

INSTITUT DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES

LYON

ENSEIGNEMENTS DIRIGES
DE
CHIMIE PHYSIQUE GENERALE

pH 1-2

E.D. 9-10

A. BANNIER
Ph. BERNARD
M. DOMARD
JF. SABOT

ANNEE 1991- 1992

**ENSEIGNEMENTS DIRIGES
de CHIMIE – PHYSIQUE
1^o Année**

exercices pH

Exercice 1. Quelle quantité d'acide orthophosphorique H_3PO_4 , faut-il pour préparer 15 litres d'une solution aqueuse $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$. ($P= 31$).

Réponse: 367,5 g.

Exercice 2. Calculer le pH d'une solution aqueuse décimolaire d'acide monochloracétique dont la constante d'acidité est égale à $1,6 \cdot 10^{-4}$.

Réponse: ph voisin de 2,4.

Exercice 3. Calculer la concentration (en mol.l^{-1}) d'une solution concentrée d'acide sulfurique, connaissant:

-le pourcentage de pureté = 96 % (en masses)

-la densité = 1,84.

Réponses: 18 mol.l^{-1} .

Exercice 4. Calculer le pH des solutions suivantes:

a. une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène $3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$.

b. une solution obtenue en mélangeant, volume à volume, une solution d' H_2SO_4 (considéré comme un diacide fort): $0,025 \text{ mol.l}^{-1}$ et une solution d' HCl: $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$.

c. une solution tampon contenant $0,1 \text{ mole.l}^{-1}$ de cyanure de potassium et $0,025 \text{ mole.l}^{-1}$ d'acide cyanhydrique de $pK_a = 9,1$.

d. même question que (c), en remplaçant HCN, par du chlorure d'hydrogène à la même concentration.

Réponses: a): 6,94. b): 1,46. c): 9,70. d): 9,58.

Exercice 5. Calculer le pH:

a. d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de normalité: $5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$.

b. d'un mélange, volume à volume, d'acide sulfurique $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ et de chlorure d'hydrogène $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$.

c. d'une solution de benzoate de sodium à 30 mmol.l^{-1} , sachant que le pK_a de l'acide benzoïque est de 4,2.

Réponses: a): 6,989. b): 1,125. c): 8,34.

Exercice 6. Calculer le pH d'une solution contenant 20 ml d'acide sulfurique $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, et 40 ml d'hydroxyde de sodium $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$.

Même question, si l'acide sulfurique est $0,8 \text{ mol.l}^{-1}$.

Réponses: 7 et 0,7.

Exercice 7. Un monoacide faible AH, en solution aqueuse, a un pH égal à 4,0. Cent millilitres de cette solution réagissent exactement avec 50 ml d'une solution de soude (NaOH) de pH= 13.

Calculer la constante d'acidité K_a de l'acide.

Réponse: $2 \cdot 10^{-7}$.

Exercice 8. Calculer la masse de fluorure de sodium qu'il faut ajouter à 100 ml d'une solution d'acide fluorhydrique $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, pour obtenir une solution de pH = 3.

On donne: (FH / F^- : $pK_a = 3,5$) et ($\text{Na} = 23$, $\text{F} = 19$)

Réponse: 0,133 g.

Exercice 9. La constante d'acidité de l'acide lactique est égale à $1,38 \cdot 10^{-4}$. Quelle quantité d'acide lactique doit-on ajouter à 750 ml d'une solution de soude NaOH $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, pour obtenir une solution ayant un pH égal à 4,0 ?

Réponse: environ $12,9 \cdot 10^{-2}$ mole.

Exercice 10. On ajoute 20 ml de soude (NaOH) 1 mol.l^{-1} , à un litre d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et de $pK_a = 4,2$.

a. Obtiendra-t-on une solution tampon ?

b. Quelle quantité de soude devra-t-on ajouter pour obtenir une solution ayant un pH égal au pK_a ?

c. Quelle sera la variation de pH d'une solution tampon, si le rapport du nombre de moles varie d'un facteur 10 ?

Réponses: a): Oui, b): 0, c): 1.

Exercice 11. Pour titrer une solution basique, on pèse exactement 1,0000 g d'acide oxalique cristallisé ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que l'on dissout dans un peu d'eau.

