

# Banque d'exercices

## Acides / Bases

### Exercice 1

Le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanóique de concentration  $c=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est égal à 3,9.

1. L'acide éthanóique est-il un acide partiellement ou totalement dissocié dans l'eau ? Justifier votre réponse.
2. Ecrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.
3. Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction ; en déduire la constante de réaction

### Exercice 2

On examine dans cet exercice la précision que l'on peut attendre sur la détermination de la concentration des ions oxonium  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en solution aqueuse lorsqu'on utilise un pH-mètre donnant deux décimales (deux chiffres après la virgule).

On mesure le pH d'une solution acide et on trouve:  $\text{pH}=4,30 \pm 0,05$  (l'incertitude  $\Delta\text{pH}=0,05$  est donnée par le constructeur).

1. Calculer la concentration molaire en ions oxonium.
2. Évaluer l'encadrement de la concentration en ions oxonium.
3. Évaluer la plus grande erreur que l'on peut faire sur cette concentration.
4. En déduire la précision sur la détermination de la concentration des ions oxonium réalisée à l'aide de ce pH-mètre.

### Exercice 3

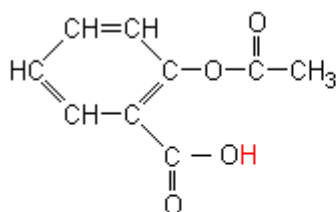
On introduit une masse  $m=8,0\text{g}$  de phosphate de calcium solide dans un volume  $V=50,0\text{mL}$  d'eau distillée. Après agitation, on obtient une solution saturée et il reste une masse  $m'=0,7\text{g}$  de ce solide non dissout.

1. Donner l'équation de la réaction de dissolution du phosphate de calcium dans l'eau.
2. Déterminer la quantité de matière initiale de phosphate de calcium introduite dans l'eau.
3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
4. Déterminer l'avancement final de la transformation.
5. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction.
6. Calculer la concentration molaire finale des ions phosphate et des ions calcium.

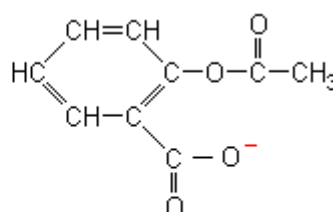
Donnée: la formule du phosphate de calcium est :  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

### Exercice 4

On dissout un comprimé d'aspirine (notée AH dans la suite) de masse  $m=500\text{mg}$  dans un volume  $V=100\text{mL}$  d'eau distillée. La mesure du pH de la solution obtenue donne  $\text{pH}=2,6$ .



aspirine (AH)  
(acide acétylsalicylique)



ion acétylsalicylate (A<sup>-</sup>)

1. Ecrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'aspirine et l'eau.
2. Déterminer la concentration finale des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution.
3. Déterminer la quantité de matière d'aspirine initiale contenue dans un comprimé, sachant que la masse molaire est  $M=180\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
4. Dresser le tableau d'avancement de la réaction de l'aspirine avec l'eau.
5. Déterminer l'avancement final de la transformation.
6. Déterminer la concentration molaire de l'aspirine à l'équilibre.

### Exercice 5

A  $20^\circ\text{C}$  la solubilité dans l'eau de l'acide pentanoïque, de formule  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$  (ou  $\text{C}_4\text{H}_9\text{—COOH}$ ), est  $t=20\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On prépare  $V=100\text{mL}$  d'une solution saturée de cet acide. Son pH est 2,5.

1. Donner l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.
2. Calculer la solubilité de l'acide pentanoïque, à  $20^\circ\text{C}$ , en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction de l'acide avec l'eau.
4. Déterminer l'avancement final de cette réaction.
5. Déterminer le taux d'avancement final de ce système.

### Exercice 6

Le pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$  est un gaz qui se décompose en donnant du trichlorure de phosphore  $\text{PCl}_3$  et du dichlore.

1. Donner l'équation de la réaction de cette transformation.
2. Soit un état initial du système composé de  $8,7\cdot 10^{-3}\text{mol}$  de pentachlorure de phosphore et de  $0,298\text{mol}$  de trichlorure de phosphore. L'état final contient, entre autres,  $2,00\cdot 10^{-3}\text{mol}$  de dichlore.
  - a. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
  - b. Déterminer la composition du système dans l'état final.
  - c. Déterminer le taux d'avancement final de la transformation.

### Exercice 7

Dans cet exercice, on se propose d'étudier l'influence de la dilution d'une solution d'acide sur le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau. On considère d'abord une solution aqueuse d'acide faible (acide éthanoïque) de concentration  $c_1=1,0\cdot 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Son pH est  $\text{pH}_1=2,9$ . On dilue cette solution 10 fois pour obtenir une solution de concentration  $c_2$ , son pH est alors  $\text{pH}_2=3,4$ .

On considère ensuite une solution aqueuse d'acide fort (acide chlorhydrique) de concentration  $c_3=1,0\cdot 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Son pH est  $\text{pH}_1=2,0$ . On dilue cette solution 10 fois pour obtenir une solution de concentration  $c_4$ . Son pH est alors  $\text{pH}_2=3,0$ .

1. Déterminer le taux d'avancement final  $\tau_1$  de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau dans la solution de concentration  $c_1$ .
2. Déterminer le taux d'avancement final  $\tau_2$  de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau dans la solution de concentration  $c_2$ .
3. Quel est l'influence de la dilution d'une solution d'acide faible sur le taux d'avancement final de la réaction de cet acide avec l'eau?
4. Déterminer le taux d'avancement final  $\tau_1$  de la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'eau dans la solution de concentration  $c_3$ .
5. Déterminer le taux d'avancement final  $\tau_2$  de la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'eau dans la solution de concentration  $c_4$ .
6. Quel est l'influence de la dilution d'une solution d'acide fort sur le taux d'avancement final de la réaction de cet acide avec l'eau?



## Exercice 8

1. On prépare une solution aqueuse  $S_1$  de chlorure d'hydrogène de concentration  $c_1=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . La conductivité de cette solution est  $\sigma_1=0,43 \text{ S.m}^{-1}$ .

- Donner l'équation de la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau.
- Donner l'expression de la conductivité  $\sigma_1$  de la solution  $S_1$  en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des ions présents dans la solution.
- Déterminer, alors, les concentrations des ions en solution.
- Que peut-on en conclure quant à la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau?

2. On prépare une solution aqueuse  $S_2$  d'acide éthanoïque de concentration  $c_2=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . La conductivité de cette solution est  $\sigma_2=1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ .

- Donner l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.
- Donner l'expression de la conductivité  $\sigma_2$  de la solution  $S_2$  en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des ions présents dans la solution.
- Déterminer, alors, les concentrations des ions en solution.
- Que peut-on en conclure quant à la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau?
- Déterminer la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

Données: les conductivités molaires ioniques sont exprimées en  $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)=34,97 \cdot 10^{-3}; \lambda(\text{Cl}^-)=7,63 \cdot 10^{-3}; \lambda(\text{CH}_3\text{—COO}^-)=4,09 \cdot 10^{-3}$$

## Exercice 9

On dissout une masse  $m=0,44 \text{ g}$  d'acide ascorbique (vitamine C), de formule  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  dans un volume d'eau  $V=500 \text{ mL}$ . Le pH de la solution obtenue est  $\text{pH}=3,2$ .

- Calculer la concentration molaire en soluté apporté de la solution d'acide ascorbique.
- Donner l'équation de la réaction de l'acide ascorbique avec l'eau.
- Dresser le tableau d'avancement de cette réaction et déterminer l'avancement maximal.
- En utilisant la valeur du pH de la solution, déterminer l'avancement final de la réaction.
- En déduire si la réaction considérée correspond à une transformation totale ou à un équilibre et déterminer le taux d'avancement final.
- Déterminer la constante d'équilibre de la réaction.

## Exercice 10

On étudie une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (HF), de volume  $V=500 \text{ mL}$  et de concentration molaire en soluté  $c=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Son pH est 2,5.

- Ecrire l'équation de la réaction de l'acide fluorhydrique avec l'eau.
- Donner l'expression de la constante d'équilibre de la réaction.
- Déterminer la quantité de matière initiale de fluorure d'hydrogène et dresser le tableau d'avancement de la réaction.
- Déterminer la composition du système lorsque l'avancement est  $x=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .
- Déterminer alors le quotient de réaction  $Q_r$ .
- Calculer la constante d'équilibre.
- Le système est-il à l'équilibre lorsque  $x=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ? Justifier la réponse.

## Exercice 11

On prépare  $V=50,0\text{mL}$  d'une solution aqueuse en mélangeant  $n_1=2,50 \cdot 10^{-3}\text{mol}$  d'acide méthanoïque et  $n_2=5,00 \cdot 10^{-3}\text{mol}$  d'éthanoate de sodium.

A l'équilibre, la conductivité de la solution obtenue est  $\sigma=0,973\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ .

1. Donner l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et les ions éthanoate. On ne fera pas figurer les ions sodium qui ne jouent pas de rôle ici, mais on en tiendra compte dans l'expression de la conductivité.
2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
3. Établir alors une relation entre les concentrations à l'équilibre des ions méthanoate et éthanoate.
4. Établir une expression de la conductivité en fonction de  $[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}$ .
5. Déterminer les concentrations à l'équilibre des espèces présentes dans le mélange.
6. Déterminer la constante d'équilibre.

*Données:* Les conductivités molaires ioniques sont exprimées en  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .

$$\lambda(\text{HCOO}^-) = 5,46 \cdot 10^{-3} = \lambda_1; \lambda(\text{CH}_3\text{—COO}^-) = 4,09 \cdot 10^{-3} = \lambda_2; \lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \cdot 10^{-3} = \lambda_3$$

*Remarque:* Dans cet exercice **il faut faire très attention aux unités de mesure de volume et de concentration.**

Dans le calcul de  $\sigma$ , les concentrations doivent être exprimées en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  et dans le calcul de la constante d'équilibre  $K$ , elles doivent être exprimées en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## Exercice 12 *Mélange de solution d'acide chlorhydrique et de potasse*

On dispose au laboratoire des solutions suivantes :

Solution A : solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_A$ .

Solution B : solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de concentration molaire  $C_B$ .

Un volume  $V_a$  de la solution A est obtenu en mettant en solution un volume  $V'_A$  de chlorure d'hydrogène gazeux. Le volume molaire gazeux est noté  $V_m$  dans les conditions de l'expérience.

Le volume  $V_B$  de solution B est obtenu en mettant en solution une masse  $m_B$  d'hydroxyde de potassium.

*Données :*  $V_A = 100\text{ L}$  ;  $V'_A = 100\text{ L}$  ;  $m_B = 11,2\text{ g}$  ;  $V_B = 10\text{ L}$  ;  $V_m = 25\text{ L/mol}$ .

Masse atomique ( g/mol)  $K = 39$  ;  $O = 16$  ;  $H = 1$ .

Produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

1. Exprimer littéralement puis calculer  $C_A$ .
2. Exprimer littéralement puis calculer  $C_B$ .
3. *On mélange le tiers de  $V_A$  au quart de  $V_B$ .*
  - Ecrire les équations de mise en solution aqueuse du solide et du gaz, solutés des solutions A et B puis l'équation bilan de la réaction se produisant dans le mélange.
  - Définir l'équivalence acido-basique. Le mélange est-il à l'équivalence ? Justifier.
  - Ce mélange à  $25^\circ\text{C}$  est-il acide ou basique ? Justifier.
4. *Mélangons cette fois un volume  $V_1$  de la solution A et un volume  $V_2$  de la solution B tels que :  $V_2 = x V_1$  et que le pH du mélange soit 12 à  $25^\circ\text{C}$ .*
  - Calculer  $x$ .
  - Dans le cas de cette dernière préparation quel est le plus grand volume de mélange possible ?



### **Exercice 13 Dosage d'un produit caustique**

Deux élèves de terminale, Antoine et Sophie disposent d'une solution commerciale d'un produit caustique, une solution d'hydroxyde de sodium  $S_a$  portant les indications suivantes :  
Densité  $d=1,03$  ; pourcentage massique en hydroxyde de sodium : 15 %.

Ils se proposent de doser cette solution en réalisant un suivi pH métrique de la réaction entre l'acide fort (l'acide nitrique  $HNO_3$ ) et cette solution. Il reste à leur charge l'élaboration d'un protocole expérimental.

Pour les questions 3 à 7 on prendra la valeur  $C_0 = 4 \text{ mol/L}$

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage qu'ils veulent utiliser.
2. Sophie affirme " la concentration molaire volumique de cette solution d'hydroxyde de sodium vaut environ  $4 \text{ mol/L}$ ".  
Déterminer précisément cette concentration volumique  $C_0$ .  $H=1$  ;  $O=16$  ;  $Na=23 \text{ g/mol}$
3. Antoine dit " il vaudrait mieux diluer cette solution avant de la doser"  
- Pourquoi est-ce nécessaire ?  
- Ils choisissent de la diluer 50 fois, ils obtiennent une nouvelle solution appelée  $S_b$ . Rappeler les précautions à prendre lors de cette dilution.  
- Déterminer la concentration  $C_b$ .
4. Les élèves décident de doser un volume  $V_b= 10 \text{ mL}$  de  $S_b$ . Ils disposent d'une solution d'acide nitrique  $S_a$  de concentration  $C_1 = 0,8 \text{ mol/l}$ , d'une burette graduée de  $25 \text{ mL}$ , d'un bécher de  $100 \text{ mL}$ , d'un agitateur magnétique, d'un pHmètre.  
- Faire un schéma légendé du montage.  
- Sophie déclare " en utilisant une telle solution d'acide nitrique, on ne réussira pas à déterminer de façon précise le point équivalent par suivi pHmétrique ".  
Justifier en calculant le volume  $V_1$  d'acide versé à l'équivalence, la déclaration de Sophie.
5. Ils décident alors de diluer  $S_a$ . Pour cela ils disposent pour prélever la solution mère d'une pipette jaugée de  $15 \text{ mL}$  et pour obtenir la solution fille, d'une fiole jaugée de  $200 \text{ mL}$  ou une autre de  $500 \text{ mL}$ . Ils ne sont autorisés à utiliser qu'une seule fois la pipette.  
- Déterminer pour les deux dilutions possibles les nouvelles concentrations  $C_a$  et  $C'_a$ .
6. Prévoir pour chacune des solutions d'acide dilué le volume d'acide à l'équivalence ainsi que le pH à l'équivalence. En déduire que l'une des deux dilutions est à rejeter. Pourquoi ?
7. Antoine au moment de commencer les manipulations fait la réflexion suivante " je ne peux pas utiliser l'agitateur magnétique, il n'y a pas assez de liquide, le turbulent percute la sonde ".  
Sophie : " alors rajoute suffisamment d'eau"  
Antoine " Tu n'y pense pas, cela va fausser le dosage "  
Sophie " mais non le volume à l'équivalence ne sera pas modifié "  
Qui a raison et pourquoi ?

### **Exercice 14 Comparaison de solution**

On considère trois solutions aqueuses de même  $pH = 2,7$ . La première est une solution d'acide mono chloroéthanique de concentration  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ , la seconde une solution d'acide éthanique de concentration  $0,25 \text{ mol/L}$  et la troisième une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

1. Ecrire les formules semi développées de l'acide mono chloroéthanique et de l'acide éthanique.
2. Calculer la concentration molaire volumique des ions  $H_3O^+$  dans chacune des trois solutions acides.
3. A partir des résultats précédents et en justifiant votre réponse, classer par force croissante ces trois acides.
4. Calculer le  $pK_a$  du couple correspondant à l'acide mono chloroéthanique.
5. Le  $pK_a$  du couple correspondant à l'acide méthanoïque a pour valeur  $4,8$ .  
- Le classement effectué en 3/ est-il en accord avec les valeurs des  $pK_a$  des couples acide/base ? Justifier la réponse.

- Donner la formule développée de l'acide mono chloroéthanique et préciser l'influence de la présence de l'atome de chlore dans la molécule sur les propriétés acides de cette molécule.

