H₈O₄.

On donne ci-dessous diverses formulations du kardégic®.

Composition du médicament KARDEGIC

	KARDEGIC 75	KARDEGIC 160	KARDEGIC 300
Acétylsalicylate de lysine	135 mg	288 mg	540 mg

L'acide acétylsalicylique est un acide faible, il fait partie du couple acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate que l'on notera sous la forme AH/A⁻.



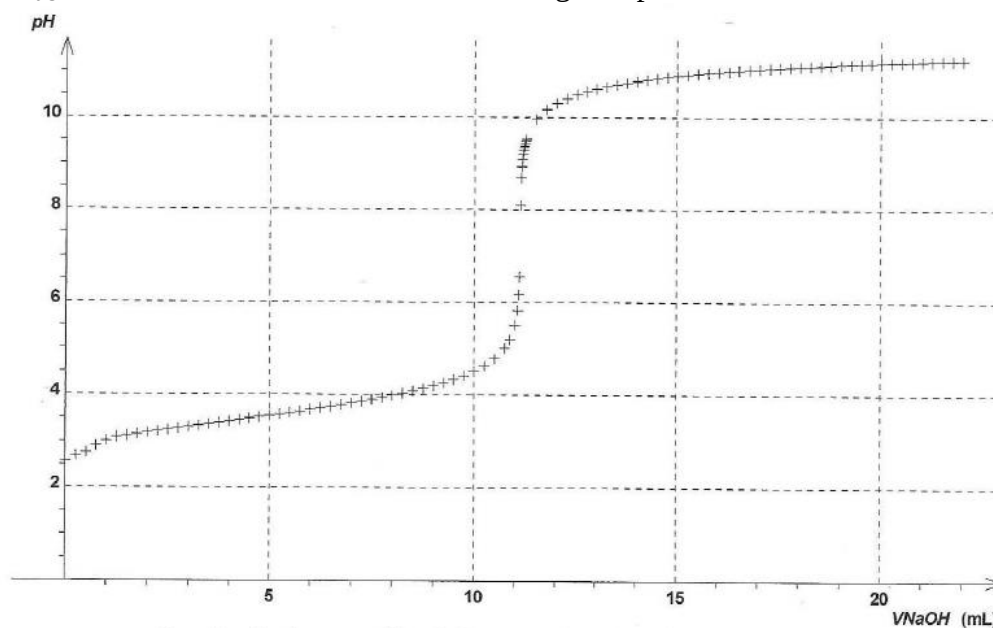
Données :

- Masse molaire de l'acide acétylsalicylique : 180 g.mol⁻¹
- Masse molaire de l'acétylsalicylique de lysine : 312 g.mol⁻¹
- pK_a du couple acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate : 3,5
- Indicateurs colorés :

Indicateurs	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1-4,4	Jaune
BBT	Jaune	6,0-7,6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,2-10	Rose intense
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8-5,4	Bleu

1. Le pH du sang étant compris entre 7,3 et 7,4, justifier qu'après ingestion et passage dans le sang, le principe actif du comprimé d'aspirine du Rhône® est, comme celui du Kardégic®, sous forme d'ions acétylsalicylate.

Une solution aqueuse d'acide acétylsalicylique, de concentration molaire C_a , a été préparée par dissolution d'un comprimé d'aspirine finement broyé, dans une fiole jaugée de volume $V = 500,0 \text{ mL}$. Le dosage est effectué sur $10,0 \text{ mL}$ de solution par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $C_{\text{NaOH}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe de titrage est présentée ci-dessous :



Courbe de dosage pH-métrique de l'acide acétylsalicylique

2. Déterminer les coordonnées du point équivalent. Proposer alors un indicateur coloré possible pour ce titrage.

3. Ecrire l'équation bilan de la réaction acido-basique du titrage.

4. Montrer que la masse, m_a , d'acide acétylsalicylique dans le comprimé d'aspirine du Rhône® est proche de 500 mg.

Le principe actif du KARDEGIC est de l'acétylsalicylate de lysine.

5. Quelle fraction de ce comprimé serait équivalente 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)

Données : A 25°C , $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}) = 4,8$; $\text{pK}_e = 14$.

1. On dose par pH-métrie, un volume $V_A = 50,0 \text{ mL}$ 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. Ecrire les équations chimiques correspondantes aux deux réactions de titrage.

1.2. Calculer les constantes d'équilibre de ces deux réactions de titrage. En déduire quel acide est dosé en premier. Justifier la réponse.

