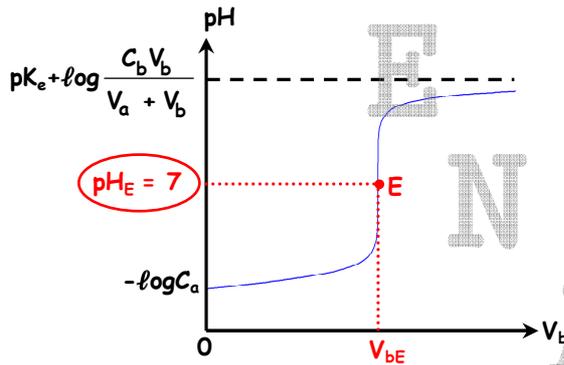


SERIE DE CHIMIE N° 5 Réactions de neutralisation

RAPPEL DU COURS

Courbes de neutralisation :

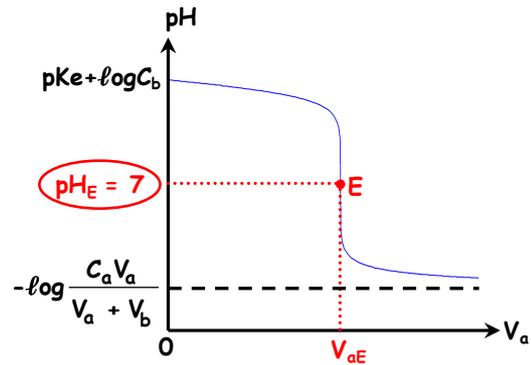
Variations du pH au cours de l'ajout d'une solution de base forte sur une solution d'acide fort



Equation bilan :



Variations du pH au cours de l'ajout d'une solution de base forte sur une solution d'acide faible



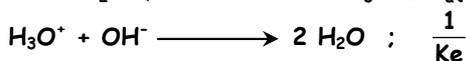
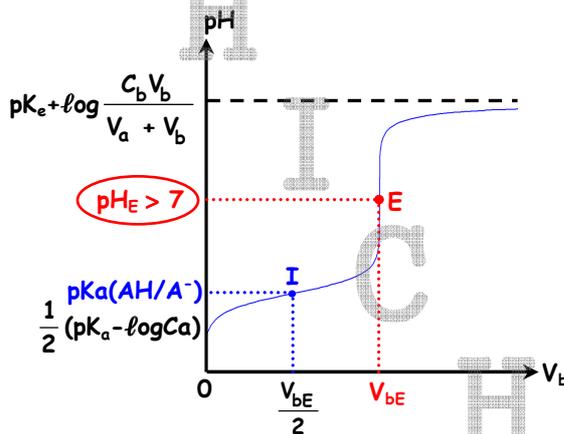
Equation bilan :



Au point d'équivalence , on a :

$$C_a V_a = C_b V_b$$

Variations du pH au cours de l'ajout d'une solution de base forte sur une solution d'acide faible

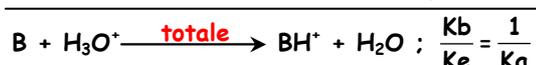
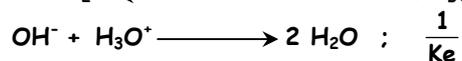
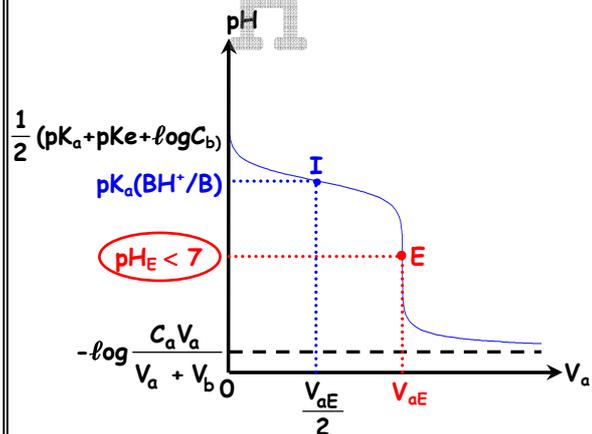


* Au point de demi-éq. , on a : $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$

$$\text{D'où , } K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a(\text{AH}/\text{A}^-)$$

Variations du pH au cours de l'ajout d'une solution de base forte sur une solution d'acide faible



* Au point de demi-éq. , on a : $[\text{B}] = [\text{BH}^+]$

$$\text{D'où , } K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a(\text{BH}^+/\text{B})$$

SERIE DE CHIMIE N° 5

Réactions de neutralisation

EXERCICE 1

Une solution (S) fait virer l'hélianthine au jaune et le bleu de bromothymol au bleu. Le phénophtaléine est incolore dans cette solution.

1°) Proposer un encadrement de la valeur du pH de cette solution. On donne le tableau suivant :

| Indicateur coloré | Couleur de la forme acide | Zone de virage | Couleur de la forme basique |
|---------------------|---------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Hélianthine | Rouge | $3,2 \leq \text{pH} \leq 4,4$ | Jaune |
| Bleu de bromothymol | Jaune | $6,0 \leq \text{pH} \leq 7,6$ | Bleue |
| Phénophtaléine | Incolore | $8,2 \leq \text{pH} \leq 10,0$ | Violette |

2°) En déduire l'intervalle d'encadrement de la molarité de cette solution en ions hydroxyde OH^- .

Rép. Num. : 1°) $7,6 \leq \text{pH} \leq 8,2$; 2°) $3,98 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq [\text{OH}^-] \leq 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

EXERCICE 2 (Contrôle 2001 ancien régime)

Une solution aqueuse (S) d'une amine RNH_2 de concentration $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a un pH égal à 11,7 à 25°C. Le produit ionique de l'eau pure à cette température est $K_e = 10^{-14}$.

1°) a) Montrer que cette amine est une base faible.

Ecrire l'équation relative à la protonation de l'amine dans l'eau pure.

b) Calculer la concentration des ions H_3O^+ et celle des ions OH^- .

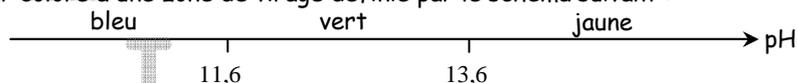
En déduire que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$.

c) En supposant d'autre part que la protonation de l'amine est très limitée, montrer que :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C) \text{ où } K_a \text{ est la constante d'acidité du couple } \text{RNH}_3^+ / \text{RNH}_2.$$

En déduire la valeur du pK_a de ce couple.