### Exercice 14 Solutions commerciales

Un flacon d'acide sulfurique concentré porte les indications : 1 L ;  $H_2SO_4$  ; masse molaire 98 g/mol ; pourcentage massique 95% ; densité  $d = 1,84$ .

- Détailler le calcul conduisant à la valeur approximative  $C_c = 18 \text{ mol.L}^{-1}$  de la concentration molaire de la solution commerciale.
- A partir de cette solution commerciale, vous devez préparer 2 L de solution d'acide sulfurique à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Quel volume  $V_c$  de la solution commerciale allez-vous prélever ?
- Quelle est la verrerie nécessaire pour réaliser cette dilution ?
- On dose par conductimétrie 10 mL de cette solution diluée avec une solution titrée à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  d'hydroxyde de sodium.
  - Quelle est la grandeur électrique mesurée par un conductimètre ? Préciser son unité.
  - En l'absence de conductimètre, quel circuit électrique faut-il réaliser ? Le schématiser.
  - Tracer l'allure de la courbe de ce dosage conductimétrique. Préciser les grandeurs mesurées le long des axes et indiquer la valeur du volume atteint à l'équivalence.

### Exercice 15 Dosage de l'acide lactique

Masse molaire de l'acide lactique : 90 g/mol

Couples acide base de l'eau  $H_2O / HO^-$  :  $pK_a = 14$  ;  $H_3O^+ / H_2O$   $pK_a = 0$ .

Sous l'action de ferments lactiques, le lactose du lait se transforme progressivement en acide lactique  $CH_3-CHOH-COOH$ .

- Ecrire la formule semi développée de cet acide, puis encadrer et nommer les groupes fonctionnels présents dans la molécule.
- La molécule est-elle chirale ? Justifier la réponse. Dans l'affirmative représenter dans l'espace les deux énantiomères.
- Moins le lait est frais, plus il contient d'acide lactique. On se propose de doser l'acide lactique présent dans un lait qui n'a subi aucun traitement, par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration  $C_b = 0,05 \text{ mol/L}$ . On verse un volume  $V_a = 20 \text{ mL}$  de lait frais dans un bécher et on suit l'évolution du pH lors d'une addition progressive de solution de soude.

V soude (mL)	0	2	4	6	8	10	11	11,5	12	12,5	13	14	16
pH	2,9	3,2	3,6	3,9	4,2	4,6	4,9	6,3	8	10,7	11	11,3	11,5

- Quelle verrerie faut-il utiliser pour mesurer les 20 mL de lait et pour additionner progressivement la solution de soude ?
- Tracer sur une feuille de papier millimétré le graphe de la variation du pH en fonction du volume de soude ajouté. *On adoptera l'échelle suivante : 1 cm correspondant à 1 mL en abscisse, 1 cm correspondant à une unité de pH en ordonnée.*
    - En déduire par une construction graphique d'usage les coordonnées du point d'équivalence, la valeur du  $pK_a$  de l'acide lactique.
  - Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit lors du mélange de la solution d'acide lactique et de la soude.
    - Calculer la constante  $K_r$  de cette réaction. Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ? Justifier.
    - Calculer la masse d'acide lactique dans un litre de lait.
  - Dans l'industrie alimentaire, l'acidité du lait s'exprime en degré Dornic, noté °D. Un degré Dornic correspond à l'acidité qu'apporterait la présence de 0,1 g d'acide lactique dans un litre de lait. Un lait frais a une acidité comprise entre 15 et 18°D. Le lait étudié peut-il être considéré comme frais ?

## Exercice 16 Comprimé contenant de la vitamine C

Données : acide ascorbique  $C_6H_8O_6$ , acide faible noté HA

Ion ascorbate, base conjuguée de l'acide ascorbique noté  $A^-$ .  $pK_a$  du couple  $AH/A^-$  : 4,1 à 25°C

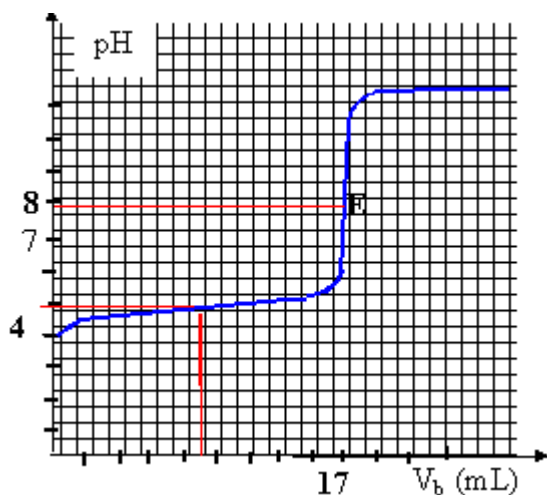
Masse molaire en g/mol : acide ascorbique : 176 ; ascorbate de sodium : 198.

Delphine prend un comprimé de "500 mg" de vitamine C. Elle sait que la vitamine C est l'acide ascorbique.

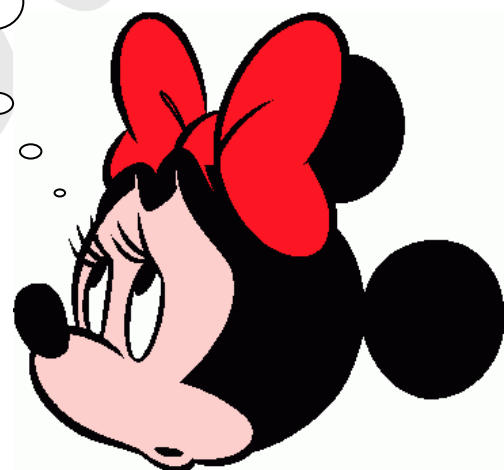
Dosage :

Elle décide de procéder à un dosage par une solution de soude ou hydroxyde de sodium pour vérifier l'indication de masse de l'acide ascorbique. Elle prépare tout d'abord un volume  $V_0=200$  mL de solution aqueuse avec la totalité du comprimé. Soit S la solution obtenue.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu entre une solution d'acide ascorbique et une solution de soude.
2. En déduire l'expression de la constante  $K_r$  puis calculer la valeur de cette constante.
3. Justifier l'utilisation de cette réaction pour le dosage.
4. Définir en une phrase l'équivalence acido-basique.
5. Delphine procède au dosage pHmétrique d'un volume  $V=50$  mL de la solution S par une solution de soude de concentration  $C_b=0,02$  mol/L.



Euh ??



- En déduire la valeur de la concentration C en acide ascorbique de la solution S puis la valeur de la masse d'acide ascorbique présent dans le comprimé.

Interprétation :

Delphine s'étonne de la valeur de la masse obtenue. Elle décide alors de lire plus attentivement la notice. Elle y trouve les renseignements suivants : Vitamine C tamponnée, acide ascorbique : 247 mg, ascorbate de sodium : 284 mg, acide ascorbique total : 500 mg. Elle constate donc la présence simultanée dans le comprimé des deux formes acide et base conjuguée du couple  $AH/A^-$ .

1. Calculer à partir des indications de la notice, les quantités (mol) d'acide ascorbique et d'ion ascorbate présents dans le comprimé.
2. On admet que les quantités d'acide ascorbique et d'ion ascorbate présents à l'équilibre chimique dans la solution obtenue sont les mêmes que dans le comprimé.
  - Ecrire la relation liant le pH de la solution au  $pK_a$  du couple et en déduire la valeur prévisible du pH de la solution S. La comparer avec la valeur expérimentale donnée par la courbe.
  - Quelles sont les propriétés de cette solution ?

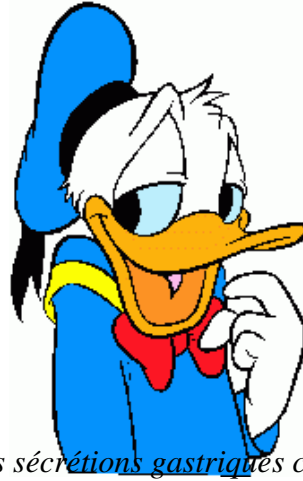


3. Sachant que le pH à l'intérieur de l'estomac est voisin de 1, indiquer quelle est la forme prédominante du couple HA/A<sup>-</sup> dans l'estomac.  
- Justifier par le calcul, l'indication "acide ascorbique total : 500 mg" portée par la notice.

### Exercice 17 Les antiacides

Données :

formule	pKa
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O	0
CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O/HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10,3
H <sub>2</sub> O/HO <sup>-</sup>	14



L'acide chlorhydrique dans l'estomac : L'ensemble des sécrétions gastriques constitue le suc gastrique. Parmi celles-ci, le mucus, l'acide chlorhydrique et le pepsinogène ont un rôle particulier dans la digestion des aliments. La forte acidité du suc gastrique (pH=1 à 2) est donnée par l'acide chlorhydrique. Un à deux litres d'acide chlorhydrique peuvent être produits chaque jour.

- L'acide chlorhydrique peut être produit en laboratoire par la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau  
-Ecrire l'équation de la réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'eau.  
-Pourquoi l'acide chlorhydrique en solution est-il qualifié d'acide fort ?
- L'acide chlorhydrique dans l'estomac peut être considéré comme une solution d'acide dilué. Rappeler l'expression du pH d'une solution d'acide fort dilué en fonction de sa concentration. Dans quelles limites de concentration cette relation est-elle applicable ?

L'effet des antiacides sur l'hyperacidité et leur composition chimique : Pour contrecarrer la surproduction d'acide chlorhydrique, on intègre des médicaments appelés antiacides qui neutralisent le surplus d'acide. Ils sont formés de substances basiques.

- Donner la définition d'une base de Bronstéd.
- L'effet des antiacides se manifeste sur le surplus d'acidité de l'estomac afin de maintenir le pH entre 1 et 2. Ces antiacides doivent être légèrement basiques pour empêcher la neutralisation totale. On considère un antiacide particulier, l'Alka Seltzer, formé essentiellement d'hydrogénate de sodium (bicarbonate de sodium) NaHCO<sub>3</sub>. Cette substance est aussi sécrétée par des cellules de la membrane stomacale pour abaisser l'acidité.  
- Ecrire l'équation de la dissolution du bicarbonate de sodium solide en milieu aqueux.
- Le principal inconvénient causé par l'utilisation de ce sel est le dégagement de gaz carbonique dans l'estomac. On avale un verre d'eau contenant le sachet dissout.  
- Ecrire l'équation de la réaction prépondérante qui se produit au niveau de l'estomac, en la justifiant.  
- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction et en déduire que celle-ci est quantitative.
- L'Alka Seltzer solide contient en plus de l'hydrogénocarbonate de sodium, de l'acide acétylsalicylique CH<sub>3</sub>COO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH / ion acétylsalicylate : pKa =3,5.  
- Donner la formule semi développée de la base conjuguée de cet acide acétylsalicylique.  
- Dans la suite ce couple sera noté AH/A<sup>-</sup>. Lorsqu'on dissout un comprimé d'Alka Seltzer dans l'eau, les espèces HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et AH sont présentes dans la solution. Qu'observe-t-on ? Justifier.



## Exercice 18      **Acide benzoïque- ion benzoate**

La solubilité  $s$  dans l'eau d'une substance à la température  $t$  est la masse maximale de substance que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau à cette température  $t$ . Elle s'exprime en g /L.

Acide benzoïque :  $C_6H_5COOH$  solide blanc aspect soyeux ; monoacide faible peu soluble dans l'eau (3g/L à 25 °C) ; masse molaire : 122 g/mol ; conservateur alimentaire utilisé dans les boissons rafraîchissantes sans alcool (code E 210).

Benzoate de sodium :  $C_6H_5COONa$  solide ionique blanc ; masse molaire 144 g/ mol ; solubilité dans l'eau à 25 °C : 650 g/L

Valeur du pKa du couple acide benzoïque / ion benzoate : pKa = 4,2.

Zone de virage du rouge de crésol [7,2 ; 8,8] ; jaune en milieu acide; rouge en milieu basique.

### Partie 1 :

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.
2. Donner, dans le cas général, l'expression de la constante d'acidité ; en déduire les domaines de prédominance dans le cas de l'acide benzoïque et de sa base conjuguée ; les représenter sur une échelle de pH.
3. Sur l'étiquette d'une bouteille de soda, on note la présence du conservateur E 210. On mesure le pH pour la boisson : pH = 3,5. En déduire le rapport  $[C_6H_5COOH] / C_6H_5COO^-]$

### Partie 2 :

1. On met à disposition la verrerie suivante :
  - béchers de 50, 100 et 250 mL ; éprouvettes graduées de 50, 100 et 200 mL ; pipettes jaugées de 5, 10 et 20 mL ; fioles jaugées de 50, 100 et 200 mLOn se propose de préparer une solution S de benzoate de sodium de concentration  $C = 0,2$  mol/L à partir d'une solution  $S_0$  de benzoate de sodium de concentration  $C_0 = 0,5$  mol/L.
  - Comment procéder ? ; nommer la verrerie utilisée.
2. A 10 mL de la solution S on ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré. On note l'apparition d'un précipité blanc.
  - Ecrire l'équation bilan de la réaction mise en jeu.
  - Calculer la constante de la réaction et conclure.
  - Préciser le nom du précipité et justifier qualitativement sa formation.

### Partie 3 :

On se propose de déterminer la solubilité de l'acide benzoïque à 25 °C. On pèse environ 0,4 g d'acide benzoïque et on l'introduit dans un bécher contenant environ 100 mL d'eau distillée. Après quelques minutes d'agitation, de petits grains restent en suspension. Une filtration permet d'obtenir la solution saturée en acide benzoïque de concentration  $C_A$ .

On introduit dans un erlenmeyer  $V_A = 10$  mL de cette solution ; on y ajoute quelques gouttes de rouge de crésol et on dose par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration  $C_B = 0,01$  mol/L. Le rouge de crésol change de couleur pour un volume de soude ajouté de 19,6 mL.

1. Pourquoi reste-t-il des "grains en suspension" dans le mélange préparé avant filtration ?
2. Faire un schéma annoté du dispositif expérimental utilisé lors du dosage.
3. Préciser les changements de couleur observés.
4. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.
5. Définir l'équivalence de cette réaction et en déduire la concentration  $C_A$  de la solution d'acide benzoïque.
6. Calculer la valeur de la solubilité  $s$  de l'acide benzoïque.

## Exercice 19

### Dioxyde de carbone dans l'air

Le dioxyde de carbone est présent dans l'air atmosphérique à raison de 0,63% en volume. Il peut réagir avec les ions hydroxyde ; l'équation- bilan de cette réaction est :  $\text{CO}_2 + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Préparation et dosages d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou soude :

On rappelle que la soude (ou hydroxyde de sodium) a pour formule NaOH. Pour en préparer une solution aqueuse de concentration connue, on ne dispose que d'un flacon de pastilles de soude, la masse d'une pastille étant approximativement égale à 0,1g. On commence donc par préparer une solution de concentration voisine de 0,01mol/L ; pour connaître précisément la concentration de la solution préparée, on réalise ensuite un dosage.

*Liste du matériel et des solutions disponibles au laboratoire :*

- agitateur magnétique et barreau aimanté ;
- fioles jaugées portant les mentions "50 mL", "100 mL", "200 mL", "1 L" ;
- pipettes jaugées portant les mentions "1 mL", "5 mL", "10 mL", "20 mL" ;
- burettes graduées portant les mentions "20 mL", "25 mL", "50 mL" ;
- pipettes graduées portant les mentions "1 mL", "5 mL", "10 mL" ;
- éprouvettes graduées portant les mentions "10 mL", "50 mL", "100 mL" ;
- erlenmeyers et béchers portant les mentions "50 mL", "100 mL", "200 mL" ;
- poire aspirante ou pro pipette ;
- solutions d'acide chlorhydrique à 1 mol/L, 0,10 mol/L, 0,010 mol/L ;
- indicateur coloré : phénolphtaléine.

