

**C 8 - REACTION ACIDE FAIBLE - BASE FORTE ET BASE FAIBLE -
ACIDE FORT - DOSAGE - EFFET TAMPON**

TRAVAUX DIRIGES TERMINALE S

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{N}) = 14$; $M(\text{O}) = 16$

Les mesures de pH se font toutes à 25°C .



1 On introduit 4,83 g d'un monoacide carboxylique saturé dans de l'eau pour obtenir 1 litre de solution.

Dans un bécher contenant 30 mL de cette solution on verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_B = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A chaque volume d'hydroxyde de sodium versé, on mesure le pH du mélange. On obtient alors le tableau de mesures ci-dessous.

V_B (mL)	0	5	10	15	20	24	28	30	32	34	36	40
pH	2,4	3,4	3,6	3,7	3,9	4,3	5,0	5,5	10,9	11,4	11,5	11,7

1) Tracer la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume V_B de base versé.

Echelle : 1 cm pour 5 mL d'hydroxyde de sodium versé

1 cm pour 1 unité pH

2) Déduire graphiquement :

2.a- Une valeur approchée de la concentration molaire volumique C_A de la solution aqueuse d'acide. En déduire la formule semi-développée et le nom de l'acide.

2.b- Le $\text{p}K_a$ du couple acide-base correspondant à l'acide carboxylique considéré.

3) Calculer les concentrations molaires des diverses espèces chimiques présentes dans le bécher lorsqu'on a ajouté un volume $V_B = 28 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium.

4) On désire réaliser une solution tampon de $\text{pH} = 4$ et de volume $V = 266 \text{ mL}$ à partir de l'acide considéré et de la solution de soude de concentration molaire volumique $C_B = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

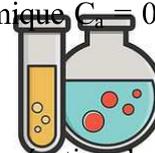
4.a- Rappeler les caractéristiques d'une solution tampon.

4.b- Proposer une méthode pour obtenir cette solution tampon. **(D'après Bac S1S3 98)**

le-monsite.com

2 Les expériences sont réalisées à 25°C

On dispose d'une solution d'acide méthanoïque de concentration molaire volumique $C_a = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 2,4$.



1) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution.

2) Cet acide est-il fort ou faible ? Justifier la réponse. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide avec l'eau.

3) Donner la définition selon Bronstéd d'un acide.

4) Dans un bécher, on introduit un volume $V_a = 20 \text{ mL}$ de cette solution. On y ajoute un volume V_b d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 0,250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.a- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

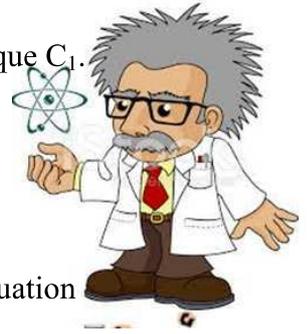
4.b- Calculer le volume V_E d'hydroxyde de sodium qu'il faut verser pour obtenir l'équivalence acido-basique. Le pH de solution vaut alors 8,3. Justifier, simplement, le caractère basique de la solution.

5) A la demi-équivalence le pH vaut 3,8. Montrer, en utilisant les approximations habituelles que cette valeur du pH est égale à celle du $\text{p}K_a$ du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.

6) Quand V_b devient très grand, largement supérieur à V_E , quelle est, alors, la valeur limite du pH de la solution ?

7) En tenant compte des points remarquables rencontrés précédemment, tracer l'allure de la courbe de variation du pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé dans le bécher. **(Extrait Bac S2 99)**

3 Soit une solution d'acide benzoïque $C_6H_5 - COOH$ de concentration molaire volumique C_1 .
La constante d'acidité du couple $C_6H_5 - COOH / C_6H_5 - COO^-$ est $K_A = 6,3 \cdot 10^{-5}$.
Soit α le coefficient de dissociation de cet acide.



1) Etablir l'expression de K_A en fonction de α et C_1 .

