

### Exercice N°1 :

#### Données et rappels :

- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .
- $pK_A$  des couples acide/base suivants :  
 $H_3O^+(aq) / H_2O(l) : pK_{A1} = 0$   
 $NH_4^+(aq) / NH_3(aq) : pK_{A2} = 9,2$   
 $H_2O(l) / HO^-(aq) : pK_{A3} = 14$
- Conductimétrie :  
 La conductivité  $\sigma$  d'une solution contenant des espèces ioniques  $X_i$  est fonction des concentrations molaires effectives  $[X_i]$  de ces ions dans la solution selon la loi :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i].$$

$\sigma$  s'exprime en  $S.m^{-1}$ ,  $\lambda_i$  conductivité molaire ionique en  $S.m^2.mol^{-1}$  et les concentrations  $[X_i]$  en  $mol.m^{-3}$ .

- Valeurs des conductivités molaires ioniques (en  $S.m^2.mol^{-1}$ ) :

$$\lambda(HO^-(aq)) = 199 \cdot 10^{-4} S.m^2.mol^{-1}$$

$$\lambda(NH_4^+(aq)) = 73,4 \cdot 10^{-4} S.m^2.mol^{-1}.$$

Une solution commerciale  $S_0$  d'ammoniac  $NH_3(aq)$  de concentration  $C_0 = 1,1 mol.L^{-1}$  peut être utilisée, après dilution, comme produit nettoyant (évier, lavabos, ...) ou comme produit détachant (moquette, tapis, ...).

On se propose d'étudier la solution  $S$  d'ammoniac de concentration  $C_S$  :  $S$  est 100 fois plus diluée que  $S_0$ .

#### 1.1 Préparation de la solution diluée $S$ :

Faire la liste de la verrerie nécessaire pour préparer précisément un volume  $V = 1,00 L$  de  $S$  à partir de  $S_0$ .

#### 1.2 Titrage de la solution diluée $S$ :

On se propose de vérifier la valeur de la concentration  $C_0$  de  $S_0$ .

Pour cela, la solution  $S$  est titrée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,015 mol.L^{-1}$ .

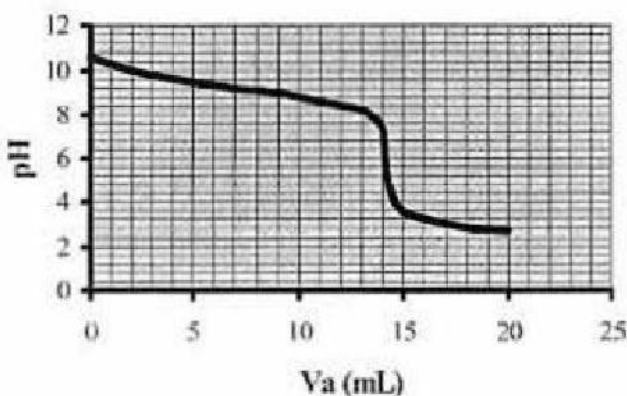
Dans un volume  $V_S = 20 mL$  de la solution  $S$ , on verse progressivement la solution d'acide chlorhydrique et on mesure après chaque ajout le pH du mélange.

On peut alors tracer la courbe d'évolution du pH en fonction du volume de solution acide ajoutée  $V_a$  à l'aide d'un logiciel approprié. On trace aussi la courbe

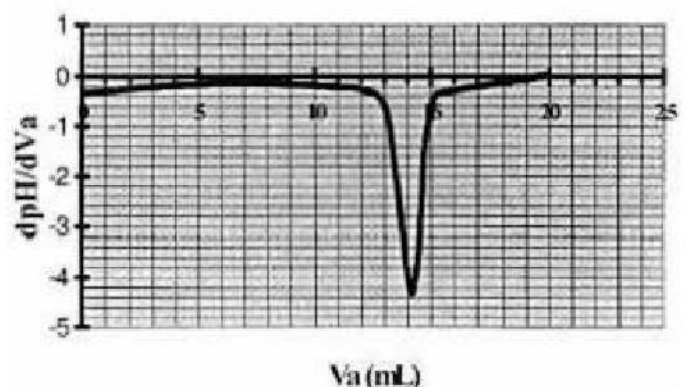
d'évolution de la dérivée  $\frac{dpH}{dV_a}$  en fonction de  $V_a$ .

Évolutions de pH et de  $dpH / dV_a$  :

Evolution du pH



Evolution de  $dpH/dV_a$



1.2.1 Faire un schéma légendé du dispositif expérimental de titrage.

1.2.2 Réaction de titrage :

Écrire l'équation bilan de la réaction de titrage (1) de la solution d'ammoniac S.

1.2.3 Détermination des concentrations :

1.2.3.a À partir des données expérimentales, déterminer le volume de solution acide versé à l'équivalence  $V_{aE}$ . Préciser la méthode employée.

1.2.3.b En déduire la valeur de la concentration  $C_S$  de la solution diluée S.  
Déterminer alors la valeur de la concentration  $C_0$  de la solution  $S_0$ .  
Comparer la valeur trouvée à la valeur  $C_0$  donnée au début de l'énoncé.