2°) Un indicateur coloré a une zone de virage définie par le schéma suivant :



On ajoute quelques gouttes de cet indicateur coloré à 20 mL de la solution (S).

a) Expliquer pourquoi la coloration de la solution obtenue est verte ?

b) Un ajout d'une certaine quantité d'eau pure à ce mélange permet d'observer un changement de couleur. La coloration vire-t-elle du vert au bleu ou du vert au jaune ? Justifier la réponse.

c) Quelles sont les valeurs du volume V_e d'eau pure ajoutée qui permettent d'observer ce changement de couleur ?

Rép. Num. : 1°) a) $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{RNH}_2$ base faible ; $\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RNH}_3^+ + \text{OH}^-$;

$$\text{c) } \text{pK}_a = -\text{pK}_e + 2\text{pH} - \log C = 10,4$$

2°) a) $\text{pH} = 11,7 \in [11,6 ; 13,6] \Rightarrow$ coloration verte ; b) Dilution $\Rightarrow C \searrow \Rightarrow \text{pH} \searrow$ coloration vire au bleu ;

c) Changement de couleur $\Rightarrow \text{pH} \leq 11,6$; $V_e \geq 11,7 \text{ mL}$.

EXERCICE 3 (Bac 91 ancien régime)

Les résultats du dosage de 3 solutions basiques A, B et C par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sont consignés dans le tableau suivant :

| Volume d'acide versé | 0 | 5 | 9,5 | 10 | 10,5 | 15 |
|----------------------|------|------|------|------|------|-----|
| pH de la solution A | 12,0 | 11,5 | 10,4 | 7,0 | 3,6 | 2,7 |
| pH de la solution B | 10,6 | 9,2 | 7,9 | 5,75 | 3,6 | 2,7 |
| pH de la solution C | 11,3 | 10,6 | 9,6 | 6,4 | 3,6 | 2,7 |

SERIE DE CHIMIE N° 5

Réactions de neutralisation

Données :

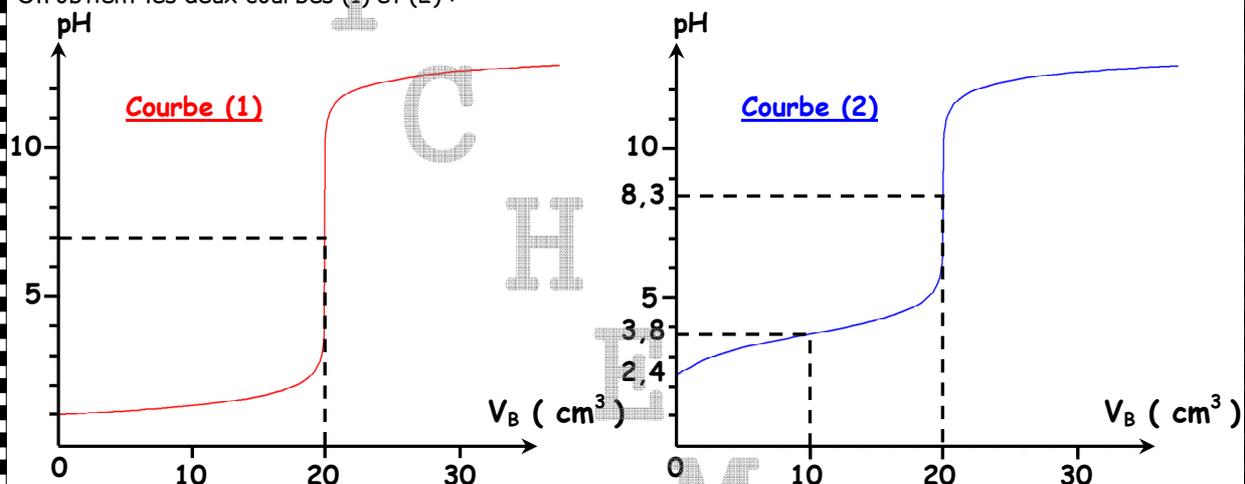
- A, B et C sont respectivement des solutions de soude, d'ammoniac et de méthylamine de même concentration $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$
- le volume initial pour chacune des trois solutions basiques est de 10 cm^3 .

- 1°) La comparaison des pH des solutions basiques initiales permet-elle d'apprécier la force relative des bases étudiées ? Justifier la réponse.
- 2°) a) Définir le point d'équivalence. Pour quel volume d'acide chlorhydrique versé dans chacune des 3 solutions est-il obtenu ?
b) La comparaison des pH au point d'équivalence dans les 3 dosages confirme-t-elle la réponse à la 1^{ère} question ? Justifier.
- 3°) Comparer les pH des 3 solutions après le point d'équivalence et à volume égal d'acide versé. Expliquer ce résultat.
- 4°) Déterminer à partir du tableau les pKa des couples acide / base suivants :
 $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$.

Rép. Num. : 1°) A c.c. égales, la base la plus forte \rightarrow pH est le plus grand, d'où : soude méthylamine ammoniac
2°) a) La qté d'ions H_3O^+ susceptibles d'être libérés par la solution acide = la qté d'ions OH^- susceptibles d'être libérés par la solution basique ; $V_{\text{AE}} = 10 \text{ cm}^3$
b) $\text{pH}_{\text{AE}} = 7 \Rightarrow$ soude base forte ; $\text{pH}_{\text{BE}} = 5,75 < 7 \Rightarrow \text{NH}_3$ base faible ; $\text{pH}_{\text{CE}} = 6,4 < 7 \Rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2$ base faible ;
 $\text{pH}_{\text{BE}} < \text{pH}_{\text{CE}} \Rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2$ base plus forte que NH_3 ; mêmes résultats que 1°) ;
3°) Même pH (imposé par la solution acide uniquement)
4°) $\text{pKa}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$; $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2) = 10,6$.

