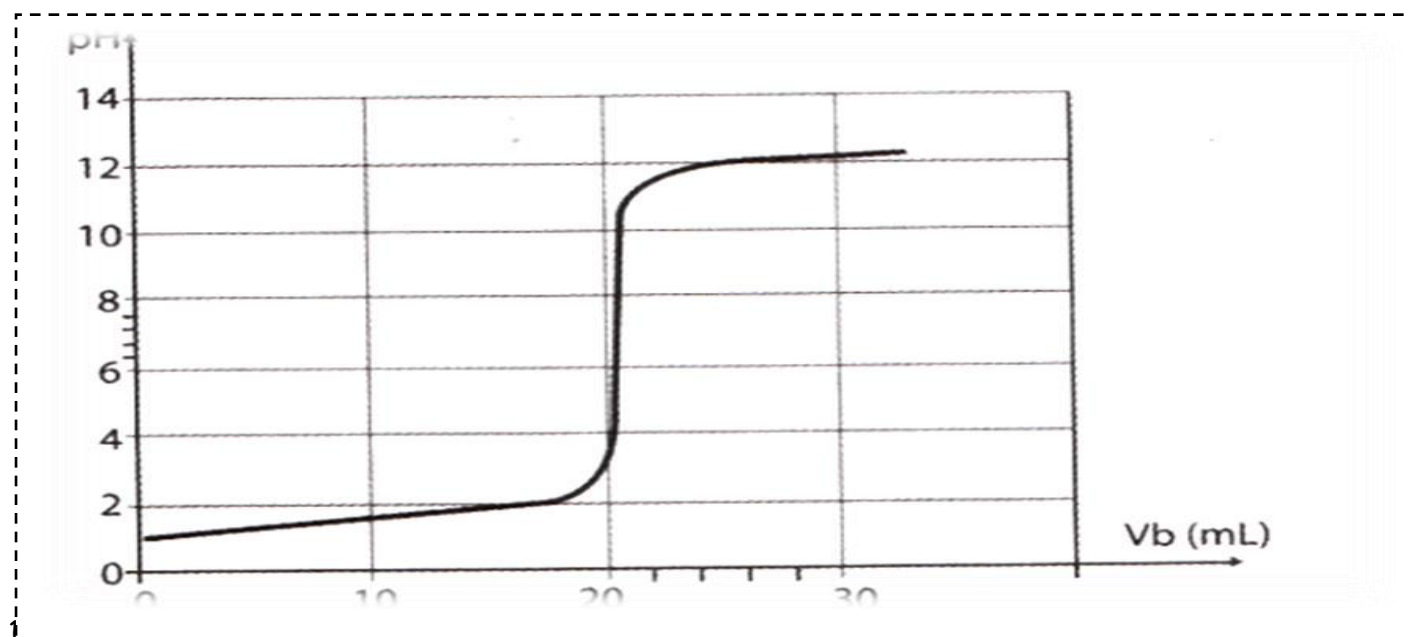


Chimie : Thème :Dosage Acide - Base

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 .