*Données :* masses molaires atomiques :  $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g/mol}$

1. Quelle masse de soude utiliser pour préparer  $V = 1\text{L}$  de concentration voisine de  $c = 0,01 \text{ mol/L}$  ?
2. On remarque que le laboratoire ne dispose pas de balance. Comment faire pour préparer cette solution avec les produits et le matériel disponibles, indépendamment des conditions de sécurité ?
3. Pourquoi n'a-t-on pas préparé seulement 100 mL de cette solution ? Justifier.
4. Préciser, en justifiant la réponse quelle solution choisir dans la liste des solutions disponibles au laboratoire, pour doser 10 mL de la solution préparée précédemment. Dans la suite de l'exercice, on appelle S cette solution choisie.
5. Faire le schéma annoté du dispositif du dosage.
6. On réalise le dosage : le volume de solution S versée à l'équivalence est  $V$ . Trois jours après, on s'aperçoit que le récipient contenant la solution de soude n'a pas été rebouché. On refait le dosage dans les mêmes conditions : le volume de solution versée à l'équivalence est alors  $V'$  inférieur à  $V$ . On dit que la soude est carbonatée : une petite quantité d'ions hydroxyde a réagi avec le dioxyde de carbone pour donner des ions carbonate selon l'équation- bilan donnée en introduction.  
Sachant que le virage de l'indicateur coloré choisi permet de doser les ions hydroxyde provenant de la soude et les ions carbonate formés qui se comportent comme une monobase, justifier la diminution du volume de solution S versée à l'équivalence.

## Exercice 20

### Farces et attrapes : la tache qui disparaît...

Dans les magasins de farces et attrapes est proposée une solution bleue, appelée "encre anti-tache". Lorsque l'on verse un peu de cette solution sur un vêtement, une tache bleue apparaît, mais... disparaît en quelques minutes.

Voilà comment fabriquer la solution "encre anti-tache" :

- Produits et solutions nécessaires avec quelques indications

Solution de soude à 1 mol/L : corrosive.

Thymophtaléine : indicateur coloré de zone de virage : 9.3 - 10.5 ;

Constante d'acidité du couple associé :  $K_a = 10^{-10,3}$  soluble dans l'eau et l'éthanol.



- Mode opératoire

Ajouter quelques gouttes de solution de thymolphtaléine dans un mélange d'eau et d'alcool, la solution est alors incolore.

Ajouter ensuite goutte à goutte juste assez de soude de manière à obtenir une solution bleue : "l'encre anti-tache".

On admet que la solution se comporte comme une solution aqueuse.

1. La forme acide de la thymolphtaléine, notée AH est incolore. La forme basique sera notée A<sup>-</sup>. Placer sur un axe gradué en pH la zone de virage de la thymolphtaléine. Indiquer en dehors de cette zone les espèces prédominantes.
2. Lors de la préparation de la solution, avant l'addition de la solution de soude, le pH est-il inférieur à 9,3 ou supérieur à 10,5 ? Justifier la réponse.
3. Ecrire l'équation- bilan de la réaction entre la thymolphtaléine et la soude.
4. Exprimer la constante de cette réaction. En déduire que cette réaction peut être considérée comme quasi-totale.
5. Quelle est la teinte de la forme basique de la thymolphtaléine ? Justifier la réponse.
6. Pour expliquer la disparition de la tache bleue, on peut supposer que l'évaporation de l'alcool et la recristallisation de la thymolphtaléine jouent un rôle. En vous aidant de l'introduction de l'exercice (et de la première partie), indiquer quel autre facteur pourrait également intervenir pour expliquer la disparition de la tache sur le vêtement ?

## **Exercice 21                      Étude de l'acide borique**

L'acide borique est un antiseptique léger, peu irritant, utilisé par exemple en solution aqueuse diluée dans le "lave-oeil " que l'on trouve dans les laboratoires de chimie. L'acide borique sera considéré comme un monoacide faible. Son dosage direct par l'hydroxyde de sodium ou soude est délicat en pH-métrie ou avec un indicateur coloré.

Par contre, en présence d'un excès de polyol, le comportement de l'acide borique en solution aqueuse est modifié. On représente par HA la molécule constituée à partir de l'acide borique et du polyol. L'acide HA est un monoacide faible.

*Données* :  $pK_{a1}(H_3O^+/H_2O) = 0,0$  ;  $pK_{a2}(H_2O/HO^-) = 14,0$  ;  $pK_{a3}(H_3BO_3/H_2BO_3^-) = 9,2$  ;  $pK_{a4}(HA/A^-) = 6,5$ .

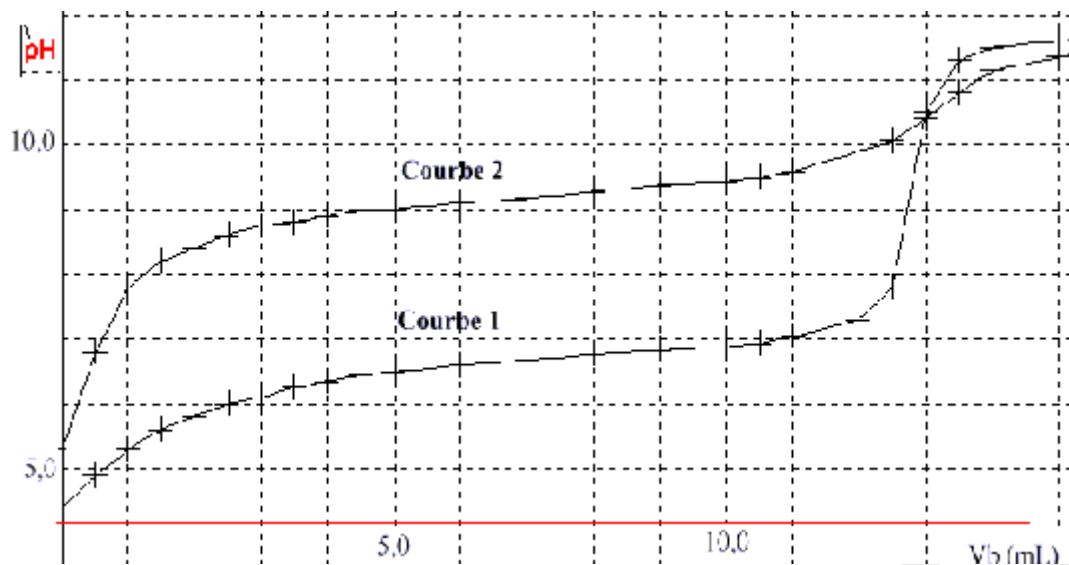
Tous les résultats numériques seront exprimés sous la forme  $10^n$  (n étant un nombre réel).

Etude de l'acide borique et de l'acide HA :

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction, notée réaction (1), entre l'acide borique  $H_3BO_3$  et l'eau.
2. Donner l'expression littérale de la constante de la réaction (1) et préciser sa valeur.
3. Cette valeur justifie-t-elle le qualificatif d'acide faible pour l'acide borique ?
4. L'acide HA est-il plus ou moins fort que l'acide borique ? Justifier brièvement.

Etude comparative des dosages :

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction, notée réaction (2), entre une solution d'acide borique et une solution de soude.  
Exprimer littéralement puis calculer la constante de cette réaction (2).
2. Répondre aux mêmes questions que pour l'acide HA.
3. En utilisant une même solution de soude de concentration  $C_b$ , on réalise successivement les dosages pH-métriques :
  - d'un volume  $V_a$  d'une solution aqueuse d'acide borique de concentration  $C_0$  ;
  - d'un même volume  $V_a$  d'une solution aqueuse d'acide HA de même concentration  $C_0$ .Les courbes obtenues  $pH = f(V_b)$  où  $V_b$  est le volume de soude versé, sont représentées sur la figure ci-dessous.



- Pour chacune des courbes, identifier l'acide dosé. La réponse doit être justifiée par deux arguments.
- Justifier qu'en présence de phénolphthaléine on peut doser l'acide HA mais pas l'acide borique. La zone de virage de la phénolphthaléine est comprise entre  $\text{pH} = 8,2$  et  $\text{pH} = 10,0$ .
- Justifier l'utilisation du polyol pour doser l'acide borique.

## Exercice 22

### Comparaison de solutions acido-basiques

#### I - Première partie : identification des solutions

##### 1. Utilisation d'indicateurs colorés

On dispose de 3 flacons A, B, C contenant chacun l'une des solutions suivantes, de même concentration molaire volumique  $C_0$ , dans les 3 cas :

- Solution d'acide éthanoïque
- Solution d'hydroxyde de sodium (ou soude)
- Solution d'acide chlorhydrique

On cherche à identifier le contenu de chaque flacon. On dispose de tubes à essais et de deux indicateurs colorés : le bleu de bromothymol [jaune 6-7,6 bleu] et l'hélianthine [rouge 3,1 - 4,4 jaune].

On réalise des tests colorimétriques dans les tubes à essais avec ces trois solutions :

	BBT	hélianthine
A	jaune	rouge
B	jaune	rouge
C	bleu	jaune

Dans quels domaines de valeurs se situe le pH de chacune des solutions ? Quelle(s) solution(s) peut-on identifier ? Pourquoi, lors des tests, ne doit-on verser dans chaque tube que quelques gouttes de l'indicateur coloré utilisé ?

##### 2. Utilisation d'un pH mètre:

a) Pour permettre d'identifier ces trois solutions, on les dilue cent fois de façon précise et on mesure le pH des solutions diluées. Choisir, dans la liste suivante, la verrerie pour obtenir 100 mL de chacune des solutions diluées.

Bleu ?  
Rouge ?  
Jaune ?



Burette graduée 25 mL ;  
Erlenmeyers 100mL, 200mL ;  
Pipette jaugée 1mL, 2mL, 5mL, 10mL, 20mL ;  
Béchers 100mL, 500mL ;  
Fioles jaugées 50mL, 100mL, 500mL.

- b) La mesure du pH des trois solutions diluées donne :  $\text{pH}_A = 2,0$  ;  $\text{pH}_B = 2,9$  ;  $\text{pH}_C = 12,0$ . Montrer comment ces résultats permettent d'identifier les 3 solutions A, B et C.  
c) Quelle était la concentration  $C_0$  des solutions initiales ?

## II - Deuxième partie : comparaison de deux acides faibles

On dispose de deux solutions d'acides faibles notées 1 et 2 et d'un certain nombre de renseignements concernant chaque solution :

Solution 1 : Acide éthanoïque :  $\text{pK}_{a1} = 4,75$  ;  $C_1 = 3,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L ;  $\text{pH}_1 = 3,1$   
Solution 2 : Acide AH :  $\text{pK}_{a2} = ?$  ;  $C_2 = ?$  ;  $\text{pH}_2 = 2,9$

On se propose d'effectuer des mesures qui permettent de savoir par deux méthodes différentes lequel de ces deux acides est le plus fort.

### 1 - Première méthode : Détermination de $C_2$ .

On dose la solution 2 par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 2,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L. Le volume à doser est  $V_2 = 20,0$  mL. L'équivalence est repérée par le virage d'un indicateur coloré, la phénolphthaléine, dont on rappelle la zone de virage [incolore 8,2- 10 rose]. Le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence est  $V_{Be} = 10,0$  mL.

- Faire le schéma annoté du dispositif de dosage.
- Quel changement de couleur a-t-on observé à l'équivalence ?
- Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage, définir l'équivalence et calculer  $C_2$ .
- Comment peut-on alors comparer la force de deux acides ?

### 2 - Deuxième méthode : Détermination du pKA du couple de la solution 2

À 20,0 mL de la solution 2, on ajoute le volume de solution d'hydroxyde de sodium nécessaire pour obtenir la demi-équivalence. On mesure le pH et on trouve  $\text{pH} = 3,75$ .

- Quel volume de solution d'hydroxyde de sodium a-t-on versé ?
- Que représente la valeur trouvée du pH dans ce cas ?
- Comment peut-on alors comparer la force des deux acides ?

## Exercice 23 L'acide propanoïque

L'acide propanoïque  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$  appartient au couple acide base : acide propanoïque/ion propanoate  $\text{pK}_a = 4,87$ . L'étiquette d'un flacon contenant une solution d'acide propanoïque propose deux valeurs de concentration molaire,  $C_1 = 0,028$  mol/L et  $C_2 = 0,03$  mol/L.

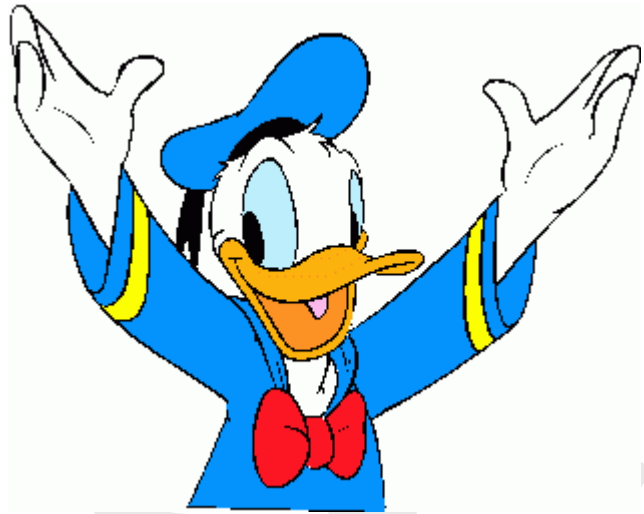
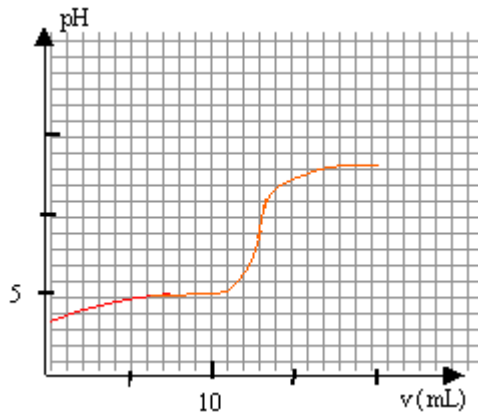
- Un opérateur teste cette solution  $S_1$  en mesurant son pH. Le pH-mètre indique  $\text{pH}_1 = 3,4$ . Cette mesure permet-elle d'affirmer que l'acide propanoïque est un acide faible ? Justifier.  
Écrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide propanoïque et l'eau.  
Donner l'expression de la constante d'acidité du couple acide propanoïque/ ion propanoate.
- On ajoute à la solution  $S_1$  quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium. Le pH prend alors la valeur  $\text{pH}_2 = 5,4$ .  
Indiquer, sans calcul, quelle est l'espèce du couple qui prédomine dans la solution ainsi obtenue ?  
Faire l'inventaire des couples acide base qui interviennent dans la solution  $S_1$  et dans la solution de

soude. Les classer sur une échelle des pKa.

Prévoir et écrire l'équation bilan de la réaction acide-base qui se produit lors du mélange de la solution  $S_1$  et de la solution de soude.

Calculer la constante de cette réaction. La réaction est-elle totale? Justifier.

3. L'opérateur veut déterminer la concentration molaire réelle de la solution  $S_1$ . Pour cela, il introduit dans un bécher un volume  $V = 20$  mL de la solution  $S_1$ . Il verse progressivement dans ce bécher une solution de soude de concentration  $0,05$  mol/L et relève régulièrement le pH.



Donner la définition de l'équivalence acido-basique.

Déterminer les coordonnées du point équivalent E.

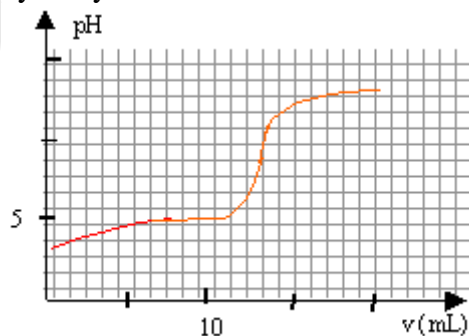
En déduire la concentration molaire  $C$  de la solution  $S_1$ .

A partir de la courbe, retrouver la valeur du pKa du couple acide propanoïque / ion propanoate. Justifier la méthode.

### **Exercice 24** Dosage d'un vinaigre

On se propose de doser par pH-métrie un vinaigre afin d'en déterminer la concentration molaire volumique en acide éthanoïque. Pour cela, on prépare  $V = 100$  mL d'une solution diluée 10 fois du vinaigre.