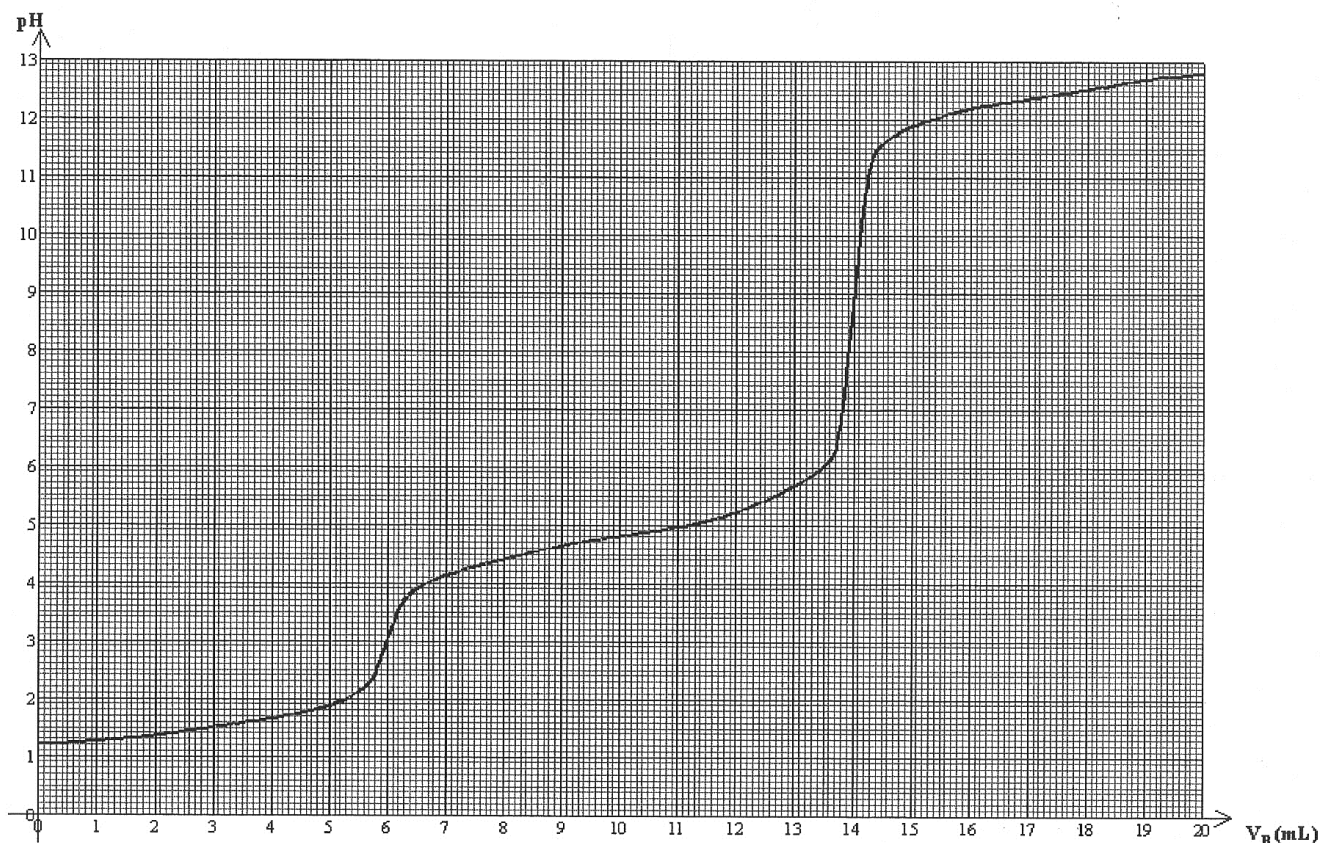
1.3. Déterminer graphiquement les coordonnées des points d'équivalence E_1 et E_2

1.4. Calculer en justifiant les concentrations molaires des deux acides dans le mélange

2. Justifier que le volume à la demi équivalence, noté $V_{1/2}$, du deuxième dosage est égal à 10 mL . Retrouver graphiquement la valeur expérimentale du pK_a du couple ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$).

3. Faire l'inventaire des espèces chimiques ioniques majoritairement présentes à la seconde équivalence. Justifier, sans calculs, que le pH soit supérieur à 7 à cette équivalence.

Évolution du pH au cours du dosage du mélange des acides chlorhydrique et éthanoïque.



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

Soit une solution aqueuse S_A contenant de l'acide méthanoïque à la concentration $c = 2,30 \text{ mmol.L}^{-1}$.

1. Cette solution présente à $25,0^\circ\text{C}$ un pH égal à 3,25.

a) Ecrire la réaction de dissociation de l'acide dans l'eau puis donner l'expression de la constante associée.

b) Exprimer les concentrations molaires $[\text{HCOOH}]$ et $[\text{HCOO}^-]$ en fonction de c et du pH.

c) En déduire les valeurs de K_a et de pK_a , cette dernière étant donnée avec deux décimales.

2. On mélange la solution précédente à une solution S_B de base forte ($\text{K}^+ + \text{OH}^-$) de concentration $c' = 8,00 \text{ mmol.L}^{-1}$; les volumes employés sont respectivement : $V_A = 100,0 \text{ cm}^3$ et $V_B = 50,0 \text{ cm}^3$.

a) Ecrire l'équation de la réaction prépondérante intervenant au cours de ce mélange.

b) Quel est le réactif en excès ? Justifier.

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

Donnée : le produit ionique de l'eau est égal à $1,00 \times 10^{-14}$ à 25°C