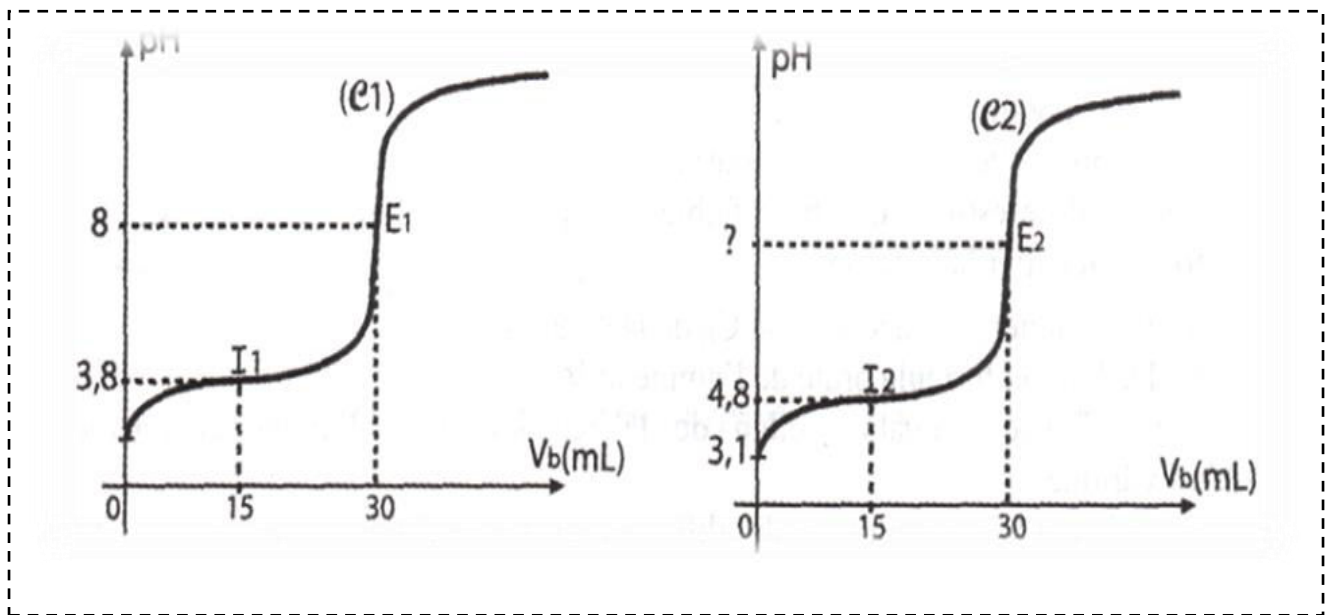
On donne : $M_N=14\text{ g.mol}^{-1}$, $M_O=16\text{g.mol}^{-1}$, $M_S=32\text{ g.mol}^{-1}$, $M_H=1\text{g.mol}^{-1}$

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 correspond au dosage de $HCOOH$ et (C_2) pour CH_3COOH .



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

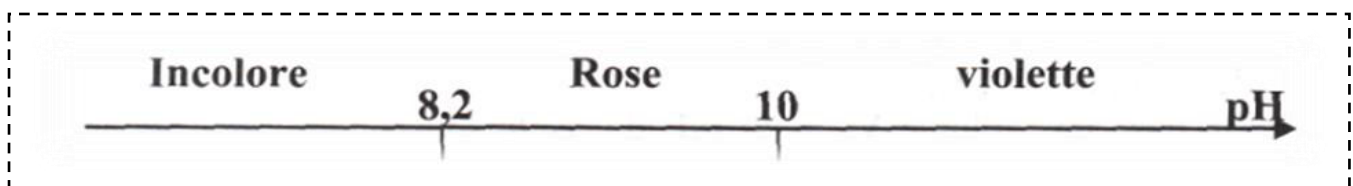
b°) Dédire des deux courbes les valeurs pK_{a1} et pK_{a2} des deux acides.

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 repérer en utilisant la phénolphtaléine 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 conjugué 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.