N.B. : On pourra utiliser avantageusement l'équation de conservation de la matière et l'équation d'électroneutralité. Dans cette dernière on négligera $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$.

3) A un volume V de cette solution acide de concentration molaire volumique $C_1 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute un même volume V d'acide chlorhydrique HCl de concentration molaire volumique $C_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Soit α le nouveau coefficient de dissociation de C_6H_5COOH dans le mélange.

3.a - Etablir l'expression de K_A (la constante d'acidité) en fonction de \bar{C}_1 , \bar{C}_2 et α ; \bar{C}_1 et \bar{C}_2 étant respectivement les concentrations de C_6H_5COOH et Cl^- dans le mélange de volume $V_T = 2V$.

N.B. : Même indication que pour la question **2.a**.

3.b - Calculer α . **(Extrait Bac S1S3 2000)**



4 Un composé organique B a pour formule brute C_2H_7N .

1) Donner les formules semi-développées possibles, les noms et classes de ces isomères.

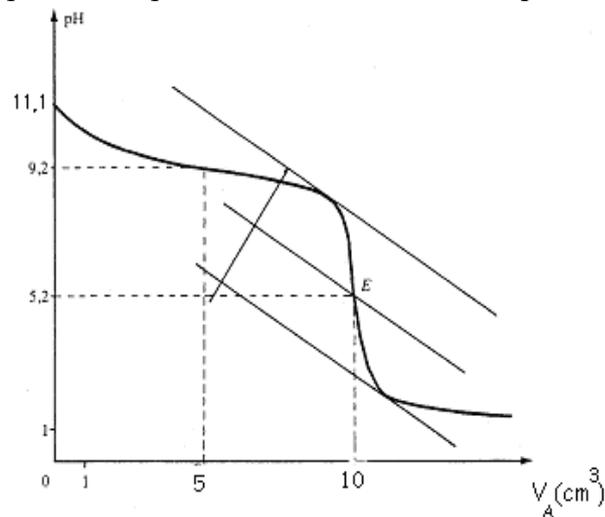
2) Une solution aqueuse (S) du composé B de concentration molaire volumique $C_b = 6,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH égal à 11,8 à $25^\circ C$.

2.a - Le composé B est-il une base faible ou une base forte ? Pourquoi ?

2.b - Déterminer théoriquement la valeur du pK_a du couple acide-base relatif au composé B.

2.c - Pour vérifier la valeur de ce pK_a on procède au dosage d'un volume $V_b = 30 \text{ mL}$ de (S). Ce dosage est réalisé avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

La courbe de variation du pH du milieu réactionnel est représentée sur une feuille de papier millimétré ci-jointe.



3) Déterminer graphiquement le point d'équivalence et en déduire ses coordonnées.

- En quoi la courbe $pH = f(V_A)$ confirme-t-elle la force de la base B, explicitée à la question **2.a** ?

- Déterminer graphiquement la valeur du pK_a du couple acide-base relatif au composé B et la comparer à celle déterminée théoriquement à la question 2.b.

4) Lors du dosage de la solution (S), on peut repérer le point d'équivalence en utilisant un indicateur coloré. Parmi les indicateurs colorés suivants, quel est le plus approprié pour repérer le point d'équivalence ? (Justification à l'appui).

Indicateur	Hélianthine	B.B.T	Phénolphtaléine
Zone de virage	3,1-4,4	6,0-7,6	8,2-10,0



(Extrait Bac S2 2000)

5) On dispose d'un flacon contenant une solution d'acide carboxylique $C_nH_{2n+1}COOH$ dont la densité est $d = 1,195$ et titrant en masse 77 % d'acide pur. Avec une pipette on prélève un volume de 5 mL de cette solution que l'on étend à un litre avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 1 litre. On prélève 20 mL de la solution ainsi diluée que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

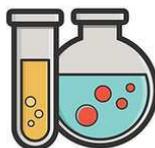
Dans le document joint sont donnés quelques points de la courbe $pH = f(V_b)$ où V_b le volume de base versé. On considérera que $pH = 2$ pour $V_b = 0$