EXERCICE 4 (Contrôle 96 ancien régime)

Toutes les solutions aqueuses sont à 25°C ; température à laquelle le produit ionique de l'eau est égal à 10^{-14} .
On dispose de deux solutions aqueuses, l'une de chlorure d'hydrogène concentration molaire inconnue C_A et l'autre d'acide méthanoïque (HCOOH) de concentration molaire $C_A' = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
On dose séparément un volume $V = 20 \text{ cm}^3$ de chacune des deux solutions par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Au cours du dosage, on suit au pH-mètre l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium versé.
On obtient les deux courbes (1) et (2) :



- 1°) a) Dire, en le justifiant, quelle est parmi les deux courbes (1) et (2), celle qui correspond à la courbe de dosage de la solution de chlorure d'hydrogène par la solution d'hydroxyde de sodium.
b) En déduire la concentration C_A de la solution d'acide chlorhydrique.
- 2°) a) L'acide méthanoïque est-il fort ou faible ? Justifier la réponse.

SERIE DE CHIMIE N° 5

Réactions de neutralisation

- b) Ecrire l'équation chimique relative à la dissociation de cet acide dans l'eau .
- c) Calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques , autres que l'eau , présentes dans la solution quand on a versé 10 cm³ de solution d'hydroxyde de sodium dans la solution aqueuse d'acide méthanoïque .
- d) En déduire le pKa du couple acide méthanoïque / ion méthanoate . Ce résultat est-il prévisible sans calcul ? Dans l'affirmative expliquer comment .
- 3°) On dispose de trois indicateurs colorés dont les zones de virage sont consignées dans le tableau suivant et l'on désire effectuer ces dosages en présence de l'un d'eux .

| Indicateur | Hélianthine | Bleu de bromothymol | Phénophtaléine |
|----------------|-------------|---------------------|----------------|
| Zone de virage | 3,1 - 4,4 | 6,2 - 7,6 | 8,0 - 10,0 |

- a) Qu'appelle-t-on indicateur coloré ?
- b) Lequel des trois indicateurs est le mieux approprié pour le dosage de chacun des deux acides utilisés ? Justifier la réponse .

Rép. Num. : 1°) a) HCl ac. fort : un point d'inflexion et $\text{pH}_{\text{E1}}=7 \rightarrow$ courbe(1) ; b) $C_A = \frac{C_B V_{\text{BE}}}{V} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;

2°) a) $\text{pH}_{\text{E2}}=8,3 > 7 \rightarrow$ HCOOH ac. faible ; b) $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$;

c) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 6,31 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HCOO}^-] \approx [\text{Na}^+] = [\text{HCOOH}] = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

d) $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,8} \Rightarrow \text{pKa} = 3,8$; oui au point de demi-éq. , $\text{pH} = \text{pKa} = 3,8$.

3°) a) C'est un acide faible dont la couleur de HInd est \neq de la couleur de Ind ;

b) Dosage de HCl \rightarrow bleu de bromothymol : $\text{pH}_{\text{E1}} = 7 \in [6,2 ; 7,6]$;

Dosage de HCOOH \rightarrow phénophtaléine: $\text{pH}_{\text{E2}} = 8,3 \in [8 ; 10]$.

EXERCICE 5 (Contrôle 99 ancien régime)

On travaille à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

L'acide benzosulfonique , agent actif d'un détartrant commercial , a un $\text{pKa} = 0,7$. On le notera AH dans la suite de l'exercice .

On dissout un sachet de ce détartrant dans de l'eau distillée pour obtenir une solution de cet acide AH , notée (S_A) de concentration C_A .

1°) Ecrire l'équation de dissolution de AH dans l'eau , sachant que cette réaction n'est pas totale .

2°) On dose une prise d'essai de 10 mL de (S_A) par une solution d'hydroxyde de sodium , notée (S_B) , de concentration C_B = 5.10⁻³ mol.L⁻¹ . Le volume V_{BE} de la solution basique versée à l'équivalence est détecté à l'aide d'un indicateur coloré approprié , sa valeur est 166 mL .

a) Proposer un schéma du dispositif expérimental permettant ce dosage et décrire le protocole expérimental correspondant à cette activité expérimentale .

b) Calculer la valeur de C_A .

3°) a) Combien de fois une burette de 25 mL faisant partie du dispositif expérimental utilisé a-t-elle été remplie pour effectuer ce dosage ?

b) Pour éviter ce gaspillage , on se propose de concentrer la solution (S_B) afin de ramener le volume de la solution basique ajoutée à l'équivalence à 10 mL . Calculer la masse de cristaux de soude NaOH à dissoudre dans 100 mL de (S_B) afin d'obtenir la solution basique concentrée souhaitée .

On supposera que cette opération se fait sans variation de volume .

4°) a) Calculer les concentrations des espèces chimiques , autres que l'eau , présentes dans la solution (S_A) dont le pH est égal à 1,2 .

SERIE DE CHIMIE N° 5

Réactions de neutralisation

b) En déduire le taux d'avancement final τ_f de AH dans la solution (S_A).

On donne les masses molaires suivantes : $M_H = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{Na} = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Rép. Num. : 1°) $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; 2°) b) $C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A} = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 3°) a) $\frac{166}{25} = 6,64 \rightarrow n=7$ fois ;

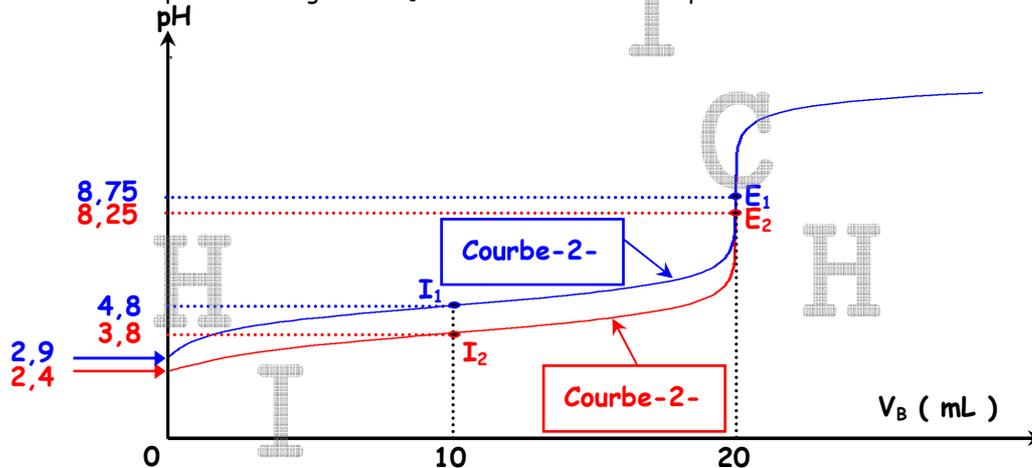
$$\text{b) } C_B' = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_{BE}} = 83 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = \frac{n(\text{OH}^-)_{\text{initial}} + n(\text{OH}^-)_{\text{ajouté}}}{V} = C_B + \frac{m}{M \cdot V} \Rightarrow m = M \cdot V \cdot (C_B' - C_B) = 0,312 \text{ g}$$

$$4^\circ) \text{ a) } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{OH}^-] = 1,58 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{AH}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; \text{ b) } \tau_f = 75,9 \cdot 10^{-2}$$

