



Acide faible – Base faible – Constante d'acidité – Solutions tampons - Dosage

Exercice n°1 :

« Les solutions tampons présentent la propriété de garder le pH du milieu dans lequel elles se trouvent, constant. L'effet tampon a une très grande importance en biochimie puisque les pH des liquides physiologiques ont des valeurs très précises et sont contrôlés par des solutions tampons naturelles. »

On se propose de préparer une solution tampon constituée d'une amine RNH_2 et de son acide conjugué RNH_3^+ . Pour cela on fait réagir une solution aqueuse (A) d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution aqueuse (B) d'une amine RNH_2 de concentration $C_B = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 11,4$. Les solutions sont maintenues à la température de 25°C pendant toutes les expériences.

1.1 Etude de la solution (A).

L'acide chlorhydrique est un monoacide fort.

1.1.1 Définir un acide fort et écrire l'équation bilan de la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'eau. (0,5 point)

1.1.2 Calculer la valeur du pH de la solution (A). (0,25 point)

1.2 Etude de la solution (B).

1.2.1 Après avoir défini une base faible, montrer que l'amine RNH_2 est une base faible. (0,5 point)

1.2.2 Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'amine avec l'eau. (0,25 point)

1.2.3 Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution (B) et montrer que le pK_a du couple $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$ associé à l'amine est 10,3. (1 point)

1.3 Préparation de la solution tampon

Pour préparer une solution tampon (S) de $\text{pH} = 10,3$, on mélange les volumes V_A et V_B des solutions (A) et (B).

1.3.1 Définir une solution tampon et rappeler sa propriété essentielle. (0,5 point)

1.3.2 Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit lors du mélange entre l'acide fort et la base faible. (0,25 point)

1.3.3 Calculer les volumes V_A et V_B nécessaires pour obtenir une solution tampon de volume $V = 260 \text{ mL}$ (0,75 point)

Exercice n°2 :

L'éthanoate de sodium est un composé chimique de formule CH_3COONa , soluble dans l'eau ; sa dissolution produit des ions éthanoate CH_3COO^- et des ions sodium Na^+ .

L'objectif de l'exercice est l'étude de la réaction des ions éthanoate avec l'eau d'une part et avec l'acide méthanoïque d'autre part.

Données : - La masse molaire de l'éthanoate de sodium $M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ g.mol}^{-1}$

- Le produit ionique de l'eau à 25°C est : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

- La constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ à 25°C est $K_{a1} = 1,78 \cdot 10^{-5}$

- Toutes les mesures sont faites à la température 25°C .

1.1- Etude de la réaction des ions éthanoate avec l'eau.

Des cristaux d'éthanoate de sodium de masse $m = 410 \text{ mg}$ sont dissous dans $V = 500 \text{ mL}$ d'eau distillée pour obtenir une solution S_1 de concentration molaire volumique C_1 . La mesure du pH de la solution S_1 donne $\text{pH} = 8,4$.

1.1.1- Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les ions éthanoate et l'eau. (0,25 point)

1.1.2- En négligeant l'autoprotolyse de l'eau, exprimer le coefficient de transformation des ions éthanoate dans l'eau

$\alpha_1 = \frac{[\text{OH}^-]}{C_1}$ en fonction de pK_e , C_1 et pH . Calculer α_1 . (0,5 point)

1.1.3- Etablir la relation liant la constante de réaction réduite K_r , associée à l'équation écrite à la question **1.1.1**, en fonction de C_1 et α_1 puis vérifier que $K_r = 6,3 \cdot 10^{-10}$. (0,75 point)

1.2- Etude de la réaction des ions éthanoate avec l'acide méthanoïque.

Un volume $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est mélangé avec un même volume d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque de même concentration C .