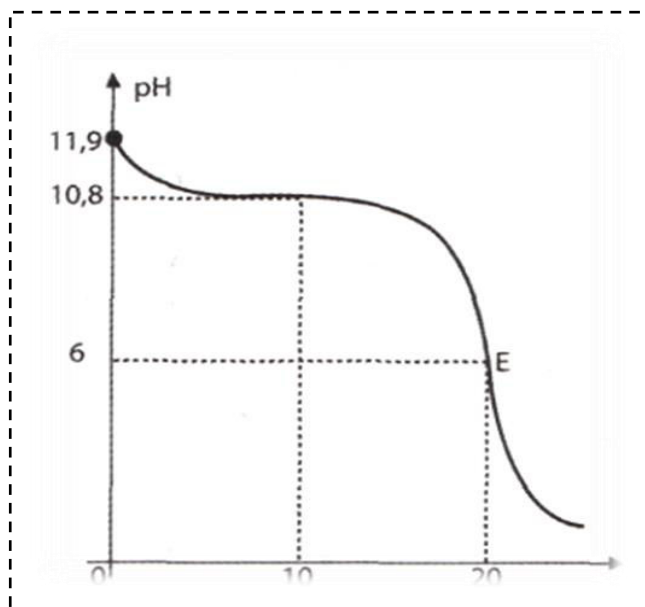
c°) Déduire la valeur du pK_a du couple acide-base correspondant à l'amine.

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 $C_0 = 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ 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 $C = 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ 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 ⁻¹) | | | | | | |
| $-\log C$ | | | | | | |

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.

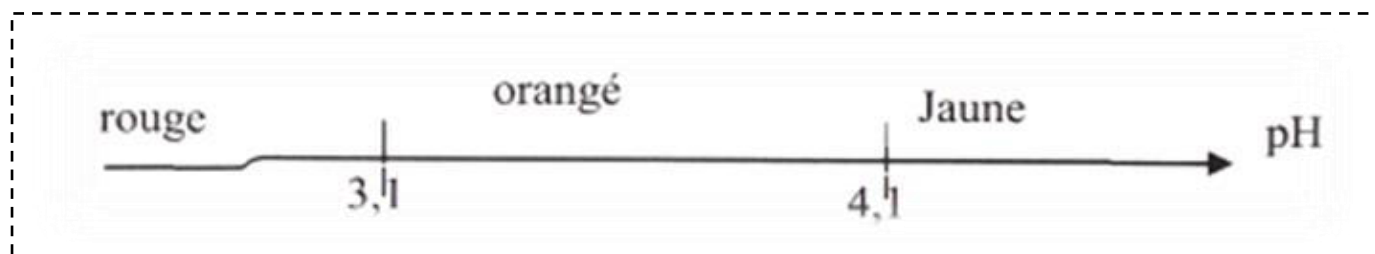
b°) Montrer que l'acide éthanóique est un acide faiblement ionisé.

c°) Etablir l'expression de son pH en fonction de son 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.

g₁°) Dire en le justifiant si cette variation est une augmentation ou une diminution ?

g₂°) 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 |
| $\log C$ | | | | | | |

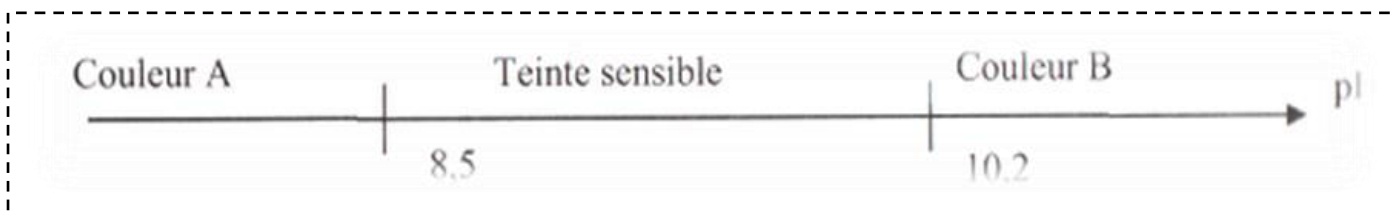
a°) Compléter le tableau et tracer la courbe $pH = f(\log C)$.

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°) Déduire que l'ammoniac est une base faiblement ionisée.
- 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 du 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 de demi équivalence), E (point d'équivalence).
- b°) Tracer l'allure de 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 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.
- g₁°) Dire en le justifiant si cette variation est une augmentation ou une diminution ?
- g₂°) 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 conjugué de l'ammoniac, calculer le volume v d'eau ajoutée.