EXERCICE 6 (Bac 2000 ancien régime)

Toutes les solutions sont prises à 25°C température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$. Dans un examen de travaux pratiques, un groupe de trois élèves est chargé d'effectuer le dosage d'un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'acide acétique CH_3COOH ($\text{p}K_{a1} = 4,8$ et $C_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) puis d'un même volume d'acide méthanoïque HCOOH ($\text{p}K_{a2} = 3,8$ et $C_2 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Pour ces deux dosages, on utilise la même solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH, base forte de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Sur la figure ci-dessous sont portées les deux courbes de dosage et où la courbe -1- correspond au dosage de CH_3COOH et la courbe -2- pour HCOOH .



Désignons par AH l'un des deux acides faibles. L'équation de la réaction chimique au cours du dosage, supposée totale, est : $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

Le pH du mélange réactionnel à l'équivalence peut être donné par la relation suivante :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log C)$$

C étant la concentration de la base A^- et K_a la constante d'acidité de son acide conjugué AH.

1°) L'exploitation des résultats des mesures effectuées au cours des deux dosages a été abordée différemment par les trois candidats et ce dans le but de classer les deux acides étudiés par force croissante.

- Le premier élève a comparé les pH des deux solutions acides avant l'ajout de la base.
- Le second s'est intéressé aux valeurs des pH à la demi-équivalence.
- Le troisième a étudié les valeurs des pH à l'équivalence.

Donner la classification obtenue par chaque candidat en justifiant à chaque fois la démarche utilisée.

2°) On prélève à l'aide d'une pipette un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ de la solution aqueuse de l'acide acétique.

On prépare une solution (S) en ajoutant dans un bêcher un volume x d'eau pure à la prise d'essai V_A . On dose la solution (S) de volume total $V = (V_A + x)$, par la même base que précédemment.

SERIE DE CHIMIE N° 5

Réactions de neutralisation

On constate que la valeur du pH à l'équivalence diffère de 0,2 de la valeur obtenue au cours du dosage décrit à la question (1).

- a) Indiquer si cette variation du pH est une diminution ou une augmentation. Déterminer la valeur de x .
 b) Calculer la valeur du pH de (S) avant l'ajout de la base forte.

Rép. Num. : 1°) a) $C_1=C_2$ et $\text{pH}_{12} < \text{pH}_{11} \Rightarrow \text{HCOOH}$ plus fort ; b) $\text{pKa}_2 < \text{pKa}_1 \Rightarrow \text{HCOOH}$ plus fort ;
 c) $C_1=C_2$ et $\text{pH}_{E2} < \text{pH}_{E1} \Rightarrow \text{HCOOH}$ plus fort ; 2°) a) Dilution $\Rightarrow C \searrow \Rightarrow \text{pH}_E \searrow$; à l'éq., on a :

$$C' = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b + x} \quad \text{et} \quad \text{pH}_E' = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKe} + \log C') ; \quad \text{pH}_E' = 8,75 - 0,2 = 8,55 ;$$

$$C' = 10^{2\text{pH}_E' - \text{pKa}_1 - \text{pKe}} = 0,02 \text{ mol/L}^{-1}, \quad \text{donc} \quad x = \frac{C_a V_a}{C'} - (V_a + V_b) = 60 \text{ mL} ;$$

$$\text{b) } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 - \log \frac{C_a V_a}{V_a + x}) ; \quad \text{pH}_1 = 3,2$$

EXERCICE 7 (Bac 2002 ancien régime)

Toutes les expériences sont réalisées à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$. (S₁), (S₂) et (S₃) sont trois solutions aqueuses respectivement de monobase B₁, de monobase B₂ et d'acide chlorhydrique. Ces trois solutions ont la même concentration C.

Le bleu de bromothymol est un indicateur coloré dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

| Couleur de la forme acide | Zone de virage | Couleur de la forme basique |
|---------------------------|--|-----------------------------|
| Jaune | Verte $6,0 \leq \text{pH} \leq 7,6$ | Bleue |

Expérience n°1

Dans un bêcher n° 1, on introduit 10 mL de la solution (S₁) additionnés de quelques gouttes de bleu de bromothymol et 10 mL de la solution (S₃).

Dans un bêcher n° 2, on introduit 10 mL de la solution (S₂) additionnés de quelques gouttes de bleu de bromothymol et 10 mL de la solution (S₃).

Après agitation, le contenu du bêcher n° 1 prend la teinte verte, alors que le contenu du bêcher n° 2 prend la teinte jaune.

- 1°) a) Montrer que, dans chacun des deux bêchers, le mélange obtenu est à l'équivalence acido-basique.
 b) En tenant compte de la coloration du contenu du bêcher n° 2, déduire que la base B₂ est nécessairement une base faible.
 Ecrire alors l'équation de la réaction chimique associée au mélange de (S₂) avec (S₃).

Expérience n°2

A 10 mL de la solution (S₂), on ajoute 5 mL de la solution (S₃). Après agitation, le mélange a un pH égal à 9,2.

- 2°) a) Déduire, en le justifiant, la valeur de la constante d'acidité K_a associée au couple B₂H⁺ / B₂.
 b) Pour la solution (S₂) de base faible B₂, le pH est donné par la relation :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} + \text{pKe} + \log C).$$

Déduire la valeur de la concentration C, sachant que le pH de cette solution est égal à 10,6.

- 3°) a) (S₁) correspond à une solution de monobase forte B₁.
 Montrer que cette affirmation n'est pas en contradiction avec la coloration du contenu du bêcher n° 1.

SERIE DE CHIMIE N° 5

Réactions de neutralisation

b) Quel volume v_3 de la solution (S_3) faut-il ajouter à $v_1 = 9,9$ mL de la solution (S_1) pour que, après agitation, le pH du mélange réactionnel obtenu soit égal à 11.

