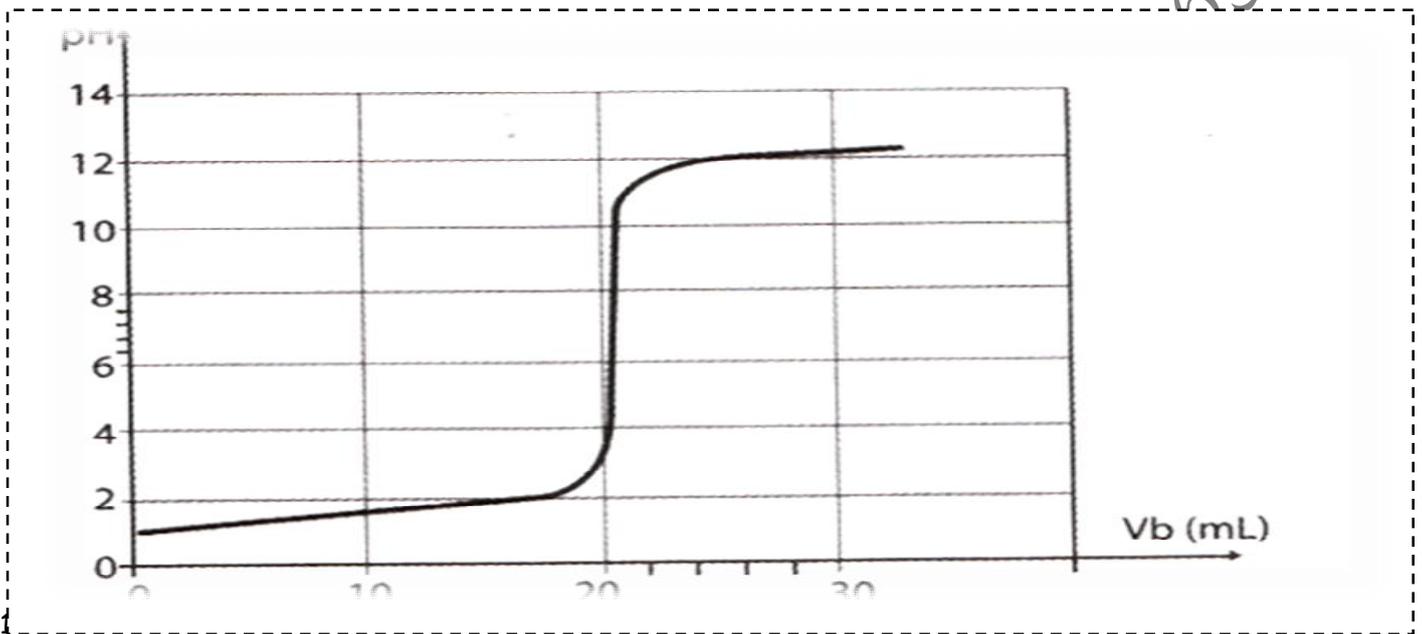


## Chimie : Thème :Dosage Acide - Base

**Exercice n°1 :** On dispose d'une solution d'un détartrant à cafetière d'acide sulfamique de formule  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (monoacide fort ).La solution porte l'indication suivante : « acide sulfamique 1% » c'est à dire que 100ml de solution aqueuse contient 1g d'acide sulfamique. Afin de vérifier l'indication portée par l'étiquette du flacon , on prélève un volume  $V_A=20\text{mL}$  de cette solution que l'on dose par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B=0,1\text{ mol.L}^{-1}$ . Ce dosage est suivi par pH-mètre , on obtient la courbe suivante :



2°) a°) Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu au cours du dosage.

b°) Définir l'équivalence acido -basique.

c°) Déterminer graphiquement le point d'équivalence en précisant la méthode utilisée.

d°) Expliquer la nature de la solution à l'équivalence.

e°) Déterminer à partir du dosage d'acide sulfamique contenue dans la prise d'essai .L'indication portée par l'étiquette est -elle vérifiée ?