1.2.1- Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les ions éthanoate et l'acide méthanoïque (0,5 point)



1.2.2- La valeur de la constante de réaction associée à l'équation de la réaction est $K = 10$.

a- La réaction est-elle totale ? Justifier. (0,5 point)

b- En déduire la valeur de la constante d'acidité K_{a2} du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$. (0,5 point)

Exercice n°3 :

Le sang peut être assimilé à une solution tampon dont le pH a une valeur voisine de 7,4. On admet que cette valeur du pH est imposée par la présence dans le sang d'hydrogénocarbonate de sodium (HCO_3Na) et de dioxyde de carbone. Une baisse du pH du sang peut entraîner une acidose métabolique, un trouble de l'équilibre acido-basique, à cause de la présence d'acide carbonique de formule H_2CO_3 .

La concentration de la base conjuguée de l'acide carbonique dans le sang est comprise entre les valeurs de référence $2,2 \cdot 10^{-2}$ mol/L et $2,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

2.1 Définir une solution tampon ; rappeler ses propriétés. (0,5 point)

2.2 Ecrire la formule de la base conjuguée de l'acide carbonique. (0,25 point)

2.3 L'acide carbonique est un acide faible

2.3.1 Rappeler la définition d'un acide faible. (0,25 point)

2.3.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide carbonique et l'eau. (0,25 point)

2.3.3 Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ (0,25 point)

2.3.4 Quelle forme, acide ou basique, de ce couple prédomine dans le sang sachant que le pK_a est égal à 6,1 ? Justifier la réponse. (0,5 point)

2.4 Un laborantin d'un hôpital est chargé d'analyser le sang d'un patient. Il prélève alors un volume $V_b = 1,0 \cdot 10^{-1}$ L du sang du patient qu'il place dans un bécher et y ajoute progressivement de l'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

L'évolution du pH du mélange en fonction du volume V_a d'acide versé est donnée par le tableau de valeurs suivant :

V_a (mL)	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	11,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20,0	22,0
pH	8,4	7,2	6,6	6,3	6,0	5,1	3,4	2,8	2,7	2,6	2,5	2,4	2,3

2.4.1 Faire le schéma annoté du dispositif de dosage. (0,25 point)

2.4.2 Tracer la courbe du pH en fonction du volume V_a d'acide chlorhydrique versé. (0,5 point)

Echelles : 1 cm pour 1 unité de pH et 1 cm pour 2 mL

2.4.3 Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence. (0,5 point)

2.4.4 En déduire la concentration C de la base conjuguée de l'acide carbonique dans le sang (0,25 point)

2.4.5 Le patient présente-t-il des symptômes d'acidose métabolique du sang ? Justifier. (0,5 point)

Exercice n°4 :

L'éthanamine ou éthylamine, de formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, est un composé organique azoté. Elle est utilisée comme solvant et comme matière première dans la synthèse de colorants et d'insecticides.

On se propose de vérifier que l'éthanamine est une base faible et de réaliser le dosage acido-basique d'une solution d'éthanamine.

2.1. Basicité de l'éthanamine.

Dans une première expérience, on mesure le pH d'une solution aqueuse d'éthanamine de concentration molaire volumique $C_b = 1,25 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On trouve $\text{pH} = 11,4$.

2.1.1 Ces données prouvent-elles que l'éthanamine est une base faible? Justifier la réponse. (0,5 point)

2.1.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'éthanamine avec l'eau. (0,25 point).

2.1.3. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution aqueuse d'éthanamine et déterminer leurs concentrations molaires volumiques. En déduire le pK_a du couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$

2.2. Etude du dosage de l'éthanamine.

Dans une deuxième expérience, on effectue le dosage pH-métrique d'un volume $V'_b = 50$ cm³ de la solution d'éthanamine précédente par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,02$ mol.L⁻¹.

On obtient le tableau de mesures suivant :

V_a (cm ³)	0	4	8	12	16	20	24	26	27	28	29	30	31
pH	11,4	11,20	11,05	10,90	10,75	10,55	10,30	10,15	10,05	9,95	9,85	9,65	9,45



32	32,2	32,5	32,7	33	34	35	36	38	40	44	48
8,95	8,75	6,45	4,30	3,90	3,45	3,20	3,10	2,90	2,80	2,60	2,50

- 2.2.1.** Faire un schéma annoté du dispositif de dosage. (0,25 point)
2.2.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction support du dosage. (0,25 point)
2.2.3. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_a)$. Echelles : 1 cm pour 1 unité de pH et 1 cm pour 2 cm³. (0,75 point)
2.2.4. Déterminer graphiquement le point d'équivalence E (V_{aE} , pH_E). (0,5 point)
2.2.5. Quelle valeur de la concentration molaire volumique de la solution d'éthanamine peut-on déduire de cette expérience ? Comparer avec la valeur indiquée en 2.1 (0,5 point)

Exercice n°5 :

Une acidité très élevée affaiblit les systèmes d'auto-défense de notre corps. Pour lutter contre la surproduction d'acide chlorhydrique par le suc gastrique qui peut provoquer des remontées acides ou brûlures d'estomac, on peut utiliser des antiacides. Ces derniers sont des bases qui permettent de neutraliser le surplus d'acide.

1.1 Utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Un groupe d'élèves prépare une solution S₅ d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C₅ afin de l'utiliser comme antiacide. Pour neutraliser 500 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de même pH que le suc gastrique que l'on prendra égal à 2, il a fallu que le groupe ajoute 50 mL de la solution S₅

- 1.1.1** Montrer que la concentration molaire C₅ de la solution S₅ d'hydroxyde de sodium vaut 0,1 mol.L⁻¹. (0,5 pt)
1.1.2 Les 50 mL de la solution S₅ d'hydroxyde de sodium ont été préparés à partir d'une solution commerciale S₀ d'hydroxyde de sodium dont l'étiquette porte les indications suivantes : hydroxyde de sodium ; densité 1,25 ; pourcentage massique 8% ; masse molaire 40 g.mol⁻¹.
1.1.2.1 Calculer la concentration molaire C₀ de la solution commerciale S₀. (0,5 pt)
1.1.2.2 Décrire la préparation de la solution S₅ à partir de la solution commerciale S₀ en indiquant le volume V₀ à prélever et le matériel à utiliser. (0,5 pt)

1.2 Utilisation d'une solution de benzoate de sodium.

Le benzoate de sodium est retrouvé dans de nombreux produits alimentaires comme conservateur. Un autre groupe d'élèves choisissent de l'utiliser comme antiacide. Ces élèves dissolvent une masse m = 72 mg de benzoate de sodium C₆H₅COONa dans 100 mL d'eau pour obtenir une solution notée S_B.

- 1.2.1** Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre une solution de benzoate de sodium et une solution d'acide chlorhydrique. Calculer la constante de réaction. (0,5 pt)
1.2.2 L'utilisation comme antiacide du benzoate de sodium par les élèves est-elle justifiée ? pourquoi ? (0,25 pt)
1.2.3 Le groupe d'élèves ajoute un volume V_A d'une solution S_A d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A = 0,01 mol.L⁻¹ à la solution S_B précédente. Il obtient une solution S dans laquelle les concentrations molaires en acide benzoïque et en ion benzoate sont égales.
1.2.3.1 Calculer le volume V_A. (0,25 pt)
1.2.3.2 Quel est le pH de la solution S ? justifier la réponse. Donner les propriétés de la solution S. (0,5 pt)

Données : Masses molaires en g.mol⁻¹ : M(C) = 12 ; M(H) = 1 ; M(O) = 16 ; M(Na) = 23.
 $\text{pKa}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,2$; $\text{pKa}(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 0$ et $\text{pKa}(\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-) = 14$.

Exercice n°6 :

Données : $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$; $\text{pK}_a(\text{acide conjugué} / \text{triméthylamine}) = 9,9$.
 L'étiquette d'une bouteille contenant une solution aqueuse S₀ de triméthylamine porte les indications suivantes : Triméthylamine (CH₃)₃N à 45 % en masse ; densité : d = 0,86 ; masse molaire : M((CH₃)₃N) = 59,0 g.mol⁻¹.
 Le vinaigre est une solution aqueuse d'acide éthanoïque. Pour faire disparaître l'odeur désagréable due à la triméthylamine dans le poisson, une recette empirique consiste à ajouter du citron ou du vinaigre dans la poêle contenant le poisson à cuire.

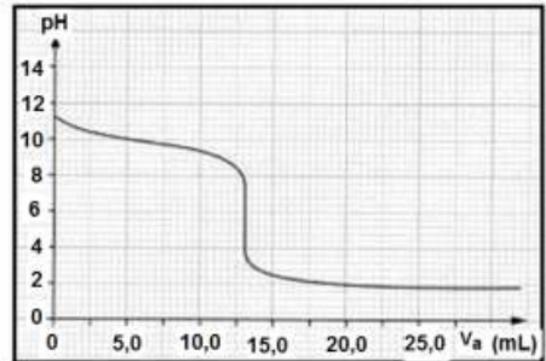
- 2-1.** Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide éthanoïque et la triméthylamine. (0,25 point)
2-2. Calculer la constante d'équilibre K_e associée à cette réaction. Conclure. (0,5 point)
2-3. Montrer que la concentration molaire volumique théorique C₀th de la solution S₀ peut s'exprimer par la relation $C_0^{\text{th}} = \frac{450 d}{M((\text{CH}_3)_3\text{N})}$. En déduire la valeur de C₀th. (01 point)



2-4. On dilue 100 fois un volume $V_p = 10$ mL, prélevé de la solution S_0 . La nouvelle solution obtenue est notée S_1 . Indiquer le protocole expérimental de préparation de la solution S_1 en précisant le matériel utilisé. **(0,75 point)**

2-6. On prélève un volume $V_1 = 10$ mL de la solution S_1 que l'on dose, par une solution S_a d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_a = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

La courbe de la figure ci-contre donne l'évolution du pH du mélange réactionnel obtenu en fonction du volume V_a d'acide chlorhydrique versé progressivement.



2-6-1. Faire le schéma annoté du dispositif de dosage de la solution S_1 . **(0,25 point).**

2-6-2. Déterminer la concentration C_1 de la solution S_1 . **(0,5 point)**

2-6-3. En déduire la concentration molaire volumique expérimentale, notée C_0^{exp} , de la solution S_0 .
 La comparer à la concentration théorique C_0^{th} puis conclure. **(0,5 point).**

2-6-4. Retrouver, graphiquement et en justifiant, la valeur du pK_a du couple acide/base de la triméthylamine. **(0,25 point).**

Exercice n°7 :

On dispose d'une solution commerciale d'un monoacide RCOOH de concentration C_0 .

2.1. On prélève un volume V_0 de cette solution commerciale et on lui ajoute un volume V_e d'eau, on obtient ainsi une solution de concentration C . Exprimer C en fonction de C_0 , V_0 et V_e . **(0,5 point)**

2.2. La mesure du pH des différentes solutions de concentration C ainsi préparées à partir d'un volume V_e d'eau variable a donné le tableau de mesures suivant :

pH	2,9	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7
$C(10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	100	40	25	16	10	6,3	4,0	2,5
$-\log C$								

2.2.1. Recopier le tableau, le compléter et tracer le graphe $\text{pH} = f(-\log C)$. **(01 point)**

Echelle : 5cm pour une unité de $(-\log C)$ et 2,5 cm pour une unité de pH

2.2.2. En déduire l'équation numérique de la courbe (relation reliant pH à $-\log C$). **(0,75 point)**

2.3. L'acide RCOOH est faiblement dissocié.

2.3.1. Montrer que $\frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C}$ **(0,5 point)**

2.3.2. On admettra que l'égalité précédente est utilisable dans tous les domaines d'étude. Etablir la relation entre le pH, la constante pK_a du couple auquel appartient l'acide et $\log C$. Cette relation est-elle en accord avec l'équation numérique trouvée à la question 2..2.2 ? Si oui, en déduire la valeur de la constante pK_a . **(01 point)**