Rép. Num. : 1°) a) $C_a = C_b$ et $V_A = V_B \Rightarrow$ le mélange est à l'éq. acido-basique ;

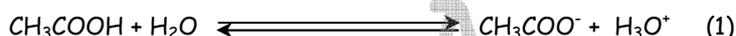
b) Coloration jaune $\Rightarrow \text{pH}_E < 7 \Rightarrow \text{B}_2$ base faible $\text{B}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \xrightarrow{\text{totale}} \text{B}_2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$;

2°) a) $K_a = 10^{-9,2} = 6,31 \cdot 10^{-10}$; b) $C = 10^{2\text{pH} - \text{p}K_a - \text{p}K_e} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

3°) a) $\text{pH}_E \in [6,0 ; 7,6] \Rightarrow$ pas de contradiction ; b) $v_3 = \frac{C - [\text{H}^+]}{C + [\text{OH}^-]} \cdot v_1 = 8,1 \text{ mL}$.

EXERCICE 8 (Bac 2003 ancien régime)

(S) est une solution d'acide éthanóique de concentration C (avec $C \geq 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).
L'équation de la réaction relative à la mise en solution de cet acide faible dans l'eau est :



1°) Etablir que le pH de la solution (S), sa concentration C et le $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ vérifient la relation :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C) \quad (2)$$

On tiendra compte des deux approximations suivantes :

- les ions provenant de l'autoprotolyse de l'eau pure sont négligeables par rapport aux ions provenant de l'acide au cours de sa mise en solution .
- l'acide est faiblement dissocié .

2°) On dispose du matériel et des solutions suivants :

- Des fioles jaugées de 100 mL .
- Des béchers .
- Des pipettes jaugées de 1 mL , 2 mL , 10 mL , 20 mL et une pipette graduée de 5 mL .
- Une solution (S_0) d'acide éthanóique de concentration $C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- De l'eau distillée .
- Un pH-mètre au $1/10^{\text{ème}}$.

On se propose de préparer , à partir de (S_0) , quatre solutions (S_1) , (S_2) , (S_3) et (S_4) diluées de volume 100 mL chacune .

Le tableau suivant donne , entre autres , les valeurs du pH mesuré pour chacune des solutions préparées .

| Solutions | (S_0) | (S_1) | (S_2) | (S_3) | (S_4) |
|--------------------------------|-------------------|-----------|-------------------|-------------------|-----------|
| C (en mol.L^{-1}) | $5 \cdot 10^{-2}$ | 10^{-2} | $5 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | 10^{-3} |
| $-\log C$ | 1,3 | 2,0 | 2,3 | 2,7 | 3,0 |
| prélèvement v (en mL) | | 2,0 | 10 | | 2 |
| pH | 3,1 | 3,4 | 3,6 | | 3,9 |

a) Déterminer la valeur du prélèvement v à effectuer à partir de (S_0) pour préparer les 100 mL de la solution (S_3) .

Décrire le mode opératoire permettant d'effectuer cette dilution en choisissant la verrerie la plus adéquate et qui nécessite le minimum d'opérations .

b) Tracer sur un papier millimétré « à remplir par le candidat et à remettre avec la copie » , la courbe $\text{pH} = f(-\log C)$ en prenant comme échelle:

- une unité de pH : 5 cm
- une unité de $(-\log C)$: 5 cm

Déduire de cette courbe , la valeur du pH de la solution (S_3) et celle du $\text{p}K_a$.

SERIE DE CHIMIE N° 5

Réactions de neutralisation

3°) A 10 mL de la solution (S_3) on ajoute un volume v_B d'une solution de soude (NaOH) de concentration $C_B = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- a) Ecrire l'équation de la réaction associée à ce mélange.
- b) En déduire la valeur de V_B telle que le mélange réactionnel obtenu ait un $\text{pH} = \text{pKa}$.

Rép. Num. : 2°) a) $v = \frac{C_3}{C_0} \cdot v_{\text{total}} = 4 \text{ mL}$; Verrerie : pipette graduée de 5 mL et fiole jaugée de 100 mL ;

b) $\text{pH} = 3,8$; $\text{pKa} = 3,8$;



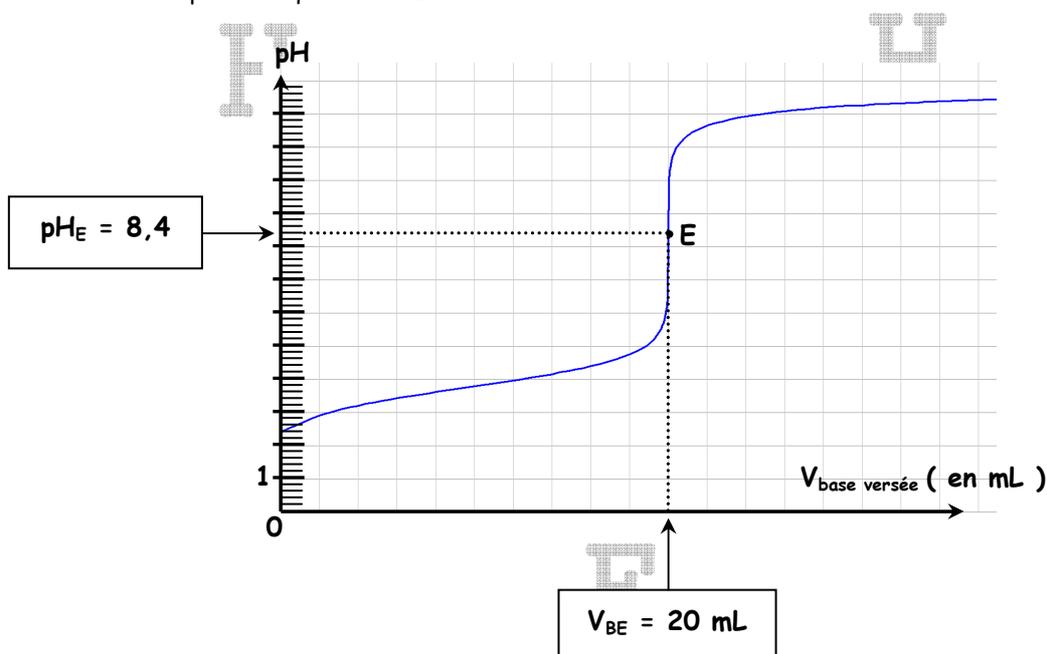
EXERCICE 9 (Bac 2005 ancien régime)

A 25°C , on dose un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_A) d'acide méthanoïque (monoacide de formule HCOOH) de concentration molaire C_A par une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium (monobase forte de formule NaOH) de concentration molaire $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction chimique qui a lieu au cours du dosage est une réaction considérée comme étant totale et instantanée et a pour équation bilan :



A l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du pH du mélange réactionnel en fonction du volume V_B de la solution basique ajoutée. On obtient la courbe de la figure ci-dessous sur laquelle sont indiquées les coordonnées du point d'équivalence E.