La totalité permet de neutraliser 15 ml de la solution basique de titre inconnu. Calculer la normalité de cette solution basique initiale ?

Réponse: $1,058 \text{ mol.l}^{-1}$.

Exercice 12. Quel est le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac décimolaire, et de chlorure d'ammonium à la concentration $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$?

La constante d'acidité des ions ammoniums est égale à $5,71 \cdot 10^{-10}$.

Réponse: 8,94.

Exercice 13. On dissout 0,82 g d'éthanoate de sodium (CH_3COONa) dans 100ml d'une solution d'acide éthanoïque $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. Calculer:

- le pH de la solution

- la variation de pH, lorsque l'on ajoute 10^{-3} mole de soude (NaOH) solide, à la solution, sans variation de volume.

$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$: $\text{pK}_a = 4,75$.

Réponses: 4,75 et 0,087.

Exercice 14. Calculer le pH d'une solution tampon contenant 0,2 mole de cyanure de potassium et 0,03 mole d'acide cyanhydrique ($\text{pK}_a = 9,1$).

Même question si l'acide est HCl $0,03 \text{ mol.l}^{-1}$.

Même question si HCl est 1 mol.l^{-1} .

Réponses: 9,92 - 9,85 - 0,097.

Exercice 15. A un litre de solution de chlorure d'ammonium $0,15 \text{ mol.l}^{-1}$, on ajoute 0,20 mole de NaOH solide.

Quelles espèces ioniques et moléculaires sont en plus grandes concentrations, à l'équilibre ?

Calculer les concentrations de NH_3 , OH^- , NH_4^+ à l'équilibre si la constante d'acidité des ions ammoniums est $5,71 \cdot 10^{-10}$.

Réponses: NH_3 , OH^- , NH_4^+ , Cl^- , Na^+

$(\text{NH}_4^+) = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

$(\text{NH}_3) = 0,15 \text{ mol.l}^{-1}$.

$(\text{OH}^-) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$.

Exercice 16. On prépare une solution en dissolvant 0,200 mole de formiate de sodium et 0,250 mole d'acide formique dans environ 200 ml d'eau.

Calculer la concentration en OH^- à l'équilibre.

On donne K_a de l'acide formique: $1,8 \cdot 10^{-4}$.

Réponse: $4,4 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$.

Exercice 17. On prépare une solution tampon d'un carbonate en dissolvant 30 g de Na_2CO_3 dans 350 ml d'eau, et en ajoutant 150 ml d' HCl ($1,00 \text{ mol.l}^{-1}$). On donne $\text{pKa} (\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-) = 10,35$. Calculer le pH de la solution.

Réponse: 10,3.

Exercice 18. On mélange , volume à volume, une solution molaire d'acide acétique ($\text{pK}_1 = 4,75$) et une solution molaire d'acide formique ($\text{pK}_2 = 3,75$). Calculer le pH de la solution finale.

Réponse: 2,00.

Exercice 19. La morphine, base faible, a un $\text{pKa} = 7,87$, en solution dans l'eau. Soit une solution aqueuse de morphine de $\text{pH} = 9,2$.

Calculer la concentration de morphine, et la variation du pH par dilution au $1/10^\circ$.

Réponses: $3,39 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, 0,77.

Exercice 20. Un comprimé de vitamine C contient 500 mg d'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). Calculer le pH de la solution, quand on dissout un comprimé dans 200 ml d'eau. On donne $\text{Ka} = 8 \cdot 10^{-5}$.

Réponse: $\text{pH} = 2,97$.

Exercice 21. Au cours d'exercices violents, il se forme dans les muscles, de l'acide lactique $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ qui peut être éliminé par un système tampon du sang $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$, selon l'équation:



On fait deux prélèvements de 10 ml, l'un de sang normal (avant effort), et l'autre, après l'effort, où s'est formé $3 \cdot 10^{-5}$ moles d'acide lactique, sous forme de lactate $\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-$.

1. Calculer la constante d'équilibre.

Pourquoi l'élimination de l'acide lactique se fait-elle rapidement ?