3°) On donne les zones de virage de quelques indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Zone de virage de l'indicateur
Jaune de méthyle	2,9-4
Hélianthine	3,1-4,4
Bleu de bromothymol	6-7,6
Jaune d'alizarine	10-12

Choisir parmi ces indicateurs celui qui convient le mieux à ce dosage .

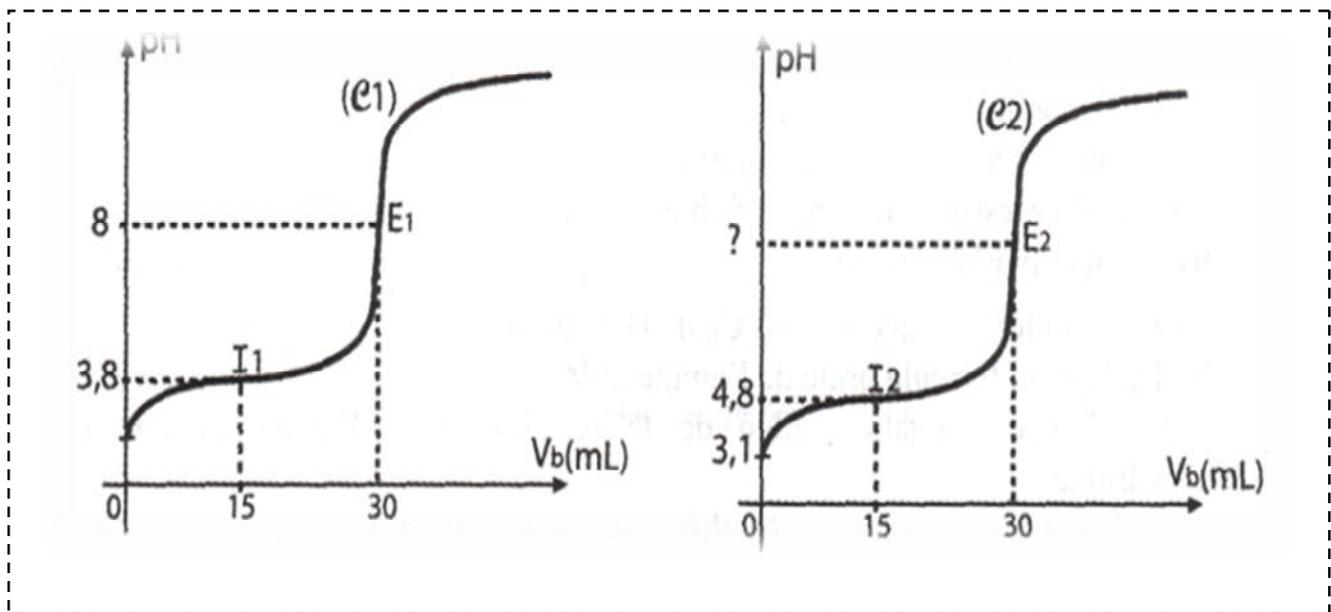
On donne :  $M_N=14\text{ g.mol}^{-1}$  ,  $M_O=16\text{g.mol}^{-1}$  ,  $M_S=32\text{ g.mol}^{-1}$  ,  $M_H=1\text{g.mol}^{-1}$

## Exercice n°2 :

Toutes les solutions sont prises à 25 °C, température pour laquelle  $pK_e = 14$ . On dispose d'une solution aqueuse ( $S_1$ ) d'acide méthanoïque  $HCOOH$  de concentration  $C_1$  inconnue et d'une autre solution ( $S_2$ ) d'acide éthanóique  $CH_3COOH$  de concentration  $C_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

On dose, séparément, un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  de chacune des deux solutions par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $NaOH$  de concentration molaire  $C_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours du dosage. On obtient les deux courbes ( $C_1$ ) qui correspondent au dosage de  $HCOOH$  et ( $C_2$ ) pour  $CH_3COOH$ .