- a) Préciser en le justifiant si, à l'équivalence, le mélange réactionnel est acide, basique ou neutre.
 - b) Relever les coordonnées du point de demi équivalence.
En déduire le pKa du couple $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$.
- a) Donner en fonction de C_B , V_{BE} et V_A l'expression de C_A . Calculer sa valeur.
 - b) Montrer que l'acide utilisé est faible.

SERIE DE CHIMIE N° 5

Réactions de neutralisation

3°) Au lieu du suivi pH-métrique, on réalise un dosage colorimétrique utilisant un indicateur coloré approprié.

Parmi les trois indicateurs colorés dont les zones de virage sont mentionnées dans le tableau ci-dessous, lequel vous semble-t-il convenir le mieux à cette expérience ?

| Indicateur coloré | Hélianthine | Bleu de bromothymol | Phénol phtaléine |
|-------------------|-------------|---------------------|------------------|
| Zone de virage | 3,1 - 4,4 | 6 - 7,4 | 8,2 - 10 |

Rép. Num. : 1°) a) $\text{pH}_E = 8,4 > 7 \Rightarrow$ milieu basique ; b) $(V_B = \frac{V_{BE}}{2} = 10 \text{ mL} ; \text{pH} = 3,8 ; \text{pK}_a = 3,8 ;$

2°) a) $C_A = C_B \frac{V_{BE}}{V_A} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} ;$ b) $[\text{H}_3\text{O}^+]_i = 10^{-\text{pH}_i} = 10^{-2,4} < C_A = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{HCOOH}$ acide faible ;

3°) phénophtaléine car $\text{pH}_E = 8,4 \in [8,2 ; 10]$.

EXERCICE 10 (Bac 2006 ancien régime)

Toutes les solutions sont prises à 25°C, température pour laquelle $\text{pK}_e = 14$.

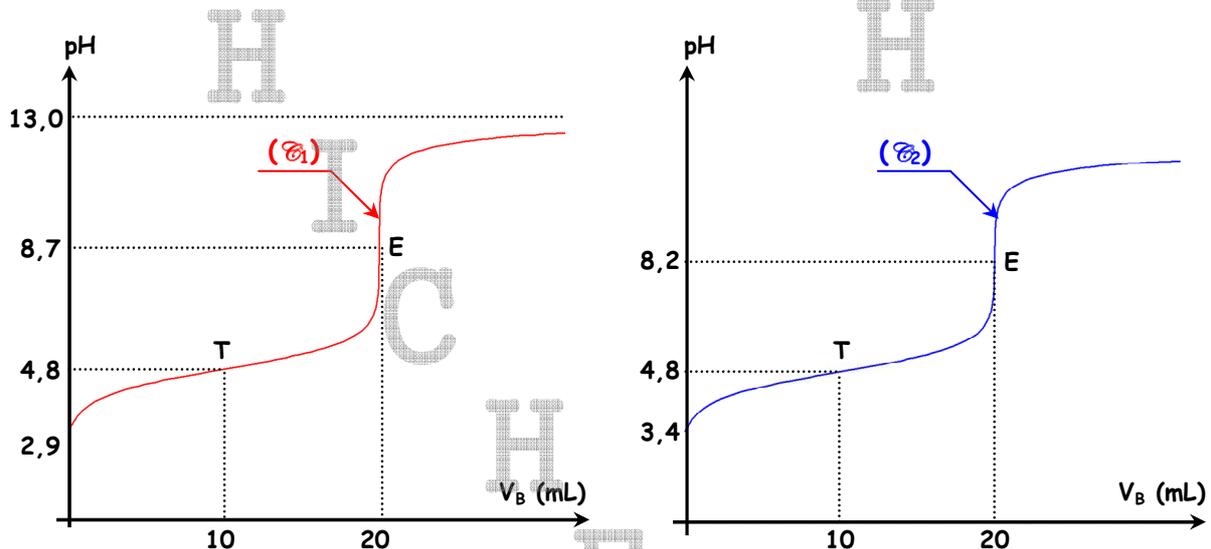
Deux groupes d'élèves (G_1) et (G_2) disposent respectivement d'une solution acide (S_1) de concentration $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution acide (S_2) de concentration C_2 inconnue.

Chaque groupe effectue un dosage pH-métrique d'un volume $V = 20 \text{ mL}$ de sa solution acide.

Le groupe (G_1) utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_{b1} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le groupe (G_2) utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_{b2} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ils obtiennent alors respectivement les deux courbes (\mathcal{C}_1) et (\mathcal{C}_2) de la figure ci-dessous.



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

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

c) En comparant pK_{a1} et pK_{a2} , déduire qu'il peut s'agir, pour (S_1) et (S_2) des deux solutions obtenues à partir d'un même acide.

2°) a) En se référant à la valeur de l'ordonnée à l'origine de la courbe (\mathcal{C}_1), vérifier que pour un tel acide le pH peut être calculé à partir de l'expression :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C) \text{ avec } C : \text{ la concentration.}$$

SERIE DE CHIMIE N° 5

Réactions de neutralisation

- b) Retrouver cette expression en indiquant les approximations adoptées .
 c) En supposant qu'il s'agit d'un même acide , déterminer la valeur de C_2 .
 d) Montrer que (S_2) peut être obtenue à partir de (S_1) par une dilution avec de l'eau distillée .
- 3°) Le taux d'avancement final τ_f d'un acide faible est défini comme étant le quotient :

$$\tau_f = \frac{\text{nombre de moles d'acide ionisées dans un volume } V}{\text{nombre total de moles d'acide dissoutes dans } V}$$

- a) Sachant qu $\tau_f \approx \frac{[H_3O^+]}{C}$, calculer les taux d'avancements finaux τ_{f1} et τ_{f2} de l'acide utilisé , respectivement dans les solutions (S_1) et (S_2) .
 b) En déduire l'effet de la dilution sur l'ionisation d'un acide faible .