Puis on prélève un volume  $V_1 = 10$  mL de la solution diluée que l'on verse dans un bécher, auquel on ajoute suffisamment d'eau distillée pour immerger correctement la cellule du pH-mètre. On réalise le dosage avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique  $c_2 = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>. Le pH est relevé en fonction du volume  $V_2$  de solution d'hydroxyde de sodium et on obtient la courbe  $\text{pH} = f(V_2)$ .



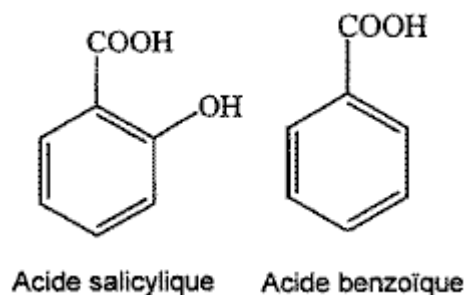
Toutes les solutions considérées sont prises à 25°C.

Données : pKa du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  à 25 °C = 4,8 et pKe = 14.

1. Ecrire l'équation chimique associée à la transformation chimique étudiée.
2. Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  de cette réaction.  
Quelle valeur particulière ce quotient de réaction prend-il dans l'état d'équilibre du système ? Calculer cette valeur.  
Cette valeur dépend-elle de la composition initiale du système ?

- Quelle hypothèse faut-il faire sur la nature de la transformation chimique pour que la réaction puisse servir de support au dosage ?
- Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence.  
Quelles sont les espèces chimiques majoritaires à l'équivalence ?  
On note  $n_1$  la quantité de matière de réactif titré initialement apporté dans le bécher et  $n_{2,\text{éq}}$  la quantité de matière de réactif titrant versé à l'équivalence. Établir la relation liant  $n_1$  et  $n_{2,\text{éq}}$ .  
En déduire la concentration volumique  $c_1$  en acide éthanoïque apporté dans la solution diluée, puis la concentration molaire volumique  $c$  en acide éthanoïque du vinaigre.
- On se place dans la situation où on a versé un volume d'hydroxyde de sodium représentant la moitié du volume versé à l'équivalence.  
Quelles sont les quantités d'hydroxyde de sodium et d'acide éthanoïque introduites ?  
A l'aide d'un tableau descriptif de l'évolution du système, déterminer la quantité d'ion éthanoate alors formés, ainsi que la quantité d'acide éthanoïque restant dans le milieu réactionnel.  
En déduire la valeur du pH en ce point.  
Comparer la valeur du pH ainsi trouvée avec la valeur du pH lue sur la courbe de dosage. Commenter.

### Exercice 25 Quelques propriétés de l'acide salicylique



L'acide salicylique est utilisé dans la synthèse de l'aspirine ; l'acide benzoïque est un conservateur alimentaire.

#### A Etude de la fonction acide

On se propose à partir de mesures conductimétriques de comparer les acidités de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque.

- Etude théorique : On dispose d'un volume  $V$  d'une solution aqueuse d'un acide  $HA$  de concentration  $c$ . La transformation mettant en jeu la réaction de l'acide  $HA$  avec l'eau n'est pas totale.  
- Ecrire l'équation de la réaction de  $HA$  avec l'eau.  
- Dresser le tableau d'avancement du système. Exprimer les concentrations des espèces présentes à l'équilibre en fonction de  $c$  et de la concentration en ion oxonium  $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ . En déduire l'expression du quotient de réaction  $Q_{r,\text{éq}}$  en fonction de  $[H_3O^+]_{\text{éq}}$  et  $c$ .
- L'étude de la solution à l'équilibre est effectuée par conductimétrie. Exprimer la conductivité  $\lambda$  de la solution  $HA$  à l'équilibre en fonction de  $[H_3O^+]_{\text{éq}}$  et des conductivités molaires ioniques  $\lambda$  des ions présents.
- Etude expérimentale : conductivités molaires ioniques à  $25^\circ\text{C}$  en  $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ .  
 $\lambda_1 = \lambda(\text{ion oxonium}) = 35 \cdot 10^{-3}$  ;  $\lambda_2 = \lambda(\text{ion salicylate}) = 3,62 \cdot 10^{-3}$ .  
 $\text{p}K_a(\text{acide salicylique} / \text{ion salicylate}) = 3$  ;  $\text{p}K_a(\text{acide benzoïque} / \text{ion benzoate}) = 4,2$ .  
On dispose du matériel suivant : béchers de 50, 10 et 250 mL ; éprouvettes graduées de 10, 20, 50 et 100 mL ; fioles jaugées de 50, 100 et 250 mL ; pipettes graduées de 10 mL à + ou - 0,1 mL ; pipette jaugée de 10 mL à + ou - 0,05 mL ; pipeteur.  
On veut préparer une solution  $S$  de l'acide  $HA$  de concentration  $c = 10^{-3} \text{ mol/L}$  à partir d'une solution mère  $S_0$  de concentration  $10^{-2} \text{ mol/L}$ . Comment procède-t-on ? Nommer la verrerie utilisée.
- Mesures de conductivité : on a effectué un ensemble de mesures de conductivité  $\lambda$  pour des solutions d'acide salicylique et d'acide benzoïque de diverses concentrations à  $25^\circ\text{C}$ .



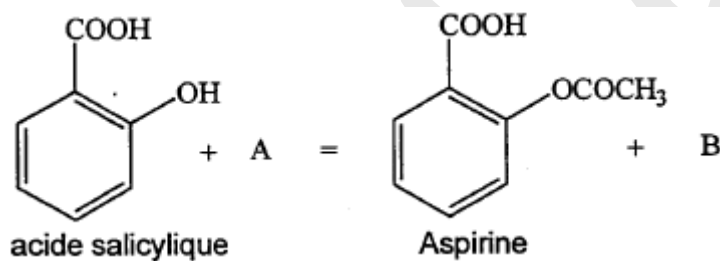
	c(mol/L)	$\lambda$ (Sm <sup>-1</sup> )	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] <sub>éq</sub> mol/L	Q <sub>r,éq</sub>	-logQ <sub>r,éq</sub>
ac. salicylique	10 <sup>-3</sup>	2,36 10 <sup>-2</sup>	6,11 10 <sup>-4</sup>	9,6 10 <sup>-4</sup>	3,01
ac. salicylique	5 10 <sup>-3</sup>	7,18 10 <sup>-2</sup>			
ac. salicylique	10 10 <sup>-3</sup>	10,12 10 <sup>-2</sup>	2,62 10 <sup>-3</sup>	9,3 10 <sup>-4</sup>	3,03
ac. benzoïque	10 <sup>-3</sup>	0,86 10 <sup>-2</sup>	2,25 10 <sup>-4</sup>	6,53 10 <sup>-5</sup>	4,19
ac. benzoïque	5 10 <sup>-3</sup>	2,03 10 <sup>-2</sup>	5,31 10 <sup>-4</sup>	6,31 10 <sup>-5</sup>	4,2
ac. benzoïque	10 10 <sup>-3</sup>	2,86 10 <sup>-2</sup>	7,47 10 <sup>-4</sup>	6,03 10 <sup>-5</sup>	4,22

Compléter le tableau. Présenter les calculs sous forme littérale avant d'effectuer les applications numériques.

A partir de valeurs de [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>éq</sub> comparer le comportement à concentration égale de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque en solution dans l'eau.

Donner la définition de la constante d'acidité K<sub>a</sub>. Expliquer comment les résultats de cette étude expérimentale permettent de retrouver les valeurs respectives des pK<sub>a</sub> des deux acides.

### B Synthèse de l'aspirine :



1. Entourer et nommer les fonctions chimiques présentes dans la formule de l'aspirine.
2. Le groupement OH de l'acide salicylique se comporte comme une fonction alcool dans la transformation étudiée.

Donner les formules semi développées et les noms des espèces chimiques A et B sachant qu'ils ne contiennent pas d'autres éléments que C, H et O.

Nommer cette réaction chimique et citer deux de ses caractéristiques.

### Exercice 26 Acide hypo iodique

L'acide hypo iodique HIO appartient au couple acide base HIO / IO<sup>-</sup> de pK<sub>a1</sub>=10,6. L'ammoniac NH<sub>3</sub> est la base du couple acide base NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/ NH<sub>3</sub> de pK<sub>a2</sub> = 9,2. On prépare V<sub>1</sub> = 10 mL d'une solution aqueuse S<sub>1</sub> d'acide hypo iodique de concentration c<sub>1</sub> = 0,15 mol/L. On ajoute rapidement à cette solution V<sub>2</sub> = 5 mL d'une solution aqueuse d'ammoniac S<sub>2</sub> de concentration c<sub>2</sub> = 0,1 mol/L. On suppose que les réactions de HIO et NH<sub>3</sub> avec l'eau sont négligeables.

1. Ecrire l'équation de la réaction acido-basique susceptible de se produire lors du mélange des solutions S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> et calculer la constante d'équilibre associée K.
2. Calculer les quantités de matière des réactifs en présence à l'état initial.  
Exprimer puis calculer le quotient de réaction initial Q<sub>r,i</sub>.  
En déduire le sens d'évolution spontanée du système chimique.
3. Exprimer Q<sub>r,éq</sub>, quotient de réaction à l'équilibre et donner sa valeur. Dépend-il des conditions initiales ?
4. Dresser le tableau d'avancement du système chimique et calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre x<sub>éq</sub>.

Calculer le taux d'avancement final. La réaction est-elle totale ?

Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution à l'état final.

### **Exercice 27 Acide ascorbique et hydroxyde de sodium**

L'acide ascorbique, couramment dénommé vitamine C, est un réducteur naturel que l'on qualifie usuellement d'antioxydant. On le trouve dans de nombreux fruits et légumes. Une carence prolongée en vitamine C favorise le scorbut. On a montré que la vitamine C peut prévenir des petits maux quotidiens tels que le rhume ainsi qu'aider dans le traitement de certains cancers.

En pharmacie il est possible de trouver l'acide ascorbique, par exemple sous forme de comprimés "de vitamine C 500".

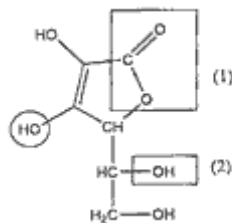
Pour simplifier, l'acide ascorbique, de formule brute  $C_6H_8O_6$ , sera désigné par HA dans la suite de l'exercice.

Dans cette étude, on envisage la réaction très rapide entre une solution aqueuse d'acide ascorbique de concentration molaire en soluté apporté  $C_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté  $C_B = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume initial de la solution aqueuse d'acide ascorbique est  $V_A = 20,0 \text{ mL}$  et on note  $V_B$  le volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versée.

1. Ecrire l'équation traduisant cette réaction.
2. *On étudie le mélange, à 25°C, lorsque l'on a versé  $V_B = 5,0 \text{ mL}$  de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Le pH du mélange est alors égal à 4,0.*  
En déduire la concentration en ions oxonium  $H_3O^+$  dans ce mélange. Calculer la concentration en ions hydroxyde dans ce mélange. En déduire la quantité  $n_f(HO^-)$  d'ions hydroxyde présents à l'état final dans ce mélange. On donne le produit ionique de l'eau à 25°C :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .  
La transformation est-elle totale ? La réaction associée à cette transformation peut-elle servir de support au dosage d'une solution aqueuse d'acide ascorbique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ?
3. *Dosage colorimétrique d'un comprimé de vitamine C : On écrase un comprimé de "vitamine C 500" dans un mortier. On dissout la poudre dans un peu d'eau distillée et on introduit l'ensemble dans une fiole jaugée de 100,0 mL ; on complète avec l'eau distillée. Après homogénéisation, on obtient la solution S. On prélève un volume  $V_A = 10,0 \text{ mL}$  de la solution S que l'on dose avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté  $C_B = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en présence d'un indicateur coloré convenablement choisi. L'équivalence est obtenue pour un volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $V_{BE} = 14,4 \text{ mL}$ .*  
Représenter un schéma annoté du dispositif pour réaliser ce tirage.  
Quel indicateur coloré doit-on choisir parmi les trois proposés ci-après ? On donne la zone de virage de quelques indicateurs colorés :

indicateur coloré	zone de virage
rouge de méthyle	4,2 - 6,2
bleu de bromophénol	3 - 4,6
rouge de crésol	7,2 - 8,8

4. Définir l'équivalence.  
Calculer la quantité d'acide ascorbique dans les 10,0 ml de solution tirée en utilisant les données introductives de la question 2.  
En déduire la masse en m, en mg, de l'acide ascorbique contenu dans un comprimé. Expliquer l'indication du fabricant "vitamine C 500".  
On donne les masses molaires atomiques en g.mol :  $M(C) = 12,0$  ;  $M(H) = 1,0$  ;  $M(O) = 16,0$
5. Etude de la molécule de l'acide ascorbique : La formule semi développée de l'acide ascorbique est la suivante :



Les propriétés acido-basiques de cette molécule sont dues à l'hydrogène du groupe caractéristique (ou fonctionnel) entouré par un cercle. Cette molécule possède d'autres groupes caractéristiques. A quelle famille de composés correspondent respectivement les groupes caractéristiques (ou fonctionnels) encadrés dans la formule de l'acide ascorbique et notés (1) et (2) ?

### Exercice 28 Identification d'un couple acide base

Données :

formule	pKa	masse molaire de AH (g/mol)
HCOOH / HCOO <sup>-</sup>	3,75	46
H <sub>3</sub> C-COOH / H <sub>3</sub> C-COO <sup>-</sup>	4,75	60
HN <sub>3</sub> / N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,72	43
H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> -COOH / H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> -COO <sup>-</sup>	4,87	74
HClO / ClO <sup>-</sup>	7,3	52,5

#### Détermination du pKa du couple acide / base

Afin de déterminer le pKa d'un couple acide base, noté AH / A<sup>-</sup>, on mesure le pH de solutions contenant les deux espèces conjuguées de ce couple. On utilisera une solution S<sub>1</sub> contenant l'espèce A<sup>-</sup> de concentration molaire c<sub>1</sub> = 0,1 mol/L et une solution S<sub>2</sub> contenant l'espèce AH, de concentration c<sub>2</sub> = 0,1 mol/L. Avec un pHmètre, on mesure le pH de plusieurs mélanges réalisés dans des béchers. V<sub>1</sub> représente le volume de S<sub>1</sub> et V<sub>2</sub> celui de S<sub>2</sub>.

mélange	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	3,8	4,2	4,5	4,7	4,9	5,1	5,4	5,8
V <sub>1</sub> mL	4	10	20	30	40	40	40	40
V <sub>2</sub> mL	40	40	40	40	30	20	10	4

1. Compléter le tableau suivant :

mélange	1	2	3	4	5	6	7	8
pH								
V <sub>1</sub> /V <sub>2</sub>								
log(V <sub>1</sub> /V <sub>2</sub> )								

- Tracer la courbe pH = f(log(V<sub>1</sub>/V<sub>2</sub>))
- En admettant que, pour chaque mélange, [A<sup>-</sup>] / [AH] = V<sub>1</sub>/V<sub>2</sub> déduire de la courbe la relation qui existe entre le pH et log ([A<sup>-</sup>] / [AH])
- Ecrire l'équation bilan associée à la réaction entre l'acide AH et l'eau. En déduire la constante d'acidité Ka du couple AH / A<sup>-</sup> puis la relation liant le pH de la solution et le pKa de ce couple.
- Déduire des questions précédentes une valeur approchée du pKa de ce couple.

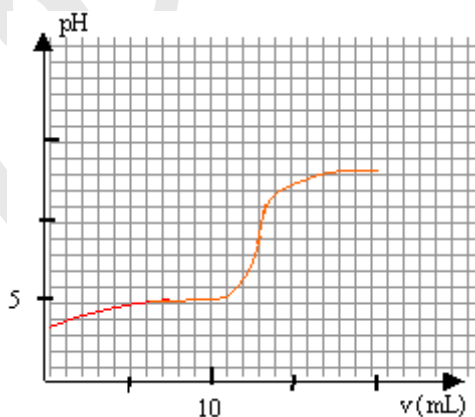
## Identification du couple acide base :

1. Quels sont les couples acide base du tableau que l'on peut éliminer à l'issue de l'étude précédente ?
2. On a pesé 1,87 g d'acide AH pour réaliser 250 mL de solution S<sub>2</sub> de concentration 0,1 mol/L. Déterminer la masse molaire du composé HA. Identifier le couple AH / A<sup>-</sup>.