2. Calculer le pH des deux prélèvements.

Données: Dans le sang normal: $(\text{HCO}_3^-) = 0,027 \text{ mol.l}^{-1}$

$(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,0014 \text{ mol.l}^{-1}$

L'acide lactique dans l'eau a un $\text{Ka} = 1,38 \cdot 10^{-4}$.

L'acide carbonique dans l'eau a un $\text{Ka} = 4,3 \cdot 10^{-7}$.

Réponses: $\text{K} = 320$. $\text{pH} = 7,65$ et $7,10$.

Exercice 22. Un comprimé d'aspirine contient 250 mg d'acide ortho acétyl salicylique, qui en est le principe actif essentiel:

1). A 25°C, la solubilité de cet acide dans l'eau est de 2,5 g.l⁻¹.

Calculer:

a). la quantité minimale d'eau nécessaire pour que l'acide contenu dans un comprimé passe en solution. Soit A, la solution ainsi obtenue.

b). la concentration molaire de la solution A.

c). le pH de la solution, sachant que la constante d'acidité K_a de l'aspirine dans l'eau est de $3,3 \cdot 10^{-4}$.

2). On neutralise la solution A par une solution de soude (NaOH) 0.1 mol.l⁻¹.

a). tracer approximativement la variation du pH de la solution, en fonction du volume de soude versé. Indiquer le pH des points remarquables (on négligera la dilution).

b). déterminer le volume de solution de soude nécessaire pour neutraliser exactement la solution A.

c). en tenant compte de la dilution, calculer le pH de la solution obtenue, lorsque l'on a neutralisé la solution A.

3). Comme le montre la valeur du pH calculé à la question précédente (1/c), la solution A est très acide. La prise répétée d'aspirine peut donc entraîner des troubles gastriques; c'est pourquoi on utilise parfois des comprimés d'aspirine tamponnés par l'hydrogénocarbonate de sodium (Na⁺, HCO₃⁻).

a). rappeler la définition d'une solution tampon

b). écrire les réactions possibles de l'eau sur les ions HCO₃⁻

c). l'acide carbonique (CO₂ dans H₂O) étant un acide plus faible que l'aspirine, comment sont déplacés les équilibres acido-basiques précédents quand on dissout dans l'eau un comprimé d'aspirine tamponné. Quelle est la nature du gaz produit ?

Réponses: 100 ml - $1,39 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ - pH= 2,70

pH= 7,81 - 13,9 ml - pH= 7,78

CO₂.

(Références: PCEM, CHU St Antoine 1976).

INSTITUT DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES

LYON

**ENSEIGNEMENTS DIRIGES
DE
CHIMIE PHYSIQUE GENERALE**

OXYDO-REDUCTION

E.D. 11

**A. BANNIER
Ph. BERNARD
M. DOMARD
JF. SABOT**

ANNEE 1991- 1992

Enseignements Dirigés
OXYDO-REDUCTION

Exercice 1. a).Ecrire les demi-réactions correspondant aux couples:

- * $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$: $E_0 = 0,34 \text{ V}$ (Couple 1)
- * Ag^+ / Ag : $E_0 = 0,80 \text{ V}$ (2)
- * $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$: $E_0 = 0,77 \text{ V}$ (3)
- * $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$: $E_0 = 1,68 \text{ V}$ (4)
- * $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$: $E_0 = 1,51 \text{ V}$ (5)
- * $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$: $E_0 = 1,33 \text{ V}$ (6)

b).Ecrire les équations des réactions, correspondant à l'action des couples:

4 sur 1, 4 sur 2, 4 sur 3

5 sur 1, 5 sur 2, 5 sur 3

6 sur 1, 6 sur 2, 6 sur 3.

Exercice 2. Indiquer les différents nombres d'oxydation possibles, pour les atomes suivants, à l'aide de leur structure électronique. Hydrogène H ($Z = 1$); Fluor F ($Z = 9$); Carbone C ($Z = 6$).

Exercice 3. Soient les molécules et les ions suivants:

ammoniac NH_3

acide nitrique HNO_3

ion ammonium NH_4^+

ion nitrate NO_3^-

acide nitreux HNO_2

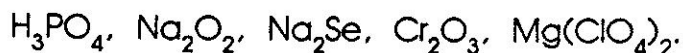
acide métaborique HBO_2

ion nitrite NO_2^-

acide orthoborique B(OH)_3

Déterminer les nombres d'oxydation des différents éléments, à partir des règles pratiques.