Rép.Num. : 1°) a) 2 points d'inf. \Rightarrow acides faibles ; b) $pK_{a1} = pK_{a2} = 4,8$; c) $pK_{a1} = pK_{a2} \Rightarrow K_{a1} = K_{a2} \Rightarrow$ même acide ;
 2°) a) $pH_i = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log C) = 2,9$; c) $C_2 = 10^{pK_{a2} - 2pH_2} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; d) Même acide et $C_2 < C_1 \Rightarrow$ dilution .
 3°) a) $\tau_{f1} = 1,26 \cdot 10^{-2}$; $\tau_{f2} = 4 \cdot 10^{-2}$; b) $\tau_{f2} > \tau_{f1} \Rightarrow$ la dilution favorise l'ionisation de l'acide .

EXERCICE 11 (Contrôle 2007 ancien régime)

Toutes les expériences sont réalisées à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est $K_e = 10^{-14}$.

Quatre béchers , numérotés de 1 à 4 , contiennent chacun l'une des solutions aqueuses S_1 , S_2 , S_3 et S_4 . Ces solutions ont le même volume V et la même concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Chaque solution ne peut correspondre qu'à une solution aqueuse soit de chlorure d'hydrogène HCl , ou de chlorure de sodium NaCl , ou d'hydroxyde de sodium NaOH , ou d'ammoniac NH_3 .

Pour identifier le contenu de chaque bécher , on mesure le pH des solutions précédentes .

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

| | | | | |
|--------|------|-----|------|-----|
| bécher | 1 | 2 | 3 | 4 |
| pH | 12,0 | 2,0 | 10,6 | 7,0 |

- 1°) a) Montrer que les contenus des béchers 1 et 3 sont des solutions basiques et que l'une des deux bases est forte . Préciser , en le justifiant , laquelle .
 b) Identifier le contenu de chaque bécher .
- 2°) On se propose de déterminer le pK_a du couple acide-base associé à la base faible .
 a) Ecrire l'équation de la réaction de cette base avec l'eau .
 b) Déterminer les concentrations molaires des différentes entités chimiques , autres que l'eau , présentes dans sa solution aqueuse .
 c) En déduire la valeur du pK_a .
- 3°) Le contenu de l'un des deux béchers 1 et 3 est ajouté au contenu du bécher 2 . Après agitation , on obtient une solution aqueuse S' de pH inférieur à 7 .
 a) Des deux béchers 1 et 3 , préciser celui qui a été utilisé .
 b) Ecrire l'équation de la réaction chimique qui a lieu .
 c) Justifier le caractère acide de la solution S' obtenue .

Rép.Num. : 1°) a) $[OH^-]_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = C \Rightarrow$ base forte ; $[OH^-]_3 = 10^{-3,4} \text{ mol.L}^{-1} < C \Rightarrow$ base faible ; b) Bécher 1 : NaOH ; bécher 3 : NH_3 ; 2°) a) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$;
 b) $[H_3O^+] = 2,51 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$; $[OH^-] = [NH_4^+] = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[NH_3] = 9,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $pK_a = 9,2$;
 3°) a) $pH_E < 7 \Rightarrow$ base faible \Rightarrow bécher 3 ; b) $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$; c) NH_4^+ acide faible .

SERIE DE CHIMIE N° 5

REACTIONS DE NEUTRALISATION

EXERCICE 12 (Bac 2008 ancien régime)

Le produit de l'eau à 25°C est $K_e = 10^{-14}$. On considère deux monoacides A_1H et A_2H dont l'un est fort et l'autre est faible.

Avec ces deux acides, on prépare à 25°C, deux solutions aqueuses acides (S_1) et (S_2) dont les caractéristiques sont consignées dans le tableau suivant :

| Solution aqueuse | Concentration | pH |
|-----------------------------|---------------------------------|-----|
| (S_1) de l'acide A_1H | $C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ | 2,5 |
| (S_2) de l'acide A_2H | $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ | 1,3 |

1°) a) En se référant au tableau, montrer que l'acide A_1H est faible et que l'acide A_2H est fort.

b) Ecrire l'équation de la réaction de dissociation ionique de chacun des deux acides dans l'eau.

2°) On prélève, dans un bécher, un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution (S_1) et on lui ajoute 10 mL d'eau.

On obtient, après agitation, une solution (S) de concentration molaire C .

A l'aide d'une burette graduée, on ajoute progressivement à la solution (S) une solution aqueuse de soude NaOH de concentration C_B . On agite, puis à chaque fois, on mesure le pH correspondant.

La courbe de la figure ci-contre représente la variation du pH du mélange en fonction du volume V_B de la base ajoutée.

a) Montrer que $C = 0,033 \text{ mol.L}^{-1}$.

b) A partir de la courbe de la figure ci-contre, déduire :

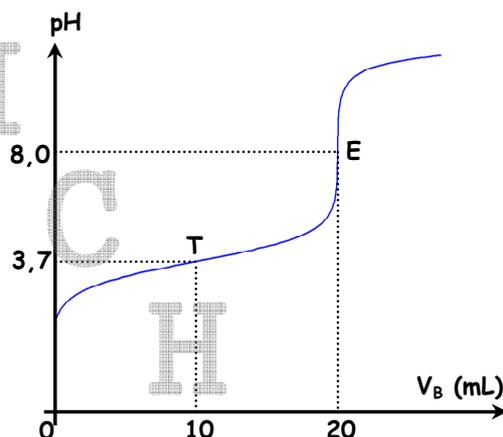
- Les coordonnées du point d'équivalence E.

- La valeur de la concentration C_B .

c) En analysant les entités chimiques présentes dans la solution à l'équivalence, justifier le caractère acide ou basique de cette solution.

d) Montrer qu'à la demi équivalence, le pH du mélange est égal au pKa du couple A_1H / A_1^- .

Déterminer sa valeur à partir du graphe.