1°) a°) Montrer, à partir des courbes que les deux acides utilisées sont faibles.

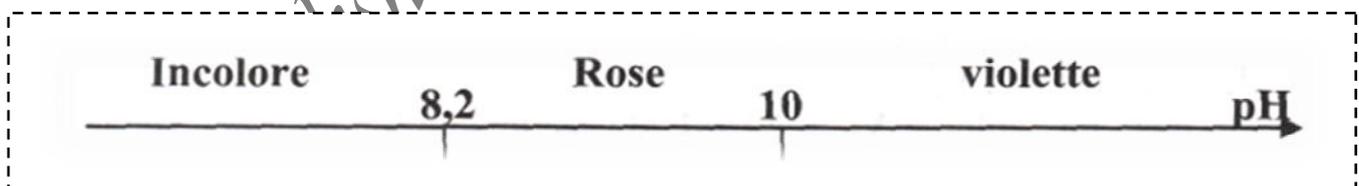
b°) Dédire des deux courbes les valeurs  $pK_{a1}$  et  $pK_{a2}$  des deux acides.

c°) Classer ces deux acides par force croissante.

2°) a°) Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit au cours du dosage de l'acide méthanoïque  $HCOOH$ .

b°) Déterminer la concentration  $C_1$  de la solution ( $S_1$ ).

c°) Calculer la valeur de  $pH_1$  de ( $S_1$ ) avant l'ajout de la base forte, sachant que l'acide est faiblement ionisé.



3°) Lors du dosage de l'acide éthanóique  $CH_3COOH$ , l'équivalence peut être repérée en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur coloré et dont la zone de virage est indiquée ci-dessous :

a°) Donner un encadrement de la valeur  $pH_{E2}$  du mélange à l'équivalence.

b°) Sachant que le pH du mélange réactionnel à l'équivalence relative au dosage d'un acide faible  $AH$  est donné

par la relation suivante : 
$$pH = \frac{1}{2} ( pK_a + pK_e + \log[ A^- ] )$$
 avec  $A^-$  base conjuguée de  $AH$ .

Calculer la valeur de  $pH_{E2}$ .

### Exercice n°3 :

On dissout 9 g d'une amine de formule générale  $C_nH_{2n+1}$  pour obtenir 2 L de solution  $S_B$ . On dose  $V_B = 40 \text{ cm}^3$  de  $S_B$  à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et on suit la variation du pH au cours du dosage. On obtient la courbe ci-contre. En désigne par E le point d'équivalence.

1°) D'après l'allure de la courbe, l'amine utilisée est-elle une base faible ou forte ? Justifier la réponse.

2°) a°) Déterminer la concentration  $C_B$  de la solution  $S_B$ .

b°) Déduire la formule brute de l'amine utilisée.

3°) a°) Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'amine et l'acide chlorhydrique.

b°) Calculer la concentration des différentes espèces chimiques présentes dans la solution initiale d'amine.

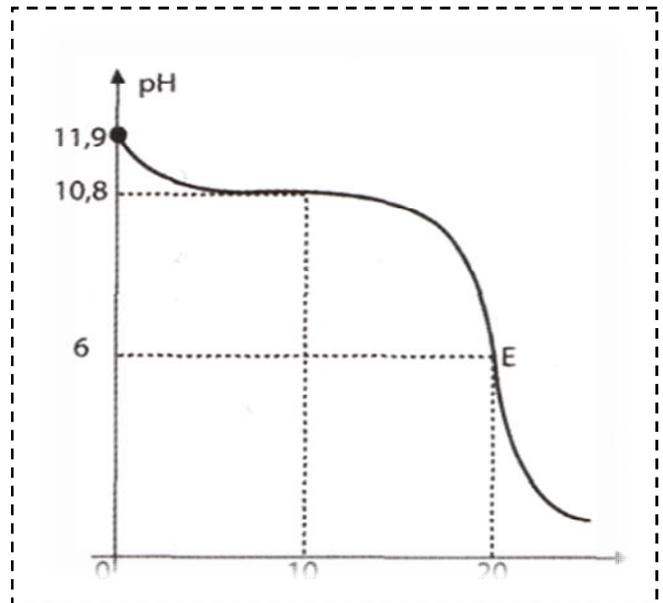
c°) Déduire la valeur du  $pK_a$  du couple acide-base correspondant à l'amine.

d°) Retrouver la valeur du  $pK_a$  à partir du graphe.