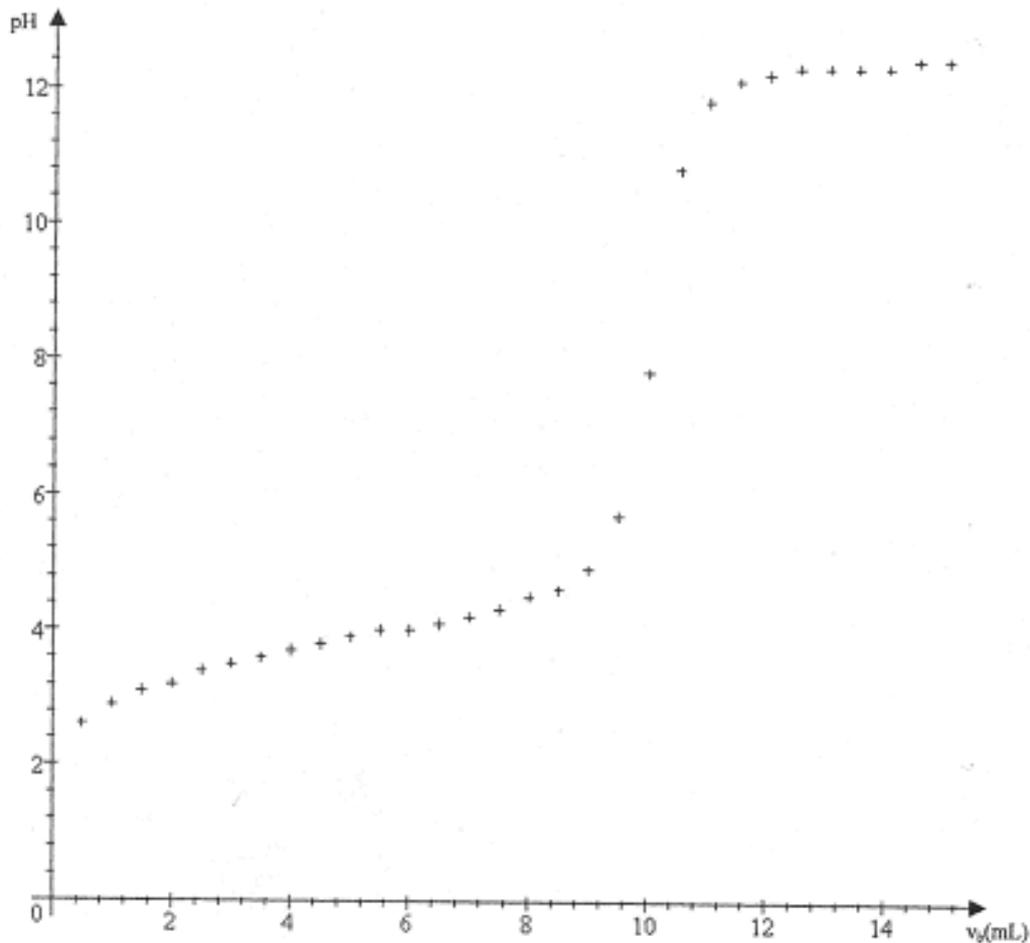
- 1) Compléter le tracé de la courbe et déduire de cette courbe la concentration molaire volumique C_a de la solution diluée ainsi dosée et le pK_a du couple $C_nH_{2n+1}COOH / C_nH_{2n+1}COO^-$.
- 2) Calculer la masse molaire de l'acide carboxylique. En déduire sa formule semi-développée et son nom.
- 3) On désire préparer un volume $V = 315 \text{ mL}$ de solution tampon de $pH = 4$ en mélangeant un volume V_1 de la solution acide de concentration C_a et un volume V_2 de solution saline $C_nH_{2n+1}COONa$ de concentration molaire volumique $C'_b = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.a - Qu'est-ce qu'une solution tampon ? Quelles sont ses propriétés ?