Rép.Num. : 1°) a) $[H_3O^+]_1 = 10^{-2.5} \text{ mol.L}^{-1} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < C \Rightarrow A_1H$ acide faible ;

$[H_3O^+]_2 = 10^{-1.3} \text{ mol.L}^{-1} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1} = C \Rightarrow A_2H$ acide fort ;

b) $A_1H + H_2O \rightleftharpoons A_1^- + H_3O^+$; $A_2H + H_2O \longrightarrow A_2^- + H_3O^+$;

2°) a) $C = C_1 \frac{V_1}{V_1 + V_{\text{eau}}} = 0,033 \text{ mol.L}^{-1}$; b) $E(V_{BE} = 20 \text{ mL}; pH_E = 8)$; $C_B = C_1 \frac{V_1}{V_{BE}} = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$;

c) A_1^- acide faible ; d) $pK_a = 3,7$.

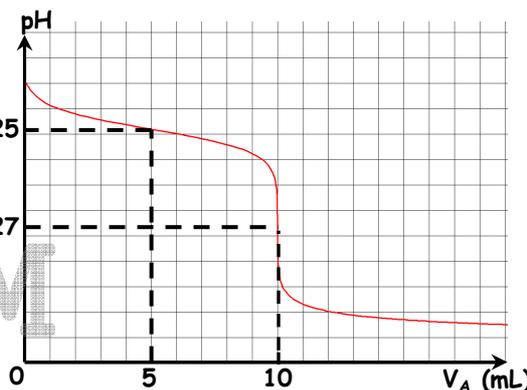
EXERCICE 13 (Contrôle 2008 ancien régime)

On travaille à 25°C où le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

A un volume $V_B = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_B) d'ammoniac NH_3 (base faible) de concentration C_B , on ajoute progressivement une solution aqueuse (S_A) d'acide chlorhydrique HCl de concentration molaire $C_A = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On donne la courbe représentant les variations du pH en fonction du volume V_A de la solution aqueuse (S_A) versé.

Soit E le point d'équivalence.



SERIE DE CHIMIE N° 5

Réactions de neutralisation

- 1°) En utilisant la courbe de la courbe précédente :
- Déterminer les coordonnées V_{AE} et pH_E du point d'équivalence E .
 - Que peut-on dire quant au caractère (acide ou basique) de la solution à l'équivalence ? Justifier la réponse .
 - Déterminer , en le justifiant , la valeur du pK_a du couple NH_4^+ / NH_3 .
- 2°) Définir l'équivalence acido-basique et déterminer la concentration C_B de la solution aqueuse d'ammoniac .
- 3°) Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage et montrer qu'il s'agit d'une réaction pratiquement totale .

Rép.Num. : 1°) a) $E(V_{AE}=10\text{mL}; pH_E=5,27)$; b) $pH_E < 7 \Rightarrow$ Solution acide ;

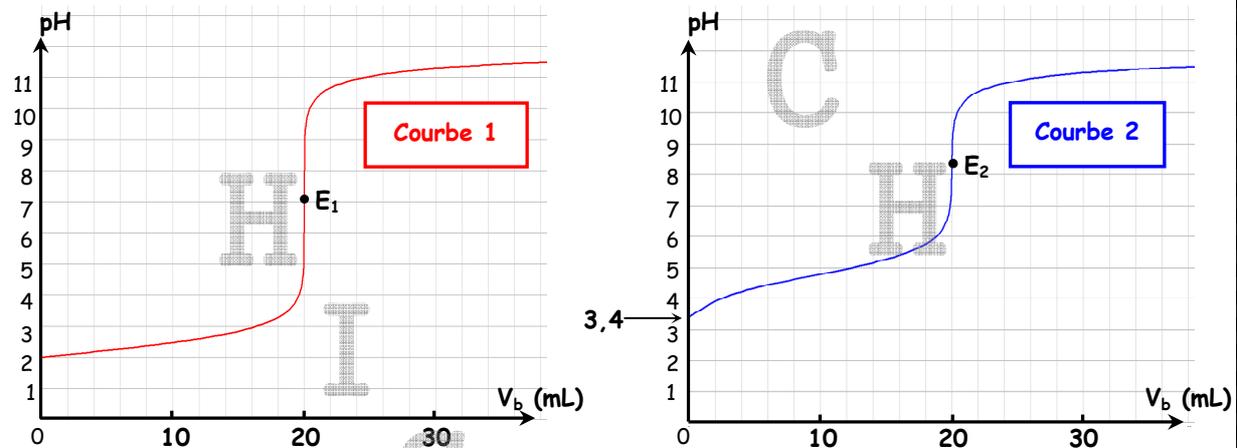
c) Au point de demi-équivalence , $V_A = \frac{V_{AE}}{2} = 5\text{mL}$, $pH = pK_a = 9,25$;

3°) $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$; $K = \frac{1}{K_a(NH_4^+ / NH_3)} = 10^{9,25} \gg 1 \Rightarrow$ réaction totale .

EXERCICE 14 (Bac 2010 nouveau régime)

On dispose à 25°C , d'une solution aqueuse (S_1) d'acide A_1H et d'une solution aqueuse (S_2) d'acide A_2H . Pour les identifier , on prélève de chacune entre elles un volume $V_A = 20\text{ mL}$ et on les dose successivement par la même solution aqueuse de soude de concentration molaire $C_B = 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le suivi pH-métrique des réactions a permis de tracer les courbes (1) et (2) de la figure suivante :



E_1 et E_2 sont les points d'équivalence .

- 1°) Schématiser le dispositif à utiliser pour ces dosages .
- 2°) A l'aide des courbes (1) et (2) de la figure précédente et sans faire de calcul :
- Montrer que l'un des deux acides est fort tandis que l'autre est faible .
 - Montrer que les deux solutions acides ont la même concentration initiale C_A , la calculer .
 - Déterminer le pK_a cet acide .
- 3°) En supposant que A_2H est l'acide faible :
- Ecrire l'équation de sa réaction avec l'eau .
 - Interpréter , dans le cas du dosage de cet acide , le caractère basique de la solution obtenue à l'équivalence .

Rép.Num. : 2°) a) La courbe 1 présente 1 seul pt d'inf. et $pH_{E1}=7$: acide fort ; la courbe 2 présente 2 pts d'inf. et $pH_{E2}>7$:

acide faible ; b) $C_A = \frac{C_B V_{bE}}{V_A} = 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c) $pK_a=4,8$; 4°) a) $A_2H + H_2O \rightleftharpoons A_2^- + H_3O^+$;

b) A_2^- base faible : $A_2^- + H_2O \rightleftharpoons A_2H + OH^-$;