## Exercice 29 L'acide propanoïque

L'acide propanoïque C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-COOH appartient au couple acide base: acide propanoïque/ion propanoate pK<sub>a</sub> = 4,87. L'étiquette d'un flacon contenant une solution d'acide propanoïque propose deux valeurs de concentration molaire C<sub>1</sub> = 0,028 mol/L et C<sub>2</sub> = 0,03 mol/L.

1. Un opérateur teste cette solution S<sub>1</sub> en mesurant son pH. Le pH-mètre indique pH<sub>1</sub> = 3,4. Cette mesure permet-elle d'affirmer que l'acide propanoïque est un acide faible ? Justifier. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide propanoïque et l'eau. Donner l'expression de la constante d'acidité du couple acide propanoïque/ ion propanoate.
2. On ajoute à la solution S<sub>1</sub> quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium. Le pH prend alors la valeur pH<sub>2</sub> = 5,4. Indiquer, sans calcul, quelle est l'espèce du couple qui prédomine dans la solution ainsi obtenue ? Faire l'inventaire des couples acide base qui interviennent dans la solution S<sub>1</sub> et dans la solution de soude. Les classer sur une échelle des pK<sub>a</sub>. Prévoir et écrire l'équation bilan de la réaction acide-base qui se produit lors du mélange de la solution S<sub>1</sub> et de la solution de soude. Calculer la constante de cette réaction. La réaction est-elle totale? Justifier.
3. L'opérateur veut déterminer la concentration molaire réelle de la solution S<sub>1</sub>. Pour cela il introduit dans un bécher un volume V = 20 mL de la solution S<sub>1</sub>. Il verse progressivement dans ce bécher une solution de soude de concentration 0,05 mol/L et relève régulièrement le pH.



Donner la définition de l'équivalence acido-basique.

Déterminer les coordonnées du point équivalent E.

En déduire la concentration molaire C de la solution S<sub>1</sub>.

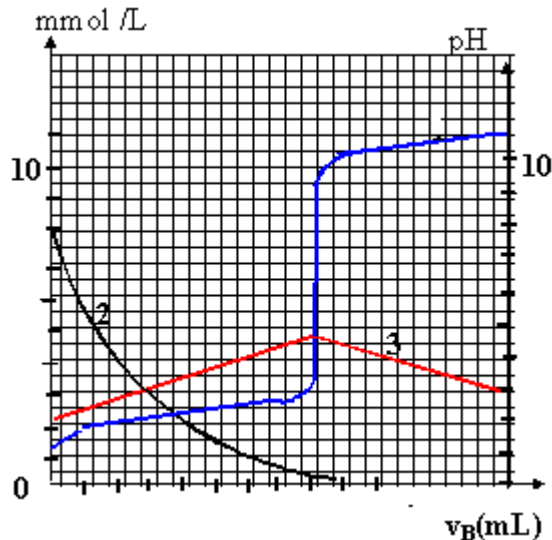
A partir de la courbe, retrouver la valeur du pK<sub>a</sub> du couple acide propanoïque / ion propanoate. Justifier la méthode.



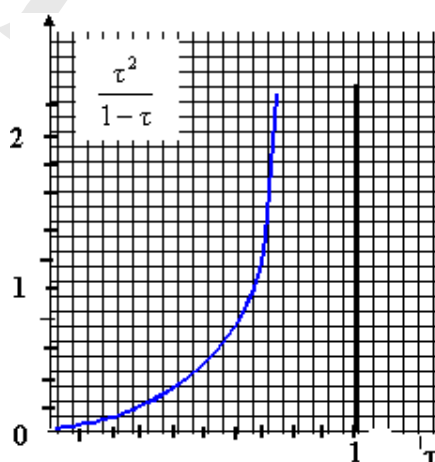
### Exercice 30

On simule le titrage de 20 mL d'une solution aqueuse d'un acide noté AH, de concentration en soluté apporté  $C_A=10^{-2}$  mol/L, par une solution de soude de concentration  $C_B=0,01$  mol/L. Le document ci-dessous est le résultat de la simulation. Le logiciel a tracé simultanément :

- les variations de pH en fonction du volume de soude versé au cours du titrage.
- Les variations des concentrations molaires (en millimoles /L) de l'acide AH et de sa base conjuguée



1. Identifier sans justification chacune des courbes représentées par les nombres 1, 2, 3.
2. Graduer l'axe des abscisses. Noter sur la copie la valeur de  $V_B$  correspondant à une division sur l'axe des abscisses.
3. On étudie la solution d'acide AH avant l'addition de soude :  
Ecrire l'équation chimique de la réaction de l'acide AH avec l'eau et dresser le tableau d'avancement.  
Calculer à l'aide des courbes de simulation, le taux d'avancement final de cette réaction.  
Rappeler la définition de la constante d'acidité du couple AH /  $A^-$ . Exprimer cette constante en fonction du taux d'avancement final de la réaction de AH avec l'eau.  
Si on recommence une simulation avec une solution de concentration  $C_{A'}$  supérieure à  $C_A$  la réaction de l'acide avec l'eau sera-t-elle plus ou moins avancée ?



4. On étudie la réaction du titrage :  
Ecrire l'équation chimique de la réaction de titrage.  
Quelle est la valeur du pKa du couple AH /  $A^-$  ?  
Etablir le tableau d'avancement de cette réaction quand on a ajouté 5 mL de soude.  
Quel est le taux d'avancement final d'une réaction de titrage ?  
En déduire la concentration attendue en  $A^-$  quand on a ajouté 5 mL de soude.

**Exercice 31****Acide base**

1. L'hélianthine est un indicateur coloré qui met en jeu un couple acide/base du type  $\text{HIn}/\text{In}^-$  de  $pK_a = 3,8$  à  $25^\circ\text{C}$ . La zone de virage de l'hélianthine est  $[3,1 - 4,5]$ . La forme acide est rouge, la forme base conjuguée est jaune. **Parmi les affirmations suivantes combien y en a-t-il d'exactes ?**

- Une solution aqueuse d'hélianthine de  $\text{pH}=5,8$  est jaune.
- L'hélianthine peut être utilisé lors du titrage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium.
- L'hélianthine apparaît jaune en présence d'une solution d'acide chlorhydrique obtenue par la mise en solution de 10 mL de chlorure d'hydrogène dans 250 mL d'eau pure (volume molaire = 24 L/mol)  
**Rappel** :  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ .
- Une solution aqueuse d'hélianthine telle que  $3[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$  a un  $\text{pH}$  de 3,8.

2. On dispose d'une solution d'acide chlorhydrique commerciale. Sur l'étiquette on lit : densité = 1,19 ; pourcentage massique en chlorure d'hydrogène 36% ; masse molaire  $\text{HCl}$  : 36,5 g/mol.

**Quel volume (en mL) de la solution commerciale doit-on prélever pour préparer 3L de solution d'acide chlorhydrique à 0,02 mol/L ?**

5 ; 26 ; 65 ; 85 ; 96 ; 112

3. On fait réagir 10 mL d'acide sulfurique sur de la poudre d'aluminium. Il se forme 240 mL de dihydrogène. Les couples mis en jeu sont :  $\text{H}^+ / \text{H}_2$  et  $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$ . Le volume molaire vaut : 24 L/mol.

**Déterminer la masse (mg) d'aluminium ayant réagi :**

2 ; 30 ; 75 ; 120 ; 158 ; 180.

4. On réalise le titrage de 20 mL d'une solution de dioxyde de soufre par une solution de diiode à 0,08 mol/L. Il faut verser un volume de 14,2 mL de diiode pour obtenir l'équivalence. Les couples mis en jeu sont :  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$  et  $\text{I}_2 / \text{I}^-$ . Volume molaire = 24 L/mol.

**Déterminer le volume en mL de dioxyde de soufre que l'on a dissout dans 500 mL d'eau pour obtenir la solution précédente.**

148 ; 245 ; 432 ; 542 ; 682 ; 726.

5. On verse 14,2 g d'acide propanoïque et 8,1 g de 3-méthylpentan-1-ol dans un ballon. On ajoute 2 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On effectue un chauffage à reflux pendant 50 min. On détermine par un titrage approprié qu'il s'est formé 4,8 g d'ester.

**Parmi les propositions suivantes combien y en a-t-il d'exactes ?**

- La pierre ponce permet de réguler l'ébullition lors du chauffage à reflux.
- L'acide sulfurique permet d'augmenter le rendement lors de la synthèse de l'ester.
- L'acide propanoïque a été introduit en excès par rapport à l'alcool.
- La formule semi-développée de l'ester s'écrit :  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$ .

**Exercice 32****Acide benzoïque, benzoate de sodium.**

La solubilité  $s$  (en g/L) dans l'eau d'une substance est la masse maximale de substance que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau.

- Acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , solide blanc, monoacide faible peu soluble dans l'eau; masse molaire  $M=122$  g/mol.

- Benzoate de sodium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  solide ionique blanc ; masse molaire  $M=144$  g/mol

- couple acide base :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$   $pK_a = 4,2$ .

- indicateur coloré: rouge de crésol : zone de virage jaune  $[7,2 - 8,8]$  rouge. Donnée :  $10^{0,7} = 5$ .

1. Ecrire l'équation bilan entre l'acide benzoïque et l'eau.

Rappeler la définition de la constante d'acidité du couple acide benzoïque / ion benzoate et en déduire les domaines de prédominance.

On mesure le  $\text{pH}$  d'une solution d'acide benzoïque:  $\text{pH}=3,5$ . En déduire le rapport  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] / [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$

2. On se propose de préparer une solution  $S$  de benzoate de sodium de concentration  $c=0,2$  mol/L à partir d'une solution  $S_0$  de benzoate de sodium de concentration  $C_0=0,5$  mol/L. Indiquer la procédure à suivre.

3. A 10 mL de la solution  $S$  on ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré. On note l'apparition d'un précipité blanc.

Ecrire l'équation bilan de la réaction mise en jeu. Calculer la constante de réaction et conclure. Préciser le nom de ce précipité et justifier qualitativement de sa formation.

4. On se propose de déterminer la solubilité de l'acide benzoïque à 25°C. On pèse environ 0,4 g d'acide benzoïque et on l'introduit dans un bécher contenant 100 mL d'eau distillée. Après quelques minutes d'agitation, des petits grains restent en suspension. Une filtration permet d'obtenir la solution saturée en acide benzoïque de concentration  $C_a$ . On introduit un volume  $V_A=10$  mL de cette solution; on y ajoute quelques gouttes de rouge de crésol et on dose par une solution de soude de concentration  $C_B=0,01$  mol/L. Le rouge de crésol change de couleur pour un volume de soude versé égal à 20 mL. Expliquer la présence de grains en suspension dans le mélange avant la filtration.

Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

Définir l'équivalence de cette réaction et en déduire la concentration molaire  $C_A$  de la solution d'acide benzoïque.

Déterminer la valeur de la solubilité  $s$  de l'acide benzoïque

### **Exercice 33** Conductimétrie et réaction acido-basique

1. Ecrire l'équation d'autoprotolyse de l'eau et calculer la conductivité  $\sigma_0$  de l'eau pure à 25°C.
2. A 25°C la conductivité d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique de concentration  $c=0,1$  mol/L est  $\sigma = 0,324$  S/m.

Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide fluorhydrique et l'eau. Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  correspondante.

Comparer  $\sigma$  et  $\sigma_0$  et conclure.

Calculer le taux d'avancement  $\tau$ , à l'équilibre de la réaction de l'acide fluorhydrique avec l'eau.

Quel est le pH de la solution d'acide fluorhydrique ?

Calculer le  $pK_a$  du couple HF/ F<sup>-</sup>.

Données : conductivité molaire ionique (mS m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>). H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> : 35 ; HO<sup>-</sup> : 19,9 ; F<sup>-</sup> :

#### 3. Détermination d'une constante d'acidité par conductimétrie

Conductance et conductivité sont proportionnelles  $G = k \sigma$  avec  $k = 2,5 \cdot 10^{-3}$  m.  $\lambda_{H_3O^+} = 35 \cdot 10^{-3}$  S m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> ;  $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,1 \cdot 10^{-3}$  S m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> ;

Dans un bécher on verse  $V_0 = 100$  mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration apportée  $c_0 = 10^{-3}$  mol/L. La conductance vaut  $G = 11$  μS.

#### Questions :

1. La conductance de la solution est-elle changée si on modifie l'un des paramètres suivants, les autres restant identiques :  
la concentration  $C_0$  ; le volume  $V_0$  de la solution ; la température ? Justifier.
2. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide et l'eau.
3. Donner l'expression du quotient de réaction et en déduire l'expression de la constante d'équilibre en fonction de  $x_{\text{éq}}$ ,  $V_0$  et  $C_0$ .
4. Donner l'expression de la conductance  $G$  et en déduire une relation entre  $G$  et  $x_{\text{éq}}$ . Calculer  $x_{\text{éq}}$  en mol.
5. Calculer le taux d'avancement final. La transformation peut-elle être considérée comme totale ?
6. Calculez la constante d'acidité et le  $pK_a$  du couple acide acétique / ion acétate.  
Cette constante est-elle modifiée si on utilise une solution plus diluée ? Justifier.



### Exercice 34

### Ammoniac

Le pH d'une solution aqueuse  $S_0$  d'ammoniac  $NH_3$  de concentration apportée  $c_0=0,01 \text{ mol/L}$  vaut 10,6 à 25°C.

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
2. Exprimer puis calculer le quotient de réaction à l'état d'équilibre  $Q_{r,eq}$  et le taux d'avancement final  $\tau_0$ .
3. A partir du système à l'équilibre on envisage différentes situations :
  - On ajoute une pointe de spatule de chlorure d'ammonium solide.
  - On ajoute une goutte d'une solution diluée d'acide chlorhydrique (sans variation de volume)
  - On chauffe la solution (la solubilité du gaz évolue en sens inverse de la température)Préciser le sens d'évolution du système dans les trois situations.
4. On dilue 10 fois la solution  $S_0$  précédente et on mesure le pH de la solution diluée notée  $S_1$  :  $pH=10$ . Calculer le taux d'avancement final  $\tau_1$  de la réaction dans cette nouvelle solution.
  - Comparer  $\tau_0$  à  $\tau_1$  et conclure.

Données :  $10^{-0,4} = 0,4$  ;  $1/6 = 0,17$ .

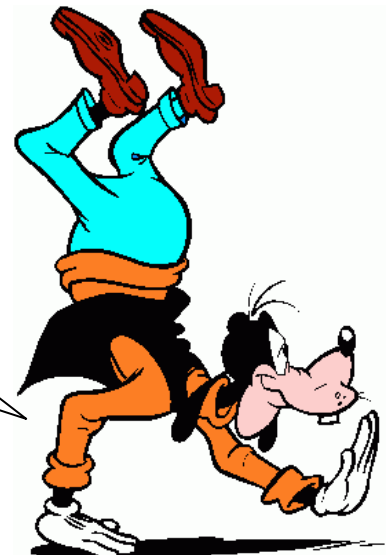
### Exercice 35

### Acide benzoïque

L'acide benzoïque  $C_6H_5COOH$  est un solide blanc à 25°C ; sa solubilité est égale à 0,02 mol/L et son  $pK_a = 4,2$ . On donne C=12, H=1, O=16 g/mol. La solubilité est la quantité maximale d'acide que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau.

1. **Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont fausses ?**
  - a- Lorsqu'on acidifie suffisamment une solution de benzoate de sodium  $C_6H_5COO^- Na^+$  il se forme un solide blanc.
  - b- L'acide éthanoïque de  $pK_a = 4,8$  est un acide plus fort que l'acide benzoïque.
  - c- Si le pH d'une solution aqueuse contenant entre autre de l'acide benzoïque est égal à 5, l'espèce majoritaire est l'acide benzoïque.a) seule ; b) seule ; c) seule ; a) et b) ; a) et c) ; b) et c) ; toutes ; aucune
2. Calculer la masse d'acide benzoïque que l'on peut dissoudre dans 100 mL d'eau pure.  
2,44 g ; 24,2 mg ; 244 mg ; 2,44 mg ; 24,4 g ; 0,244 mg ; 0 g ; 244 g
3. On ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L à 75 mL d'une solution saturée d'acide benzoïque additionnée de quelques gouttes de phénolphtaléine. Pour quel volume (mL) de la base versé le virage de l'indicateur se produit-il ?  
1 ; 10 ; 15 ; 5 ; 20 ; 25 ; 8 ; 12
4. On mélange maintenant 10 mL d'acide benzoïque à 0,001 mol/L et 5 mL d'une solution d'éthylamine  $C_2H_5NH_2$  à 0,001 mol/L. On donne  $pK_a(C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2) = 10,4$ . Calculer la constante d'équilibre de la réaction acido-basique.  
 $3,16 \cdot 10^7$  ;  $3,16 \cdot 10^{-7}$  ;  $3,16 \cdot 10^{-6}$  ;  $5,01 \cdot 10^{-4}$  ;  $3,16 \cdot 10^6$  ;  $3,16 \cdot 10^{-7}$  ;  $1,58 \cdot 10^{-4}$  ; 2000 ;  $5 \cdot 10^{10}$ .
5. Sachant que la réaction entre l'acide benzoïque et l'éthylamine est totale calculer la concentration du benzoate d'éthylamonium (mmo / L)  
0,55 ; 1 ; 0,15 ; 3,3 ; 0,2 ; 0,33 ; 0,23 ; 0,66.

Pom Pom  
Dom.... Facile !



### Exercice 36 Acide base

On dispose des couples acide/base: acide éthanóique / ion éthanóate  $pK_a = 4,8$  ; acide méthanoíque / ion méthanoate  $pK_a = 3,8$ . On donne  $pK_e = 14$ . A partir de solutions de même concentrations  $C=0,1 \text{ mol/L}$  on prépare les solutions  $S_1, S_2, S_3, S_4$  :

	ac méthanoíque	méthanoate de sodium	ac éthanóique	éthanóate de sodium	pH
$S_1$	10 mL	20 mL			4
$S_2$			25 mL	5 mL	4,1
$S_3$	1 mL	10 mL			4,8
$S_4$			10 mL	1 mL	3,8

On mélange ensuite les solutions  $S_1$  et  $S_2$  conduisant à une solution M et les solutions  $S_3$  et  $S_4$  conduisant à une solution M'.

1. Montrer à partir du calcul du taux d'avancement, que pour la solution  $S_1$ , tout se passe comme si les entités acido-basiques introduites en solution n'avaient pas réagi avec l'eau. *Un calcul analogue montre que l'eau ne réagit pas avec les entités acido-basiques apportées par les solutions  $S_2, S_3, S_4$ .*
2. Ecrire l'équation de la réaction acido-basique modélisant la transformation susceptible de se produire dans le mélange M et le mélange M'.
3. Exprimer la constante d'équilibre et calculer sa valeur.
4. Déterminer dans quel sens se produit la transformation dans le mélange M et dans le mélange M'.

### Exercice 37

Le calcaire et le tartre contiennent essentiellement du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ . Ce composé est peu soluble dans l'eau pure. Cette dissolution se fait selon l'équation :  $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ .

Dans une eau calcaire chargée en dioxyde de carbone, il se passe une réaction dont la constante d'équilibre vaut  $K = 10^{3,9}$  ; l'équation de cette réaction est :  $\text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCO}_3^-$  (1)

1. On donne les couples acide/base suivants avec leur constante d'acidité :  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  ;  $K_{a1} = 10^{-10,3}$  ;  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$  ;  $K_{a2} = 10^{-6,4}$ . Montrer comment on peut retrouver la constante K à partir des constantes d'acidité.
2. Des facteurs physiques et physico-chimiques influent sur l'évolution de la réaction (1). On demande comment évolue le système  $\{\text{CO}_3^{2-} ; \text{HCO}_3^-\}$  :
  - si l'eau subit un apport de sources volcaniques riches en  $\text{CO}_2$  dissout.
  - si la température de l'eau s'élève.
  - si les plantes prélèvent  $\text{CO}_2$  par synthèse chlorophyllienne

### Exercice 38 Réactions acido-basiques

#### I- Identifier un indicateur coloré

On dispose d'un flacon d'indicateur coloré avec la seule indication  $C_0 = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ . La mesure du pH donne 4,18. On en déduit  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ . Le couple acide base présent dans l'indicateur coloré est noté  $\text{Hind} / \text{Ind}^-$ . La solution de l'indicateur coloré a été préparée à partir de la forme acide  $\text{Hind}$ . L'équation de  $\text{Hind}$  avec l'eau s'écrit :  $\text{Hind} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ind}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  (1)

1. Soit un volume  $V = 100 \text{ mL}$  de la solution de l'indicateur coloré, déterminer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide  $\text{Hind}$  avec l'eau. Cet acide est-il totalement dissocié dans l'eau ? Justifier.
2. Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  de la réaction (1).
3. Si  $K_a = 1,9 \cdot 10^{-5}$ , calculer le  $pK_a$  du couple  $\text{Hind} / \text{Ind}^-$  et identifier l'indicateur d'après les données suivantes :

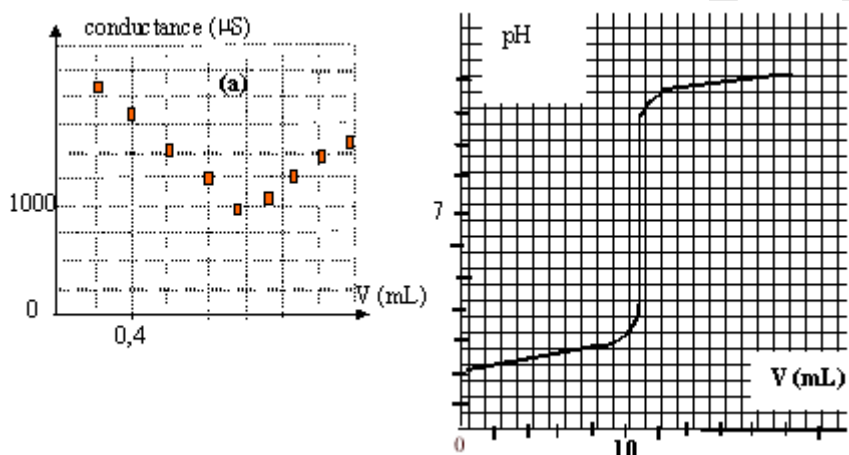
indicateur	couleur acide	zone de virage	couleur basique	pKa
hélianthine	jaune orangé	3,1 - 4,4	rouge	3,7
vert de bromocrésol	jaune	3,8 - 5,4	bleu	4,7
bleu de bromothymol	jaune	6 - 7,6	bleu	7
phénolphtaléine	incolore	8,2 - 10	fuschsia	9,4

## II- Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique concentré

Sur l'étiquette du flacon on lit 33% minimum en masse d'acide chlorhydrique. On veut connaître la concentration molaire  $c_0$  de cette solution notée  $S_0$ .

- On dilue 100 fois  $S_0$  et on obtient une solution  $S_1$  de concentration  $C_1$ .

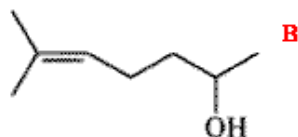
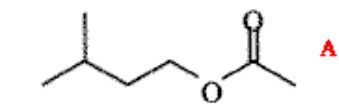
- On prélève  $V_1=100$  mL de  $S_1$  que l'on dose par conductimétrie à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B=0,1$  mol/L. On donne le graphe (a) représentant la conductance de la solution en fonction du volume  $V$  de la solution titrante versée



1. Ecrire la réaction du dosage.
2. Déterminer (graphe (a)) le volume équivalent  $V_E$ .
3. Donner la relation entre  $C_1$ ,  $C_B$ ,  $V_E$  et  $V_1$  à l'équivalence. Calculer  $C_1$ .
4. En déduire  $C_0$  et calculer la masse  $m_0$  d'acide chlorhydrique HCl dissoute dans un litre de  $S_0$ .  $Cl=35$  ;  $H=1$  g/mol. Quelle est la masse  $m$  d'un litre de solution ?
5. Calculer le pourcentage massique de la solution  $S_0$ . L'indication de l'étiquette est-elle correcte ?
6. Sur le graphe donnant le dosage suivi par pH-métrie, indiquer la zone de virage de l'indicateur coloré identifié ci-dessus. Décrire le changement de couleur observé lors du dosage.
7. Dans la liste des indicateurs colorés y a t il un indicateur coloré mieux adapté pour repérer l'équivalence du dosage ?

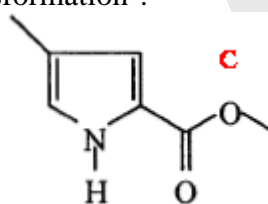
### Exercice 39 acide formique, conductimétrie

Le transfert d'informations par signaux chimiques entre individus s'effectue à l'aide de phéromones. Par exemple :



Dans une écriture topologique, on ne représente pas les atomes de carbone ni les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone.

- Entourer et nommer les groupes caractéristiques présents dans les molécules A et B.
- A appelée éthanoate de 3-méthylbutyle, peut être synthétisée à partir de l'acide éthanoïque et d'un alcool D.
  - Donner le nom et la formule semi développée de D.
  - Ecrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique de synthèse de A à partir d'acide éthanoïque et de l'alcool D. Comment appelle-t-on cette réaction ? Préciser ses caractéristiques.
  - La même transformation est réalisée en présence d'acide sulfurique. Les affirmations suivantes qui décrivent le rôle de l'acide sulfurique sont-elles vraies ou fausses ?
    - \* affirmation 1 : l'acide sulfurique modifie l'état d'équilibre du système.
    - \* affirmation 2 : l'acide sulfurique permet d'accroître le taux d'avancement final.
    - \* affirmation 3 : l'acide sulfurique augmente la vitesse de la réaction sans apparaître dans l'équation de la réaction.
- La synthèse de A peut être réalisée en remplaçant l'acide éthanoïque par l'anhydride éthanoïque. Quels seront les effets de ce changement de réactif sur la transformation ?



- On réalise l'hydrolyse basique de C, notée  $R-COOCH_3$ .  
Ecrire l'équation de la réaction associée à cette transformation. Préciser ses caractéristiques.
- Les phéromones peuvent être utilisées pour piéger les insectes. Il suffit de  $10^{-15}$  g/L de solution de la molécule B pour attirer les insectes.
  - Calculer la concentration molaire de cette solution. (C:12 ; H: 1 ; O : 16 ; N: 14 g/mol)
  - Citer deux avantages des phéromones utilisées comme insecticide par rapport aux insecticides classiques utilisés en agriculture

#### **Exercice 40** Détermination d'une constante d'équilibre

Quelques valeurs numériques :  $\log(2 \cdot 10^{-4}) = -3,7$  ;  $2/2,3 = 0,87$  ;  $2/2,7 = 0,74$  ;  $2/3 = 0,67$  ;  $1,25^2 = 1,56$  proche 1,6 ;  $4/2,5 = 1,6$  ;  $5/4 = 1,25$  ;  $100/1,25 = 80$ .

1. La transformation chimique étudiée : l'acide éthanoïque  $CH_3-CO_2H$ , ou acide acétique réagit de façon limitée avec l'eau selon:  $CH_3-CO_2H(aq) + H_2O(l) = CH_3-CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$

- Donner la définition d'une base de Bronsted
- Dans l'équation ci-dessus, identifier puis écrire les deux couples acide base mis en jeu.
- Exprimer la constante d'équilibre K associée à l'équation de cet équilibre chimique.

2. Etude Phmétrique : une solution d'acide éthanoïque, de concentration molaire initiale  $c_1 = 2,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L et de volume  $v_1 = 100$  mL a un pH de 3,70 à 25°C.

- Déterminer la quantité de matière initiale d'acide éthanoïque  $n_1$ .
- Compléter le tableau d'avancement en fonction de  $n_1$ ,  $x_{max}$  ou  $x_f$ . Exprimer puis calculer l'avancement maximale théorique  $x_{max}$ . Justifier

	avancement	$\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H (aq)}$	$+ \text{H}_2\text{O (l)}$	$= \text{CH}_3\text{-CO}_2^- \text{ (aq)}$	$+ \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
initial	$x=0$				
final théorique	$x=x_{\text{max}}$		en excès		
final	$x=x_f$				

- Déduire de la valeur du pH, la concentration molaire finale en ions oxonium de la solution d'acide éthanoïque. Exprimer puis calculer l'avancement final expérimental de la réaction noté  $x_f$ .
- Donner l'expression littérale du taux d'avancement  $\tau_1$  de la réaction. Vérifier en posant l'opération que  $\tau_1 = 7,4 \cdot 10^{-2}$ . La transformation étudiée est-elle totale ? Justifier.
- Exprimer puis calculer la concentration molaire finale en ion éthanoate  $\text{CH}_3\text{-CO}_2^- \text{ (aq)}$ . Exprimer la concentration finale effective de l'acide éthanoïque. Calculer sa valeur.
- Vérifier en posant l'opération que la valeur de la constante d'équilibre  $K_1$  associée à l'équation de cet équilibre est égale à  $1,6 \cdot 10^{-5}$ .

### Exercice 41 Etude conductimétrique

I. Etude conductimétrique : on mesure, à  $25^\circ\text{C}$ , la conductivité d'une solution d'acide éthanoïque de concentration  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ . Le conductimètre indique  $\sigma = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$ .

- Citer les espèces ioniques majoritaires présentes dans cette solution. Donner la relation liant leur concentration molaire.
- Donner l'expression littérale de la conductivité  $\sigma$  de la solution en fonction des concentrations molaires finales en ion oxonium et éthanoate.
- Donner l'expression littérale permettant d'obtenir les concentrations molaires finales ioniques en fonction de  $\sigma$ ,  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ,  $\lambda_{\text{CH}_3\text{-CO}_2^-}$ . Déterminer la valeur de la concentration molaire finale en ion oxonium et éthanoate en  $\text{mol m}^{-3}$  puis en  $\text{mol/L}$ .  
 $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,9 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{CH}_3\text{-CO}_2^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$  ;
- L'expérimentateur affirme que dans le cas présent, la solution d'acide éthanoïque est suffisamment concentrée pour pouvoir faire les approximations suivantes :  
Approximation 1 : la concentration molaire finale en ion éthanoate est négligeable devant la concentration molaire initiale en acide éthanoïque. Ceci se traduit par l'inégalité :  $[\text{CH}_3\text{-CO}_2^-]_f < C_2/50$ .  
Approximation 2 : la concentration molaire finale en acide acétique est quasiment égale à la concentration molaire initiale en acide acétique  $[\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}]_f$  proche de  $C_2$ .  
- L'approximation 1 est-elle justifiée ?  
- En supposant que l'approximation 2 soit vérifiée, que peut-on dire de la dissociation de l'acide ? En déduire si la transformation chimique est totale, limitée, ou très limitée ? Justifier.  
- En tenant compte de l'approximation 2, vérifier, en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre  $K_2$  associée à l'équation de cet équilibre chimique est égale à  $1,56 \cdot 10^{-5}$ .

II. Comparaison des résultats obtenus : on vient d'étudier deux solutions d'acide éthanoïque de concentrations initiales différentes.

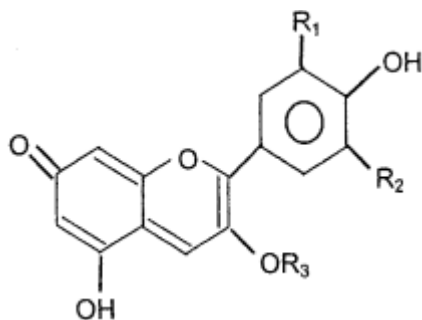
	concentration molaire initiale d'acide éthanoïque	constante d'équilibre	taux d'avancement final
étude pHmétrique	$C_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$	$\tau_1 = 7,4 \cdot 10^{-2}$
conductimétrie	$C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$	$K_2 = 1,56 \cdot 10^{-5}$	$\tau_2 = 1,25 \cdot 10^{-2}$

- La constante d'équilibre dépend-elle de la concentration initiale en acide acétique ? Justifier.
- Le taux d'avancement final d'une transformation chimique limitée dépend-il de l'état initial du système chimique ? Justifier à partir du tableau

3. Un élève propose les deux affirmations suivantes. Préciser si elles sont justes ou fausses et justifier.  
Affirmation 1 : plus l'acide est dissocié, plus le taux d'avancement final est grand.  
Affirmation 2 : plus la solution d'acide éthanoïque est diluée, moins l'acide est dissocié.

#### Exercice 41 A quoi est due la couleur des fleurs d'hortensias ?

Certaines fleurs, comme celles des hortensias, possèdent des couleurs variées dues à des pigments naturels. Les couleurs rouge, mauve, violette et bleue viennent de la présence d'anthocyanines dans les pétales. La couleur violette est due à la molécule suivante que l'on notera HA dans la suite de l'exercice.



- Introduction : HA peut appartenir à deux couples  $H_2A^+ / HA$  de  $pK_{a1} = 4,3$  et  $HA / A^-$  de  $pK_{a2} = 7$ . L'espèce  $H_2A^+$  est rouge, l'espèce HA est violette et l'espèce  $A^-$  est bleue. On rappelle que  $pK_e = 14$ .  
 - Donner la définition d'un acide selon Brönsted.  
 - Préciser dans chacun des 2 couples la forme acide et la forme basique.
- Comportement de HA en tant qu'acide :  
 - Écrire l'équation de la réaction de HA en tant qu'acide avec l'eau.  
 - Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction. Comment appelle-t-on cette constante? Donner sa valeur.  
*Le pH d'une solution contenant HA est de 10.*  
 - À partir de l'expression de K, évaluer littéralement, puis calculer le rapport  $[A^-]_{\text{éq}}/[HA]_{\text{éq}}$ .  
 - En déduire l'espèce prédominante. Conclure sur la couleur de la solution.
- Comportement de HA en tant que base :  
 - Écrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau.  
 - Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K'$  de cette réaction. Quelle est la relation entre  $K_{a1}$  et  $K'$  ?
- Conclusion : couleur des hortensias  
 - Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces  $H_2A^+$ , HA et  $A^-$  suivant les valeurs du pH.  
 - Pourquoi les fleurs d'hortensias peuvent-elles changer de couleur suivant la nature du sol ?

#### Exercice 42 Titrage et indicateurs colorés

La première utilisation d'un indicateur coloré pour les titrages acido-basiques remonte à 1767 par W. Lewis. Il employait un extrait de tournesol (...). On utilisait à l'époque des extraits de plantes qui changent de couleur avec l'acidité du milieu (...). On peut en citer quelques-uns parmi les plus connus et les meilleurs : l'artichaut (...), la betterave rouge (...), le chou rouge, de loin l'extrait le plus intéressant car sa couleur change nettement suivant la valeur du pH :

pH	0 - 3	4 - 6	7 - 8	9 - 12	13 - 14
couleur	rouge	violet	bleu	vert	jaune

(D'après « Chimie des couleurs et des odeurs. »)

- Des indicateurs colorés en cuisine.



Le chou rouge est un légume riche en fibres et en vitamines, qui se consomme aussi bien en salade que cuit. Mais la cuisson du chou rouge peut réserver des surprises : chou rouge et eau de cuisson deviennent rapidement bleus. Pour rendre au chou sa couleur violette, on peut ajouter un filet de citron ou du vinaigre. Après avoir égoutté le chou, une autre modification de couleur peut surprendre le cuisinier : versée dans un évier contenant un détergent, l'eau de cuisson devient verte.

En utilisant les textes ci-dessus :

1. Donner la propriété essentielle d'un indicateur coloré acido basique.
2. Préciser le caractère acide ou basique du vinaigre et du détergent.

## 2. Des indicateurs colorés pour les titrages.

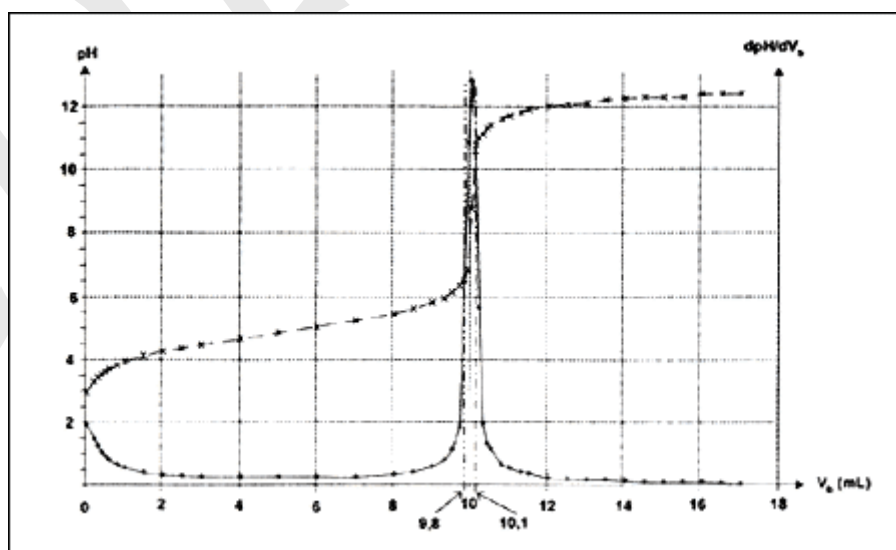
De nos jours, les indicateurs colorés sont toujours largement utilisés pour les titrages. La pH-métrie est une autre technique de titrage acido-basique qui permet en outre de choisir convenablement un indicateur coloré acido-basique pour ces mêmes titrages. Dans la suite de l'exercice, on s'intéresse au titrage de l'acide éthanoïque de formule  $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$  (noté par la suite HA) contenu dans un vinaigre commercial incolore. La base conjuguée de cet acide sera notée  $\text{A}^-$ .

1. *Dilution du vinaigre* : le vinaigre commercial étant trop concentré pour être titré par la solution d'hydroxyde de sodium disponible au laboratoire, on le dilue dix fois. On dispose pour cela de la verrerie suivante :

éprouvette	5 mL	10 mL	25 mL	50 mL	100 mL
pipettes jaugées	1,0 mL	5,0 mL	10,0 mL	20,0 mL	
fioles jaugées	150,0 mL	200,0 mL	250,0 mL	500,0 mL	

Choisir dans cette liste la verrerie la plus appropriée pour effectuer la dilution. Justifier.

2. *Réaction de titrage* : on titre un volume  $V_A = 10,0 \text{ mL}$  de la solution diluée de vinaigre par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration molaire en soluté apporté  $C_B = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ . On ajoute un volume  $V_{\text{eau}} = 60 \text{ mL}$  afin d'immerger les électrodes du pH-mètre après agitation. Le suivi pH-métrique de la transformation permet de construire la courbe fournie ci-dessous :



Cette partie a pour but de vérifier que la transformation associée à la réaction de titrage est totale. Pour cela, on déterminera son taux d'avancement final pour un volume  $V_B = 6,0 \text{ mL}$  de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé.

Donnée : produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$   $K_e = 10^{-14}$ .

- Écrire l'équation associée à la réaction de titrage.



- Pour  $V_B = 6,0$  mL, déterminer le réactif limitant.
- Pour  $V_B = 6,0$  mL, déterminer l'avancement maximal  $x_{\max}$ . On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.
- Après avoir relevé la valeur du pH du mélange obtenu, déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde restante après la transformation dans le volume total de mélange réactionnel.
- Déterminer le taux d'avancement final et conclure.

3. *Détermination par titrage de la concentration molaire en acide éthanoïque apporté du vinaigre :*

- Déterminer graphiquement le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. Préciser la démarche utilisée.
- Déterminer la valeur de la concentration molaire en acide éthanoïque apporté  $C_A$  dans le vinaigre dilué et en déduire la valeur de la concentration molaire en acide éthanoïque apporté  $C_0$  du vinaigre commercial.

4. *Retour historique... :*

On souhaite réaliser un titrage colorimétrique de l'acide éthanoïque contenu dans le vinaigre dilué avec un des deux extraits naturels (artichaut et betterave rouge) utilisés au XVIII<sup>e</sup> siècle. Pour chaque indicateur coloré, on considère que les teintes sont dues à la prédominance d'une espèce chimique, notée AH pour sa forme acide et  $A^-$  pour sa forme basique. Le  $pK_A$  des couples sera noté  $pK_i$ . On donne les valeurs des  $pK_i$  à 25°C : artichaut :  $(pK_i)_1 = 7,5$  ; betterave rouge :  $(pK_i)_2 = 11,5$

	artichaut	betterave
$pK_i$	7,5	11,5
teinte pour $HA_{\text{ind}}$ dominant	incolore	rouge
teinte pour $A^-_{\text{ind}}$ dominant	jaune	jaune

- En utilisant l'expression de la constante d'acidité  $K_i$ , montrer que la relation suivante est vérifiée :

$$[A^-_{\text{ind}}]_{\text{éq}}/[HA_{\text{ind}}]_{\text{éq}} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_i}$$

5. On s'interroge sur les couleurs que prendrait le mélange réactionnel lors du titrage colorimétrique de l'acide éthanoïque en présence d'une petite quantité de l'un ou l'autre de ces extraits naturels.

La courbe pH-métrique montre que, pour  $V_B = 9,8$  mL, le pH de la solution est voisin de 6,5 et que pour  $V_B = 10,1$  mL, il est voisin de 10,5. Pour chaque extrait naturel et pour chacun de ces deux volumes  $V_B$ , déterminer la valeur du rapport  $[A^-_{\text{ind}}]_{\text{éq}}/[HA_{\text{ind}}]_{\text{éq}}$  puis compléter la ligne correspondante du tableau.

	artichaut		betterave	
	$V_B = 9,8$ mL	$V_B = 10,1$ mL	$V_B = 9,8$ mL	$V_B = 10,1$ mL
$pK_i$				
$[A^-_{\text{ind}}]_{\text{éq}}/[HA_{\text{ind}}]_{\text{éq}}$				
couleur				

En déduire les couleurs observées dans chaque cas. Compléter la ligne correspondante du tableau.

Conclure sur l'indicateur coloré le plus adapté pour ce titrage.

Pourquoi faut-il choisir un vinaigre incolore pour ce type de titrage ?



### Exercice 43

### L'aspirine

L'aspirine reste le médicament le plus consommé au monde. Elle peut se présenter sous de multiples formes (comprimés simples ou effervescents, poudre soluble...), chacune renfermant de l'acide acétylsalicylique, principe actif. Par la suite, cet acide est noté AH et l'ion acétylsalicylate  $A^-$ .

L'exercice qui suit a pour but d'étudier le comportement de la molécule AH en solution aqueuse. La réaction entre la molécule AH et l'eau modélise la transformation étudiée.

Les parties 1 et 2. ont en commun le calcul de l'avancement final de cette réaction par deux techniques différentes dont la précision sera discutée dans la partie 3.

Données : Conductivités molaires ioniques à 25 °C

Espèces chimiques	$H_3O^+$	$HO^-$	$A^-$
$\lambda$ en $mS.m^2.mol^{-1}$	35	19,9	3,6

$PK_a$  à 25 °C  $AH/A^-$  : 3,5

Masse molaire moléculaire de l'acide acétylsalicylique AH :  $M = 180 g.mol^{-1}$ .

Par dissolution d'une masse précise d'acide acétylsalicylique pur, on prépare un volume  $V_S = 500,0 mL$  d'une solution aqueuse d'acide acétylsalicylique, notée  $S_1$  de concentration molaire en soluté apporté  $C_S = 5,55 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$ .

- Etude de la transformation chimique par une mesure de pH : A 25 °C, la mesure du pH de la solution S à l'équilibre donne 2,9.
  - Déterminer à l'équilibre, la concentration  $[H_3O^+]_{\text{éq}}$  en ions oxonium dans la solution S préparée.
  - L'acide acétylsalicylique AH réagit avec l'eau. Ecrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique.
  - Déterminer l'avancement final  $x_f$  de la réaction (on pourra s'aider d'un tableau descriptif de révolution du système).
  - Déterminer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  de la réaction.
  - Déterminer le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction. La transformation étudiée est-elle totale ?
- Détermination de la constante d'équilibre de la réaction par conductimétrie.

A 25 °C, on mesure la conductivité  $\lambda$  de la solution S à l'aide d'un conductimètre. On obtient  $\lambda = 44 mS.m^{-1}$ . Dans les conditions de l'expérience, on peut négliger la contribution des ions  $HO^-$  à la conductivité de la solution.

  - Exprimer l'avancement final  $x_f$  de la réaction entre l'acide AH et l'eau en fonction de  $\lambda$ , des conductivités molaires ioniques utiles et du volume  $V_S$  (on pourra s'aider du tableau descriptif de l'évolution du système).
  - En déduire la valeur de  $x_f$ .
  - Calculer les concentrations molaires à l'équilibre des espèces AH,  $A^-$  et  $H_3O^+$ .
  - Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre l'acide AH et l'eau, puis la calculer.
- Précision des deux techniques utilisées : pH-métrie et conductimétrie. Le pH-mètre utilisé donne une valeur de pH précise à 0,1 unité de pH près, et le conductimètre donne une valeur de conductivité précise à  $1 mS.m^{-1}$  près. La valeur du pH est donc comprise entre 2,8 et 3,0 et celle de la conductivité entre  $43 mS.m^{-1}$  et  $45 mS.m^{-1}$ . Le tableau ci-dessous indique les valeurs de l'avancement final de la réaction calculées pour ces différentes valeurs de pH et de conductivité :

	pH = 2,8	pH = 3,0	$\lambda = 43 mS.m^{-1}$	$\lambda = 45 mS.m^{-1}$
$x_f$ (en mol)	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$

Conclure brièvement sur la précision des deux techniques, sans procéder à un calcul d'erreur relative.

## Exercice 44 Étude d'un produit ménager

L'ammoniac,  $\text{NH}_3$  est un gaz qui, dissout dans l'eau, donne une solution basique d'ammoniaque. Des solutions d'ammoniaque sont vendues dans le commerce. Ces solutions après dilution, sont utilisées comme produit nettoyant et détachant. On se propose d'étudier quelques propriétés de l'ammoniac dissout puis de déterminer sa concentration dans un de ces produits.

Données : masse molaire de l'ammoniac :  $17\text{g/mol}$  ; couple acide base  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  :  $K_{a1} = 6,3 \cdot 10^{-10}$ .

### I. $\text{NH}_3$ (aq)

1. *L'ammoniac est une base en solution aqueuse.* --  
Donner la définition d'une base selon Brönsted.  
Ecrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau.  
Exprimer puis calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
2. On dissout dans un volume d'eau  $V=250\text{ mL}$  une quantité de matière  $n$  d'ammoniac égale à  $2,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$ . Le pH de la solution S obtenue vaut 10,6. Calculer la concentration C en soluté apporté.
  - Calculer la concentration en ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution.
  - En déduire la concentration en ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  dans la solution.
  - Montrer que le taux d'avancement final  $\tau$  peut s'écrire  $\tau = [\text{HO}^-]_f / c$  puis le calculer.
  - Que peut-on dire de la transformation ?

### II. Détermination de la concentration en ammoniac de la solution commerciale :

1. *Dilution de la solution commerciale.* Afin de déterminer la concentration  $C_0$  de la solution commerciale, on propose de réaliser un titrage acido-basique de la solution commerciale. Celle-ci étant très concentrée, on fabrique par dilution, une solution  $S_1$  de concentration  $C_1$  mille fois plus petite. Parmi les lots de verrerie proposés, choisir en justifiant, celui que l'on doit utiliser pour réaliser au mieux cette dilution.

lot 1	lot 2	lot 3	lot 4
pipette jaugée 1 mL	pipette graduée 10 mL	pipette jaugée 1 mL	pipette jaugée 10 mL
bécher 100 mL	fiolle jaugée 1 L	fiolle jaugée 1 L	fiolle jaugée 1 L
bécher 50 mL	bécher 50 mL	bécher 50 mL	bécher 50 mL

2. *Titration acido-basique.* On réalise un titrage pH-métrique de  $V_1 = 20,0\text{ mL}$  de solution  $S_1$  par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ ; \text{Cl}^-$ ) de concentration  $C_A = 1,50 \cdot 10^{-2}\text{ mol/L}$ .  
L'équation support du titrage est :  $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$ .  
Pour obtenir l'équivalence il faut verser un volume  $V_E = 14,3\text{ mL}$  d'acide chlorhydrique. On note que le pH à l'équivalence vaut 5,7.
  - Définir l'équivalence d'un titrage.
  - Etablir la relation à l'équivalence entre  $C_1$ ,  $V_1$ ,  $C_A$  et  $V_E$ .
  - En déduire  $C_1$  puis  $C_0$ .
  - Parmi les indicateurs colorés suivants, choisir en justifiant, celui qui pourrait être utilisé pour réaliser ce titrage de façon colorimétrique.

indicateur coloré	couleur forme acide	zone de virage	couleur forme basique
hélianthine	rouge	3,1 - 4,4	jaune
rouge de chlorophénol	jaune	5,2 - 6,8	rouge
bleu de bromothymol	jaune	6,0 - 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 - 10	rose

## Exercice 45 L'apparition d'une crampe

pH du sang et maintien de sa valeur : Le sang peut être assimilé à une solution aqueuse ionique dont le pH (valeur voisine de 7,4) est quasiment constant et ne peut subir que de faibles fluctuations. Le maintien de la valeur du pH se fait par deux processus :

- Le premier met en oeuvre le couple acide base  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$  ( $\text{pK}_{a1} = 6,1$  à  $37^\circ\text{C}$ ) grâce à l'équilibre :  $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$  (1)

- Le second processus est la respiration.

1. Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_{a1}$  relatif au couple régulateur (réaction 1), En déduire la relation entre pH et  $\text{pK}_{a1}$ .

- Calculer le rapport  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$  dans le sang artériel normal.

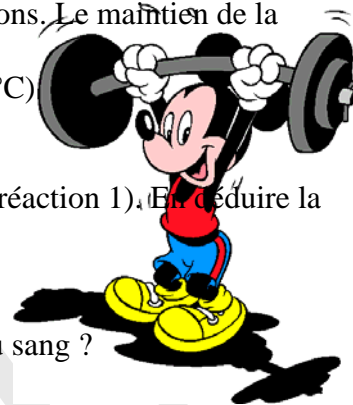
- Lors d'un effort physique la concentration en dioxyde de carbone dissout dans le sang, au voisinage du muscle, augmente. Comment devrait varier le pH du sang ?

2. Pour éviter cette variation du pH du sang, l'hémoglobine contenue dans le sang et la respiration interviennent pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone. Le transport des gaz dissout dans le sang peut être modélisé par l'équilibre :  $\text{HbO}_2 + \text{CO}_2 = \text{HbCO}_2 + \text{O}_2$  (2) où Hb représente l'hémoglobine.

- Au voisinage des poumons la quantité de  $\text{O}_2$  dissout augmente. Dans quel sens est déplacé l'équilibre (2) ?

- Au voisinage des muscles la quantité de  $\text{CO}_2$  dissout augmente. Dans quel sens est déplacé l'équilibre (2) ?

- Expliquer comment la respiration permet de maintenir constante la valeur du pH sanguin ?



## Exercice 46 L'acide lactique : $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH} / \text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-$

1. Entourer et nommer dans la formule de l'acide lactique les différents groupes fonctionnels de la molécule.

2. Donner la définition d'un acide.

3. Ecrire la réaction de l'acide lactique avec l'eau.

4. Dans la cellule musculaire, l'acide lactique est formé à partir de l'acide pyruvique  $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ . La transformation est une oxydoréduction faisant intervenir le couple acide pyruvique / acide lactique. Ecrire la demi équation électronique associée au couple. S'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction de l'acide pyruvique ?

Variation locale du pH du sang en l'absence de processus de maintien : Lorsque l'acide lactique produit dans la cellule musculaire est en partie transféré dans le sang, il réagit avec les ions hydrogénocarbonate selon :  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH} + \text{HCO}_3^- = \text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^- + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  (3)

A  $37^\circ$  pour le sang avant l'effort :  $[\text{HCO}_3^-]_i = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  ;  $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_i = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $\text{pK}_{a2}$  (acide lactique / ion lactate) = 3,6.

On considère un volume  $V = 100 \text{ mL}$  de sang après l'effort dans lequel apparaît  $n_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'acide lactique.

1. Calculer la constante d'équilibre de la réaction (3)

2. En supposant la transformation totale, établir un tableau d'avancement.

3. Calculer alors  $[\text{HCO}_3^-]_f$ ,  $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f$  et le pH du sang après l'effort.

## Exercice 47 Étude d'un produit d'entretien

Sur l'étiquette d'une solution commerciale d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) on lit : % massique en ammoniac = 20 %.

On prépare 100 mL d'une solution diluée, noté S au  $20^{\text{ème}}$  de la solution commerciale, notée  $S_0$ .

Données : H : 1,00 ; N : 14,0 g/mol ;  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-10}$  ;  $\text{pK}_a = 9,2$  ;

1. La mesure du pH à  $25^\circ\text{C}$  de la solution diluée donne  $\text{pH} = 11,2$ . Indiquer en justifiant la nature de cette solution.

- Préciser le nom et la formule de son espèce conjuguée.

- Ecrire le couple acide base auquel appartient l'ammoniac.
  - Donner le diagramme de prédominance, en fonction du pH, des espèces chimiques de ce couple et en déduire l'espèce prédominante dans la solution S d'ammoniac.
2. Pour vérifier les indications de l'étiquette on titre un volume  $V = 10,0$  mL de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 5,00 \cdot 10^{-1}$  mol/L en présence de quelques gouttes de BBT. Le changement de teinte de la solution a lieu pour un volume  $V_{A \text{ éq}} = 10,8$  de solution titrante.
- Ecrire l'équation de la réaction support du dosage en précisant les caractéristiques de cette transformation chimique.
  - Etablir l'expression de la constante d'équilibre K en fonction de la constante d'acidité  $K_a$ . Calculer sa valeur et conclure.
  - Déterminer la concentration molaire C de la solution S ; en déduire la concentration  $C_0$  de la solution commerciale.
  - La mesure de la masse volumique de la solution commerciale donne  $\mu = 920$  g/L. Déterminer l'expression du pourcentage massique de la solution commerciale en fonction de  $C_0$ , M et  $\mu$ . Calculer sa valeur et conclure.
3. Lors de ce titrage, la mesure du pH de la solution lorsqu'on a versé un volume  $V_A = 6,0$  mL d'acide chlorhydrique donne  $\text{pH} = 9,0$ .
- Déterminer les quantités de matière  $n_1$  d'ammoniac et  $n_2$  d'acide chlorhydrique introduites.
  - Déterminer l'avancement final, l'avancement maximal à l'aide d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique.
  - Montrer en calculant le taux d'avancement final  $\tau$  que la transformation est quasi-totale

#### **Exercice 48** Transformations associées à des réactions acido-basiques

I. On prépare une solution en mettant une masse  $m = 0,32$  g de chlorure d'ammonium dans un volume  $V = 100$  mL d'eau sans variation de volume. Le pH de la solution obtenue est  $\text{pH} = 5,2$ .

1. Donner l'équation de dissolution du chlorure d'ammonium.
2. Montrer que l'ion ammonium est un acide faible.
3. Donner l'équation de la réaction entre l'ion ammonium et l'eau.
4. Définir la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction et calculer sa valeur.
5. En déduire l'espèce prédominante dans la solution (on ne tiendra pas compte des ions chlorure).

II. On ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à la solution précédente.

1. En justifiant votre réponse à l'aide des  $\text{p}K_A$  des couples mis en jeu, indiquer quelle réaction a lieu principalement lors du mélange de ces deux solutions.
2. Déterminer la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction. Que peut-on en conclure?
3. Déterminer le volume  $V_b$  de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,20$  mol.L<sup>-1</sup> qu'il faut ajouter à la solution initiale de chlorure d'ammonium pour obtenir une solution de  $\text{pH} = 9,2$ .

**Données:** Pour le couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$ :  $\text{p}K_{A1} = 14$

Pour le couple  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ :  $\text{p}K_{A2} = 0$

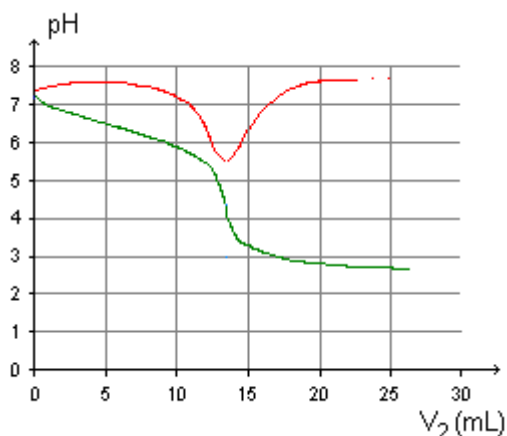
Pour le couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ :  $\text{p}K_{A3} = 9,2$

Les ions chlorure et les ions sodium sont indifférents vis-à-vis de l'eau

#### **Exercice 49** L'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. L'ion hypochlorite est le constituant actif de l'eau de Javel (décolorant, désinfectant). Cet ion est la base conjuguée de l'acide hypochloreux (HClO). Cet acide est instable et faible et se forme lorsqu'on ajoute un acide à l'eau de Javel.

1. Donner le couple auquel appartient l'agent actif de l'eau de Javel.
2. On considère qu'une espèce A est ultra-majoritaire par rapport à une espèce B si:  $[A]/[B] > 100$ . A partir de quelle valeur du pH peut-on considérer que l'agent actif de l'eau de Javel est ultra-majoritaire?
3. Le pH de l'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'eau de Javel est  $\text{pH}=7,5$ . Déterminer le rapport  $[\text{ClO}^-]/[\text{HClO}]$  dans un tel milieu.
4. On constate que le gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) de l'air favorise la formation de l'acide hypochloreux. Donner les réactifs qui interviennent dans cette réaction. Ecrire l'équation de cette réaction et déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée. La valeur trouvée justifie-t-elle l'affirmation précédente? Pourquoi?
5. On ajoute de l'acide chlorhydrique à de l'eau de Javel de telle façon que son pH soit  $\text{pH}=2,0$ . On peut alors envisager une réaction dont l'équation est  $\text{HClO} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$   
Quelle est l'espèce ultra-majoritaire dans l'eau de Javel à  $\text{pH}=2$ ?



6. Expliquer pourquoi il est dangereux de mélanger un produit ménager contenant un acide à de l'eau de Javel.

**Données:** Couple:  $\text{HClO} / \text{ClO}^-$   $\text{pK}_{A1} = 7,3$   
Couple  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$   $\text{pK}_{A2} = 6,4$

### Exercice 50 L'étiquette d'une bouteille d'eau minérale courante.

L'étiquette collée sur une bouteille d'eau minérale courante indique: Minéralisation caractéristique en mg/L:  
Hydrogencarbonate = 403 ;  $\text{pH}=7,0$ .

**Données:** Couple  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$   $\text{pK}_{A1} = 6,4$   
Couple  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$   $\text{pK}_{A2} = 10,3$   
zone de virage du vert de bromocrésol: 3,8 - 5,4  
zone de virage du violet de bromocrésol: 5,2 - 6,8  
zone de virage du bleu de bromothymol: 6,0 - 7,6

1. Donner le diagramme de prédominance des espèces mises en jeu dans les deux couples auxquels appartient l'ion hydrogencarbonate.
2. Quelle est l'espèce prédominante dans l'eau minérale étudiée?
3. Un volume  $V_1=20,0\text{mL}$  de cette eau est titrée par une solution de chlorure d'hydrogène de concentration  $C_2=1,0 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On note  $V_2$  le volume d'acide ajouté. Les courbes donnant  $\text{pH}=f(V_2)$  et  $d\text{pH}/dV_2=f(V_2)$  sont données ci-contre.  
Ecrire l'équation de la réaction de dosage des ions hydrogencarbonate.
4. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence E.
5. Parmi les indicateurs colorés proposés, quel est le mieux adapté? Le titrage sera-t-il alors précis?
6. Déterminer la concentration des ions hydrogencarbonate dans cette eau. Correspond-elle à celle donnée sur l'étiquette?



## Exercice 51

### Le lactose du lait

Le lactose du lait (sucre du lait) se dégrade sous l'action de bactéries en acide lactique ( $\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$ ). Dans la suite de l'exercice, l'acide lactique sera noté AH et sa base conjuguée  $\text{A}^-$ . La teneur d'un lait en acide lactique est donc un indicateur de fraîcheur de ce lait. On admet qu'un lait est consommable si cette teneur en acide lactique reste inférieure à  $1,8\text{g.L}^{-1}$ .

On dose un volume  $V=20,0\text{mL}$  de lait par une solution de soude de concentration  $C_b=0,10\text{mol.L}^{-1}$ . Le volume de soude versé à l'équivalence est  $V_{\text{éq}}=8,5\text{mL}$ .

1. Donner la formule de la base conjuguée de l'acide lactique.
2. Déterminer la concentration de l'acide lactique dans ce lait.
3. Ce lait est-il consommable?
4. On donne les zones de virage de deux indicateurs colorés : **Hélianthine: 3,1-4,4; phénolphtaléine: 8,2-10,0**. Quel est l'indicateur le mieux adapté pour ce dosage? Justifier la réponse.
5. La solution dans le bécher n'est pas incolore. Quelle précaution d'ordre expérimentale, faut-il prendre lors de ce dosage colorimétrique?

## Exercice 52

Sur l'étiquette d'une boîte de médicament on lit:  $m=200\text{mg}$  d'ibuprofène par gélule (l'ibuprofène est un acide qui sera noté AH dans la suite). On désire vérifier cette indication par un dosage acido-basique.

On élimine l'excipient et on ajoute à l'ibuprofène un volume  $V_B=200,0\text{mL}$  de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B=9,00 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ . La solution de soude est en excès par rapport à l'acide. La solution limpide S obtenue a un volume  $V=200,0\text{mL}$ .

1. Dresser le tableau d'avancement de la transformation, supposée totale, qui a lieu entre l'ibuprofène et les ions hydroxyde lors de ce mélange. On notera  $n(\text{AH})_0$  la quantité de matière initiale dans la gélule et  $x$  l'avancement de cette transformation.
2. On réalise le titrage colorimétrique des ions  $\text{HO}^-$  en excès dans la solution S par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration  $C_A=5,00 \cdot 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ . L'équivalence est atteinte pour un volume  $V_{\text{éq}}=16,8\text{mL}$  d'acide chlorhydrique versé. Quel indicateur coloré doit-on choisir pour repérer l'équivalence? Justifier la réponse.
3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction de titrage. On notera  $x'$  l'avancement de cette transformation.
4. Déterminer  $x'_{\text{éq}}$  à l'équivalence puis  $x_f$  pour la réaction entre l'ibuprofène et les ions hydroxyde.
5. Déterminer la valeur expérimentale  $m'$  de la masse d'ibuprofène contenu dans une gélule. Comparer ce résultat à l'indication portée sur l'étiquette.

**Données:** Masse molaire de l'ibuprofène:  $M = 206,0\text{ g.mol}^{-1}$

Rouge de bromophénol: zone de virage: 5,2 - 6,8

Bleu de bromothymol: zone de virage: 6,0 - 7,6

Phénolphtaléine: zone de virage: 8,2 - 10,0



**Bonne Année à tous**