3.b - Déterminer les valeurs de V_1 et V_2 . (Extrait BAC S1S3 2001)

loro-cisse.e-monsite.com





6 On prépare une solution aqueuse d'une monoamine saturée B en versant une masse $m = 5,9$ g de cette amine dans de l'eau pure afin d'obtenir un volume $V = 2$ litres de solution.
On dose ensuite un volume $V_B = 20$ mL de cette solution (B) à l'aide d'une solution (A) d'acide sulfurique (diacide fort) de concentration $C_A = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

1) Le pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours de ce dosage.

Donner l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V_A)$ avec V_A le volume de la solution (A) versé. (0,25 point)

2) Cette courbe présente deux points remarquables :

- le point D de coordonnées $V_D = 5$ mL et $\text{pH}_D = 9,8$
- le point équivalent E de coordonnées : $V_E = 10$ mL ; $\text{pH}_E = 6,0$.

2.a- Définir l'équivalence acido-basique. Déterminer la concentration molaire volumique C_B de la solution (B).

2.b- Déterminer alors la formule brute de l'amine B.

3) On note BH^+ l'acide conjugué de l'amine B. En justifiant brièvement, donner la valeur du pK_A de ce couple acide/base. Expliquer la valeur du pH à l'équivalence (pH_E).

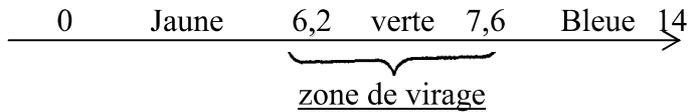
4) On donne le tableau suivant :

Amin e	NH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ H	$(\text{CH}_3)_3$ N	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ H	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ N	CH_3CH_2 CH_2NH_2
pK_A	9,2	10,8	9,8	11,1	10,	10,6
			4		6	

4.a - En déduire la formule semi-développée de l'amine B et son nom.

4.b - On revient au dosage de la question 1. Calculer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces chimiques présentes dans la solution lorsqu'on se trouve au point D ($V_D = 5 \text{ mL}$). Quelles sont les propriétés caractéristiques de cette solution ?

4.c - On donne la zone de virage du bleu de bromothymol (BBT) :



Le bleu de bromothymol aurait-il pu être utilisé lors du dosage pour repérer l'équivalence ? Justifier la réponse. **(Extrait BAC S2 2001)**

7] Sur l'étiquette d'une bouteille contenant une solution aqueuse, on peut lire

- Acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.
- concentration molaire volumique $C_a = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Afin de vérifier la concentration molaire de cette solution et de déterminer la constante d'acidité du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$; on prélève un volume $V_a = 20 \text{ mL}$ de cette solution que l'on place dans un bécher. On y ajoute progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de concentration molaire volumique $C_b = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Un pH-mètre, préalablement étalonné, permet de suivre l'évolution du pH du mélange.

- 1) Faire un schéma annoté du dispositif de dosage.
- 2) Ecrire l'équation-bilan responsable de la variation du pH.
- 3) Les résultats obtenus permettent de placer quelques points de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ (figure 1). V_b est le volume de la solution d'hydroxyde de calcium versé.