Exercice 4. Quel est le nombre d'oxydation de chaque élément, dans les molécules suivantes:



Exercice 5. On considère la réaction d'hydratation de l'acide fumarique en acide malique:

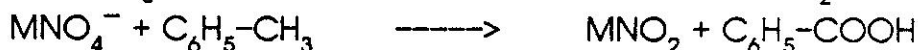
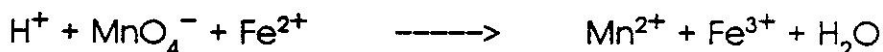


S'agit-il d'une réaction d'oxydo-réduction ? Justifier votre réponse.

Exercice 6. a).Ecrire la réaction électrochimique de réduction (demi-réaction), correspondant aux systèmes rédox suivants:



b).Equilibrer les réactions d'oxydo-réduction, après avoir écrit les demi-réactions:



Exercice 7. A 10 ml d'une solution acide de sulfate ferreux de concentration inconnue, on ajoute à la burette 11 ml de KMnO_4 ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) pour atteindre le point d'équivalence. Comment peut-on mettre celui-ci en évidence ?

Calculer le titre de la solution de FeSO_4 , en grammes par litre.

(O = 16, S = 32, Fe = 56).

Réponse: $83,6 \text{ g.l}^{-1}$.

Exercice 8. Un échantillon de minerai de fer pesant 1,293 g, est attaqué par un acide en excès, de sorte que tout le fer passe en solution. Cette dernière est réduite de façon à mettre tout le fer sous forme de fer ferreux. La totalité de la solution acide obtenue est titrée avec le permanganate de potassium ($0,01858 \text{ mol.l}^{-1}$), dont il faut 160,2 ml. Calculer le teneur en fer du minerai.

Réponse: 64,5 % en masses.

Exercice 9. Ecrire la réaction des ions permanganate sur un sel de manganèse (Mn^{++}) en solution aqueuse.

Exercice 10. Les chlorures sont oxydés par les ions dichromates, en solution acide. Ecrire la réaction correspondante. Quel volume d'une solution de dichromate de potassium ($0,017 \text{ mol.l}^{-1}$) faut-il pour libérer le chlore à partir de 1,2 g de chlorure de sodium, présent dans une solution acidifiée par de l'acide sulfurique.

Réponse: 201 ml.

Exercice 11. Calculer la masse de permanganate de potassium qu'il faut pour faire un litre de solution à $0,15 \text{ mol.l}^{-1}$ de particules échangées, destinée à être utilisée comme oxydant en milieu très acide.

Réponse: $4,74 \text{ g.l}^{-1}$.

Exercice 12. L'eau oxygénée réduit les permanganates en solution acide avec libération d'oxygène. Ecrire la réaction correspondante. Calculer la concentration en eau oxygénée (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène) sachant que $3,1416 \text{ g}$ de cette solution réduisent exactement $314,16 \text{ ml}$ d'une solution de permanganate de potassium ($0,02 \text{ mol.l}^{-1}$).

Réponse: 17 % en masses.

Exercice 13. L'eau de Javel est une solution d'hypochlorite de sodium et de chlorure de sodium. L'eau de Javel concentrée du commerce a un titre de 48° chlorométrique.

Son dosage est réalisé en deux étapes:

.formation d'iode, après action de l'iodure de potassium, en excès, sur une prise d'essai d'eau de Javel

.titration exacte de l'iode libéré, par le thiosulfate de sodium.

Ecrire les réactions mises en jeu.

Exercice 14. Le dosage de l'éthanol par la méthode de Cordebard correspond à l'oxydation de l'alcool, à froid, par le dichromate de potassium en excès, et en milieu nitrique. Ecrire la réaction.

L'excès de dichromate de potassium est mis en présence d'un excès d'iodure de potassium. Ecrire la réaction.

L'iode formé est dosé par le thiosulfate de sodium. Ecrire la réaction.

Expliquer le principe du dosage, en représentant les quantités d'espèces utilisées, par des segments horizontaux.

On donne:

