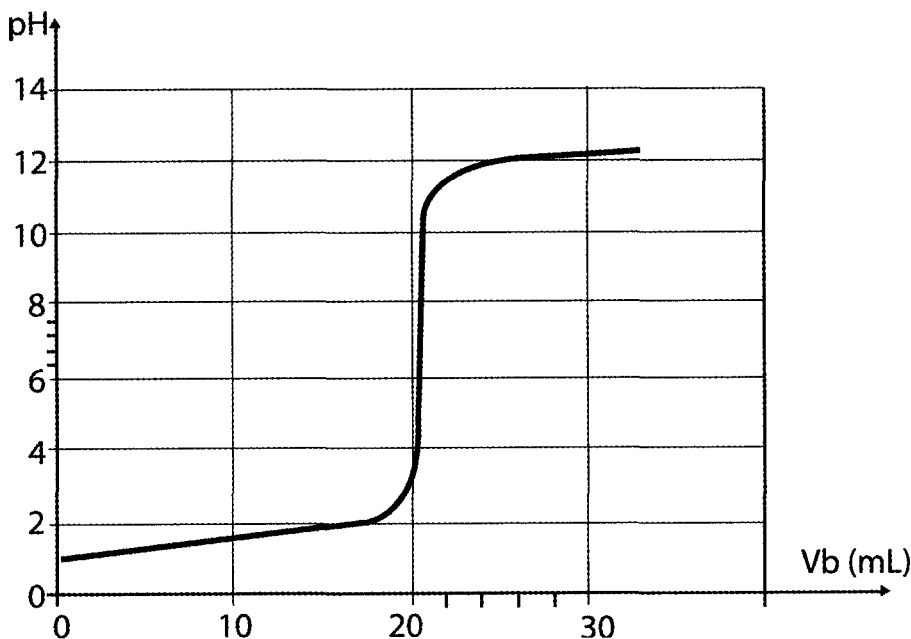


Enoncé



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 :



- 1- Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide sulfamique dans l'eau.
- 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 la quantité 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 : $M_N=14 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_O=16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_S=32 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_H=1 \text{ g.mol}^{-1}$

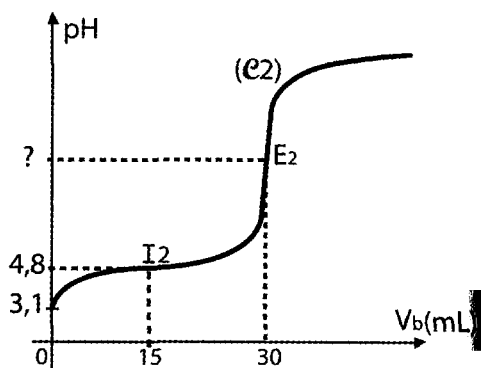
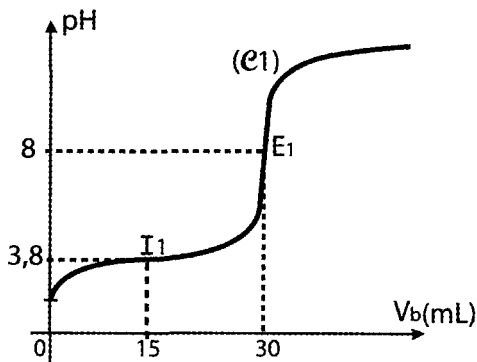


Toutes les solutions sont prises à 25°C , température pour laquelle $pK_e = 14$.

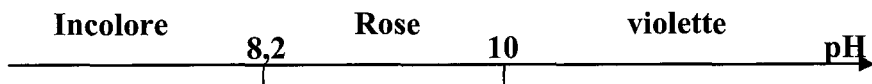
On dispose d'une solution aqueuse (S_1) d'acide méthanoïque HCOOH de concentration C_1 inconnue et d'une autre solution (S_2) d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration $C_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

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 $C_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

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 utilisés 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).
- 3°) lors du dosage de l'acide éthanoïque CH_3COOH L'équivalence peut être repérer en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré et dont la zone



de virage est indiquée ci-dessous;

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

a- Sachant que le pH du mélange réactionnel à l'équivalence relative au dosage d'un acide faible AH est donné par la relation suivante :



On dissout 9 g d'une amine de formule générale $C_nH_{2n+1}NH_2$ dans l'eau pour obtenir 2L de solution S_B . On dose n $V_B = 40 \text{ cm}^3$ de S_B à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $CA = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$ et on suit la variation du pH au cours du dosage. On obtient la courbe ci-contre.

E désigne le point d'équivalence.

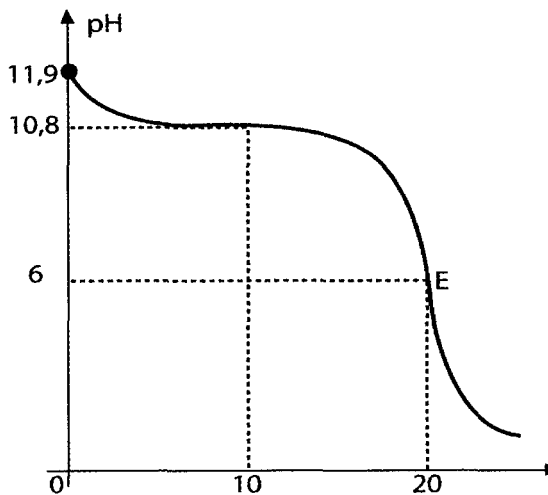
1- D'après l'allure de la courbe, l'amine utilisée est-elle une base faible ou forte ? Justifier la réponse.

2 - a - Déterminer la concentration C_B de la solution S_B .

b - Dédire 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 - Dédurre 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 : $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$. $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$.



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	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
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.



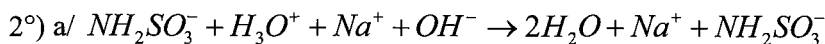
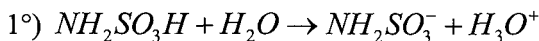
Une solution (S) fait virer l'hélianthine au jaune et le bleu de bromothymol au bleu. Le phénophtaléine est incolore dans cette solution.

- 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

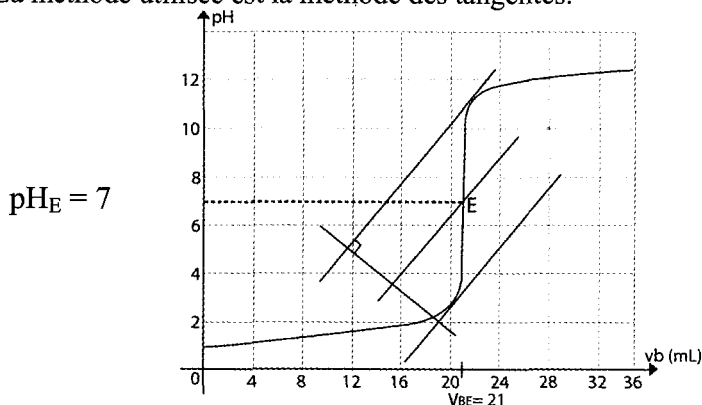
2°) En déduire l'intervalle d'encadrement de la molarité de cette solution en ions hydroxyde OH^- .

Corrigé



b/ A l'équivalence acido-basique le nombre de moles d'ion H_3O^+ fourni par le volume V_A par ionisation totale est égale au nombre de moles d'ions OH^- fourni par le volume V_{BE} de soude ajouté à l'équivalence.

c/ La méthode utilisée est la méthode des tangentes.



d/ $\text{pH}_E = 7$ le milieu est neutre car Na^+ et NH_2SO_3^- sont inertes ou spectateurs.

e/ Dans 20mL

$$\begin{aligned} n_A &= C_A V_A = C_B V_{BE} = 21 \cdot 10^{-3} \times 0,1 \\ &= 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

Dans 100mL

$$\begin{aligned} n &= 5 \times n_A = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\ m &= n \times M = n \times (M_N + 3M_H + M_S + 3M_O) \\ &= 1,05 \cdot 10^{-2} \times (14 + 3 + 32 + 48) \end{aligned}$$

$$m = 1,01 \text{ g} \approx 1 \text{ g}$$

$\Rightarrow$ L'indication est vérifiée.

3°) Le bleu de bromotymol convient mieux car sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

2

1°) a/ Les 2 courbes présentent deux points d'inflexion ; un point à l'équivalence et un à la demi équivalence et $pH_E > 7$ donc les deux acides sont faibles.

b/ A la demi équivalence $pH_{1/2} = pKa$.

$$\text{Justification : } Ka = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

A la demi équivalence $[A^-] = [AH]$

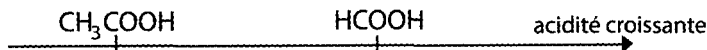
$$\Rightarrow Ka = [H_3O^+]$$

$$\Rightarrow -\log Ka = -\log[H_3O^+] \Rightarrow \boxed{pH = pKa}$$

Donc $pKa_1 = 3,8$ et $pKa_2 = 4,8$

c/ L'acide le plus fort est celui qui a le pKa le plus petit ou le Ka le plus grand.

$pKa_1 < pKa_2 \Rightarrow$ L'acide méthanoïque est plus fort que l'acide éthanoïque.



b/ $C_1 V_A = C_B V_{BE}$ à l'équivalence

$$C_1 = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 30}{20} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3

1°) La courbe présente 2 points d'inflexion et $pH_e < 7 \Rightarrow$ la base utilisée est faible.

$$2^\circ) \text{ a/ } C_B V_B = C_A V_{AE} \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_{AE}}{V_B}$$

$$C_B = \frac{0,2 \times 20}{40} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

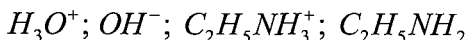
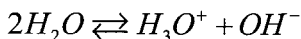
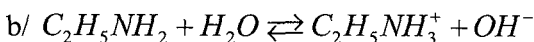
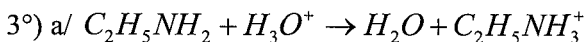
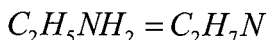
$$\text{b/ } C_B = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V}$$

$$\text{or } M = 12n + 2n + 1 + 14 + 2 \\ = 14n + 17$$

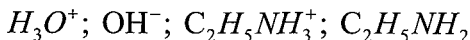
$$\Rightarrow M = \frac{m}{C_B \cdot V} = \frac{9}{0,1 \times 2} = 45 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow 14n + 17 = 45 \Rightarrow n = \frac{45 - 17}{14} = 2$$

La formule brute de l'amine est :



*Les espèces :



$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11,9} = 1,26 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = 10^{+pH - pK_e} = 10^{11,9 - 14} = 10^{-2,1} = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

* Principe de l'électro neutralité :

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [C_2H_5NH_3^+]$$

$$\Rightarrow [C_2H_5NH_3^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$$

$$\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} < 0,05 \Rightarrow [H_3O^+] \text{ est négligeable devant}$$

$$[OH^-] \Rightarrow [C_2H_5NH_3^+] \approx [OH^-] = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

* Principe de la conservation de la matière :

$$C_B = [C_2H_5NH_2] + [C_2H_5NH_3^+]$$

$$\Rightarrow [C_2H_5NH_2] = C_B - [C_2H_5NH_3^+]$$

$$= 0,1 - 7,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{c/ } Ka &= \frac{[H_3O^+][C_2H_5NH_2]}{[C_2H_5NH_3^+]} = \frac{1,26 \cdot 10^{-12} \times 9,20 \cdot 10^{-2}}{7,94 \cdot 10^{-3}} \\ &= 1,459 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

$$pKa = -\log Ka = 10,83 \approx 10,8$$

$$\begin{aligned} \text{d/ } pKa &= pH_{1/2 \text{ eq}} \text{ (à la demi équivalence)} \\ &= 10,8 \end{aligned}$$



1°) a/ A l'équivalence acido-basique le nombre de moles d'ions H_3O^+ fourni par le volume V_A d'acide est égal au nombre de moles d'ions OH^- fourni par le volume V_B de la base par ionisation totale.

$$b/ C_A V_{AE} = C_B V_B \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_{AE}}{V_B}$$

$$\Rightarrow C_B = \frac{0,1 \times 10}{20} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$2^\circ) pK_{a_{BH^+/B}} = pH_{1/2 \text{ eq}} = 9,8$$

$$3^\circ) a/ pK_a = 9,8 \Rightarrow B = (CH_3)_3N$$

La masse molaire est

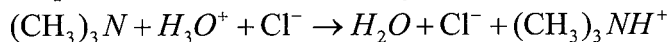
$$M = 3M_C + 9M_H + M_N = (3 \times 12) + (9 \times 1) + 14 = 59 \text{ g.mol.L}^{-1}$$

$$b/ C_B = \frac{m}{M.V} \Rightarrow m = C_B \times M \times V$$

$$m = 0,05 \times 59 \times 1 = 2,95 \text{ g}$$

$$4^\circ) a/ V_{AE} = 5 \text{ mL} \Rightarrow c' \text{ est la demi-équivalence.}$$

L'équation de la réaction du dosage



Les espèces : H_3O^+ ; OH^- ; Cl^- ; $(CH_3)_3N$; $(CH_3)_3NH^+$

$$*[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-9,8} = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$*[OH^-] = 10^{pH - pK_e} = 10^{9,8 - 14} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$*[Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{0,1 \times 5}{20 + 5} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

*Principe de l'électro neutralité :

$$[OH^-] + [Cl^-] = [H_3O^+] + [(CH_3)_3NH^+]$$

$$\begin{aligned} [(CH_3)_3NH^+] &= [OH^-] + [Cl^-] - [H_3O^+] \\ &= 6,3 \cdot 10^{-5} + 0,02 - 1,58 \cdot 10^{-10} \\ &= 0,02 \text{ mol.L}^{-1} \approx [Cl^-] \end{aligned}$$

*Principe de la conservation de la matière

$$[(CH_3)_3N] + [(CH_3)_3NH^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

$$\begin{aligned}
 [(CH_3)_3N] &= \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} - \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} - \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B} \\
 &= \frac{0,05 \times 20 - 0,1 \times 5}{25} \\
 &= 0,02 \text{ mol.L}^{-1}
 \end{aligned}$$

b/ $[(CH_3)_3N] = [(CH_3)_3NH^+]$: c'est une solution tant que son pH varie très peu :

+ Lors d'un ajout de faible quantité d'ions OH^- ou d'ion H_3O^+

+ Lors d'une dilution modérée.



$$1^\circ) 7,6 \leq pH \leq 8,2$$

$$2^\circ) 7,6 \leq -\log[H_3O^+] \leq 8,2$$

$$-8,2 \leq \log[H_3O^+] \leq -7,6$$

$$10^{-8,2} \leq [H_3O^+] \leq 10^{-7,6}$$

$$10^{-8,2} \leq \frac{K_e}{[OH^-]} \leq 10^{-7,6}$$

$$10^{7,6} \leq \frac{K_e}{[OH^-]} \leq 10^{8,2}$$

$$10^{7,6} \cdot 10^{-14} \leq [OH^-] \leq 10^{8,2} \cdot 10^{-14}$$

$$3,98 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \leq [OH^-] \leq 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$