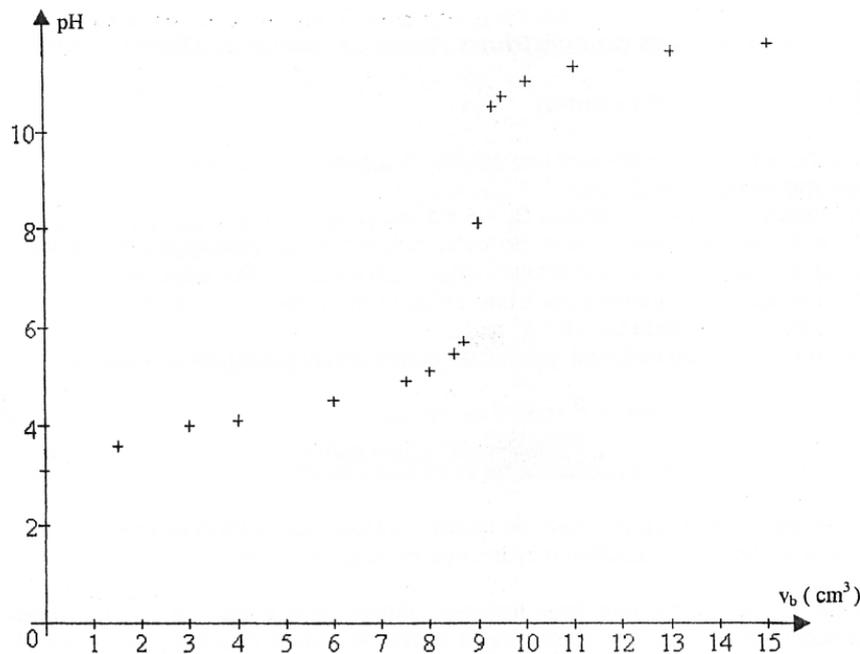


Figure 1

A partir de la courbe, que vous tracerez, vérifiez si la valeur de la concentration portée sur l'étiquette est exacte. On explicitera la méthode utilisée. (il n'est pas demandé de rendre la courbe avec la feuille de copie).

4) On s'intéresse à la partie de la courbe comprise entre $V_b = 4 \text{ cm}^3$ et $V_b = 8 \text{ cm}^3$. On admettra que les concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont négligeables devant $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$ et $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$.

4.a- En utilisant les équations d'électroneutralité et de conservation de la matière, établir l'égalité

suivante :
$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{2C_b V_b}{C_a V_a - 2C_b V_b}$$

On prendra la valeur de C_a donnée par l'expérience.

4.b-Le tableau de mesures ci-dessous indique les valeurs du pH lorsque le volume varie de 4 à 8 cm³. Avec une échelle convenable tracer la courbe :

$\text{pH} = f\left(\log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}\right)$ pour $4 \text{ mL} \leq V_b \leq 8 \text{ mL}$.

V_b (mL)	4,0	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
pH	4,1	4,2	4,3	4,5	4,6	4,7	4,9	5,1

4.c- En déduire la valeur du pK_A du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. (**Extrait BAC S1S3 2002**)

8 On dose un volume $V_a = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide méthanoïque, de concentration C_a en y versant progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Ecrire l'équation bilan de la réaction entre les deux solutions. Calculer la constante de réaction K_r . Conclure.

On donne : $\text{pK}_A (\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = 3,7$

$\text{pK}_A (\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$

$\text{pK}_A (\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 14$

2) Le point équivalent a pu être déterminé expérimentalement, soit $E(V_{be} = 10 \text{ cm}^3; \text{pH}_e = 8,2)$

2.a- Déterminer la concentration C_a de la solution d'acide méthanoïque.

2.b- En justifiant, préciser si le mélange obtenu à l'équivalence, est acide, basique ou neutre.

3) On indique les zones de virage des indicateurs colorés suivants : hélianthine (3,1 ; 4,4) ; Bleu de bromothymol (6,0 ; 7,6) ; phénolphtaléine (8,1 ; 10,0).

3.a- Rappeler la signification de « zone de virage » d'un indicateur coloré.

3.b- Indiquer, en justifiant, l'indicateur coloré le plus approprié, pour repérer le point d'équivalence du dosage réalisé.

4)

4.a - Evaluer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution initiale de l'acide méthanoïque de $\text{pH} = 2,4$.

4.b - Quelle valeur du pK_A du couple de l'acide méthanoïque en déduit-on ? Comparer la valeur calculée du pK_A à celle qui est donnée à la question 1.

5) Déterminer le pH et préciser la nature du mélange obtenu quand on a ajouté un volume $V_b = 5 \text{ cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium à la solution d'acide méthanoïque.

Rappeler les propriétés de ce mélange.

6) A partir de quelques points particuliers que l'on précisera ébaucher la courbe $\text{pH} = f(V_b)$.

(**Extrait BAC S2 2002**)