Justifier la réponse.

On donne :  $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  ,  $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ .

4°) On refait l'expérience en ajoutant 60mL d'eau au volume  $V_B$  dosé. Tracer l'allure de la courbe tout en précisant les points remarquables.



### Exercice n°4 :

On dissout une masse  $m$  d'une amine ( B ) dans l'eau pour obtenir une solution de volume  $V = 1 \text{ L}$ . On dose un volume  $V_B = 20 \text{ mL}$  de cette solution à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours de ce dosage.

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

\* Le point M de coordonnées :  $V_{A(M)} = 5 \text{ mL}$  ,  $\text{pH}_M = 9,8$

\* Le point d'équivalence E de coordonnées :  $V_{A(E)} = 10 \text{ mL}$  ,  $\text{pH}_E = 6$ .

1°) a°) Définir l'équivalence acido-basique.

b°) Déterminer la concentration molaire  $C_B$  de la solution d'amine.

2°) On note  $BH^+$  l'acide conjugué de l'amine ( B ) , donner , en justifiant la réponse , la valeur du  $pK_a$  du couple  $BH^+/B$ .

3°) a°) en s'aidant du tableau suivant , déterminer la masse molaire et la formule brute de l'amine B.

Amine	$NH_3$	$(CH_3)_3N$	$(CH_3)_2NH$	$(C_2H_5)NH$	$(C_2H_5)_3N$
$pK_a$	9,2	9,8	10,8	11,1	10,6

On donne :  $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$  ,  $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  ,  $M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ .

b°) Déduire la masse  $m$  de l'amine B, dissoute dans un litre de solution.

4°) a°) Calculer les molarités des différentes espèces présentes dans le mélange correspondant au point M ( $V_A = 5 \text{ mL}$  )

b°) Quelles sont les propriétés de cette solution.

### Exercice n°5 :

I°) On prélève un volume  $V_0 = 10\text{ mL}$  d'une solution  $S_0$  d'acide éthanóique de concentration  $C_0 = 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  auquel on ajoute un volume  $V$  d'eau distillée .

1°) Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'acide éthanóique dans l'eau.

2°) On désigne par  $C$  la concentration de la solution obtenue , établir une relation entre  $C$  ,  $C_0$  ,  $V_0$  et  $V$ .

3 °) Indiquer le mode opératoire pour préparer 100 mL d'une solution  $S$  de concentration  $C = 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à partir de  $S_0$ .

4°) On mesure le pH de solutions obtenues pour différentes valeurs de  $V$ . Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$
$V$ (mL)	0	10	20	40	60	90
pH	3,37	3,52	3,61	3,72	3,8	3,87
$C$ (mol·L <sup>-1</sup> )						
$-\log C$						

a°) Compléter le tableau et tracer la courbe  $\text{pH} = f(-\log C)$ .

b °) Montrer , en exploitant la courbe , que l'on peut écrire :  $\text{pH} = A \log C + B$ , ou  $A$  et  $B$  des constantes que l'on déterminera.

5°) On considère la solution  $S_0$ .

a°) Dresser le tableau d'avancement de la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau.

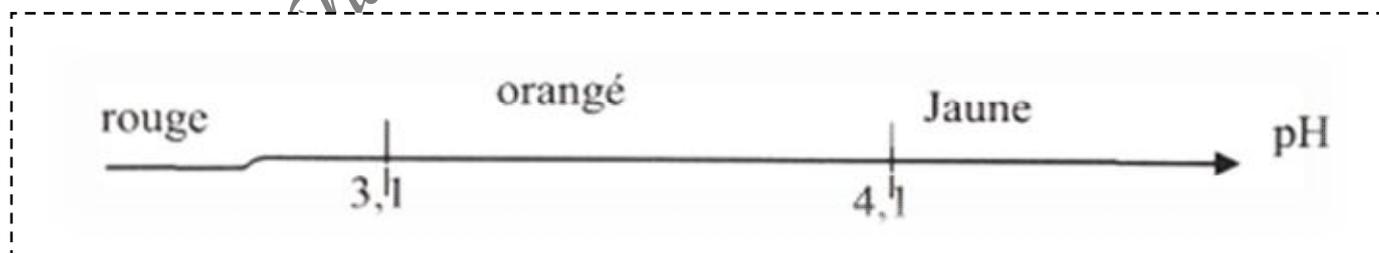
b°) Montrer que l'acide éthanóique est un acide faiblement ionisé.

c °) Etablir l'expression de son pH en fonction de son  $\text{pK}_a$  et de  $C$ .

d°) En déduire la valeur de la constante d'acidité du couple acide /base correspondant à l'acide éthanóique.

6°) Retrouver la valeur de la constante d'acidité du couple acide /base correspondant à l'acide éthanóique à partir de la courbe précédente.

7°) Un indicateur coloré a une zone de virage :



On ajoute quelques gouttes de cet indicateur à un volume  $V = 20\text{ mL}$  de la solution ( $S_5$ ) .

a°) Définir un indicateur coloré.

b°) Préciser la coloration de l'indicateur dans la solution ( $S_5$ ) .

c°) Quel est le volume minimal d'eau à ajouter à la solution ( $S_5$ ) qui permet d'observer un changement de couleur. Quelle est la nouvelle coloration ?

II°) A un volume  $V_A = 20\text{ mL}$  de la solution aqueuse ( $S_0$ ) on ajoute progressivement une solution aqueuse

d'hydroxyde de sodium de molarité  $C_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . A l'aide d'un pH-mètre, on relève les valeurs du pH du mélange ce qui permet de tracer la courbe de variation du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V_B$  de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. Dans le tableau suivant, on a porté quelques indications relatives à trois points de cette courbe :

Volume de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée (en mL)	pH du mélange réactionnel	Nature du point
0	3,37	Point initial
	8,31	Point d'équivalence
5		Point de $\frac{1}{2}$ équivalence

a°) Vérifier, à partir du tableau précédent, que l'acide éthanóique est faible.

b°) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit au cours de l'addition de la solution d'hydroxyde de sodium à la solution d'acide éthanóique.

c°) Reproduire et compléter le tableau ci dessus, justifier la réponse.

d°) Donner l'allure de la courbe de variation de pH en fonction du volume de base ajouté, en précisant les coordonnées des points remarquables.

e°) Justifier le caractère acido basique de la solution obtenue à l'équivalence.

f°) Calculer la concentration des différentes espèces chimiques présentes à la demi équivalence.

g°) On refait l'expérience précédente en ajoutant un volume  $v$  d'eau au volume d'acide initial  $V_A = 20 \text{ mL}$ . On constate que le pH à l'équivalence varie de 0,15 de la valeur précédente.

g<sub>1</sub>°) Dire en le justifiant si cette variation est une augmentation ou une diminution ?

g<sub>2</sub>°) en supposant que le pH du mélange à l'équivalence est donné par la formule  $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C)$  ou

$C$  est la nouvelle concentration de la base conjuguée de l'acide  $AH$ , calculer le volume  $v$  d'eau ajoutée.

### Exercice n°6 :

On considère une solution  $S_0$  d'ammoniac de concentration  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1°) Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de l'ammoniac dans l'eau.

2°) On mesure le pH pour différentes solutions d'ammoniac obtenues par dilution de la solution  $S_0$ . Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	S0	S1	S2	S3	S4	S5
$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4}$
pH	10,6	10,25	10,34	10,40	10,52	9,6
$\log C$						

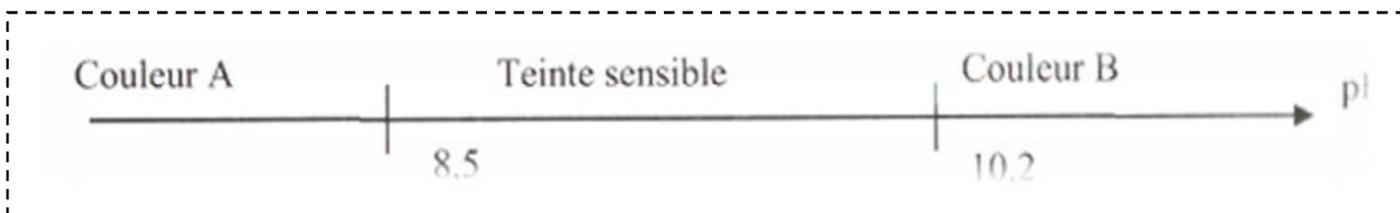
a°) Compléter le tableau et tracer la courbe  $pH = f(\log C)$ .

b°) Montrer, en exploitant la courbe, que l'on peut écrire :  $pH = A \log C + B$ , ou  $A$  et  $B$  des constantes que l'on déterminera.

3°) On considère la solution  $S_0$ .

a°) Dresser le tableau d'avancement de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

- b°) L'ammoniac est -elle une base faible ou forte ? Justifier.
- c°) Dédire que l'ammoniac est une base faiblement ionisé.
- d°) Etablir l'expression de son pH en fonction de son pKa, pKe et de C.
- e°) En déduire valeur de la constante d'acidité du couple acide/base correspondant à l'ammoniac.
- f°) Retrouver la valeur de la constante d'acidité su couple acide /base correspondant à l'ammoniac à partir de la courbe précédente.
- 4°) Un indicateur coloré a une zone de virage :



On ajoute quelques gouttes de cet indicateur à un volume  $V = 20 \text{ mL}$  de la solution ( $S_0$ ).

- a°) Préciser la coloration de l'indicateur dans la solution ( $S_0$ ).
- b°) Quel est le volume minimal d'eau à ajouter à la solution ( $S_0$ ) qui permet d'observer un changement de couleur ? Quelle est la nouvelle coloration ?
- c°) Retrouver ce résultat à partir de la courbe.
- 5°) A un volume  $V_B = 20 \text{ mL}$  de la solution aqueuse ( $S_0$ ) on ajoute progressivement une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de molarité  $C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . A l'aide d'un pH-mètre, on relève les valeurs du pH du mélange ce qui permet de tracer la courbe de variation du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V_B$  de la solution d'acide chlorhydrique ajoutée.
- a°) Trouver les coordonnées des points remarquables suivants : (A point initial) ; B (point d demi équivalence) , E (point d'équivalence) .
- b°) Tracer l'allure d la courbe en précisant la limite finale.
- c°) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit au cours de l'addition de la solution d'acide chlorhydrique à la solution d'ammoniac.
- d°) Justifier le caractère acido basique de la solution obtenue e à l'équivalence .
- e°) Calculer la concentration des différentes espèces chimiques présentes à l'équivalence .
- h°) On refait l'expérience précédente en ajoutant un volume  $V$  d'eau au volume d'acide initial  $V_B = 20 \text{ mL}$ . On constate que le pH à l'équivalence varie de 0,1 de la valeur précédente.
- g<sub>1</sub>°) Dire en le justifiant si cette variation est augmentation ou une diminution ?
- g<sub>2</sub>°) En supposant que le pH du mélange à l'équivalence est donné par la formule  $pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C)$  ou  $C$  est la nouvelle concentration de l'acide conjuguée de l'ammoniac, calculer le volume  $v$  d'eau ajoutée.