Remarque : Pour la suite de l'exercice, on utilisera la valeur de  $C_0$  donnée au début de l'énoncé et la valeur correspondante de  $C_S$ .

1.2.4 Autre repérage de l'équivalence :

Parmi les indicateurs colorés du tableau ci-dessous, déterminer celui qu'il faut ajouter à la solution pour procéder le plus efficacement possible au titrage précédent par une méthode colorimétrique. Justifier ce choix. Qu'observe-t-on autour de l'équivalence dans ce cas ?

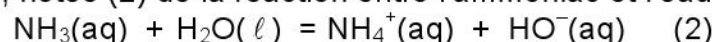
Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0 – 4,6	Bleu-violet
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 – 6,2	Jaune
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	Rouge

1.3 Étude de l'équilibre dans la solution diluée S :

On considère maintenant un volume  $U_S = 1,0$  L de la solution S.

1.3.1 Réaction acido-basique dans S :

L'équation bilan, notée (2) de la réaction entre l'ammoniac et l'eau est :



1.3.1.a Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction (2).

1.3.1.b Exprimer K en fonction de  $K_e$  et  $K_{A2}$ . Calculer K.



## Exercice N° 2 :

### 1. Identification d'un indicateur coloré.

On dispose d'un flacon d'indicateur coloré avec comme seule indication sa concentration molaire :

$$C_0 = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On mesure son pH : 4,18.

On en déduit la concentration molaire en ions oxonium  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le couple acide/base présent dans cet indicateur coloré sera noté HInd/Ind<sup>-</sup>.

La solution d'indicateur coloré a été préparée à partir de la forme acide de l'indicateur : HInd.

L'équation de la réaction entre HInd et l'eau est :  $\text{HInd} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ind}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

1.1 En considérant un volume  $V = 100 \text{ mL}$  de solution d'indicateur, déterminer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide HInd avec l'eau.

Cet acide est-il totalement dissocié dans l'eau ? Justifier votre réponse.

1.2 Donner l'expression littérale de la constante d'acidité  $K_A$  de la réaction de l'acide HInd sur l'eau.

1.3 Les concentrations à l'équilibre permettent de calculer la constante d'acidité de la réaction :  $K_A = 1,9 \cdot 10^{-5}$ .

Sachant que  $\text{p}K_A = -\log K_A$ , calculer le  $\text{p}K_A$  du couple HInd/Ind<sup>-</sup> et identifier l'indicateur à l'aide des données du tableau suivant :

Indicateur	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique	$\text{p}K_A$
Hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	Jaune orangé	3,7
Vert de Bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu	4,7
Bleu de Bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu	7,0
Phénolphthaléine	incolore	8,2 – 10,0	fuschia	9,4

### 2. Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée.

Dans le laboratoire d'un lycée, on dispose d'un flacon d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée où est notée sur l'étiquette l'indication suivante :

*33% minimum en masse d'acide chlorhydrique.*

On appellera cette solution  $S_0$ .

On veut connaître la concentration molaire  $c_0$  de cette solution.

#### Première étape :

On dilue 1000 fois la solution  $S_0$ . On obtient alors une solution  $S_1$  de concentration  $C_1$ .

#### Deuxième étape :

On prélève précisément un volume  $V_1 = 100,0 \text{ mL}$  de solution  $S_1$ .

On dose par conductimétrie la solution  $S_1$  par une solution titrante d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . La représentation graphique de la conductance de la solution en fonction du volume  $V$  de solution titrante versé est donnée dans l'annexe 2, document n°1.

- 2.1 On ajoute la solution d'hydroxyde de sodium pour doser la solution  $S_1$ .  
Écrire l'équation de la réaction acido-basique.
- 2.2 Déterminer graphiquement, sur le document n°1 de l'annexe 2, le volume versé  $V_E$  à l'équivalence.
- 2.3 A l'équivalence, écrire la relation existant entre  $C_1$ ,  $C_B$ ,  $V_E$  et  $V_1$  et calculer la concentration molaire  $C_1$  de la solution d'acide chlorhydrique diluée  $S_1$ .
- 2.4 En déduire la concentration molaire  $C_0$  de la solution d'acide chlorhydrique concentrée  $S_0$ .
- 2.5 Calculer la masse  $m_0$  d'acide chlorhydrique HCl dissous dans un litre de solution.  
On donne la masse molaire de l'acide chlorhydrique  $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

La solution  $S_0$  a une masse volumique  $\rho_0 = 1160 \text{ g.L}^{-1}$ .

Le pourcentage massique de la solution  $S_0$  représente la masse d'acide chlorhydrique dissous dans 100 g de solution.

- 2.6 Quelle est la masse  $m$  d'un litre de solution  $S_0$  ?
- 2.7 Calculer le pourcentage massique de la solution  $S_0$ . L'indication de l'étiquette du flacon de solution d'acide chlorhydrique concentrée est-elle correcte ?

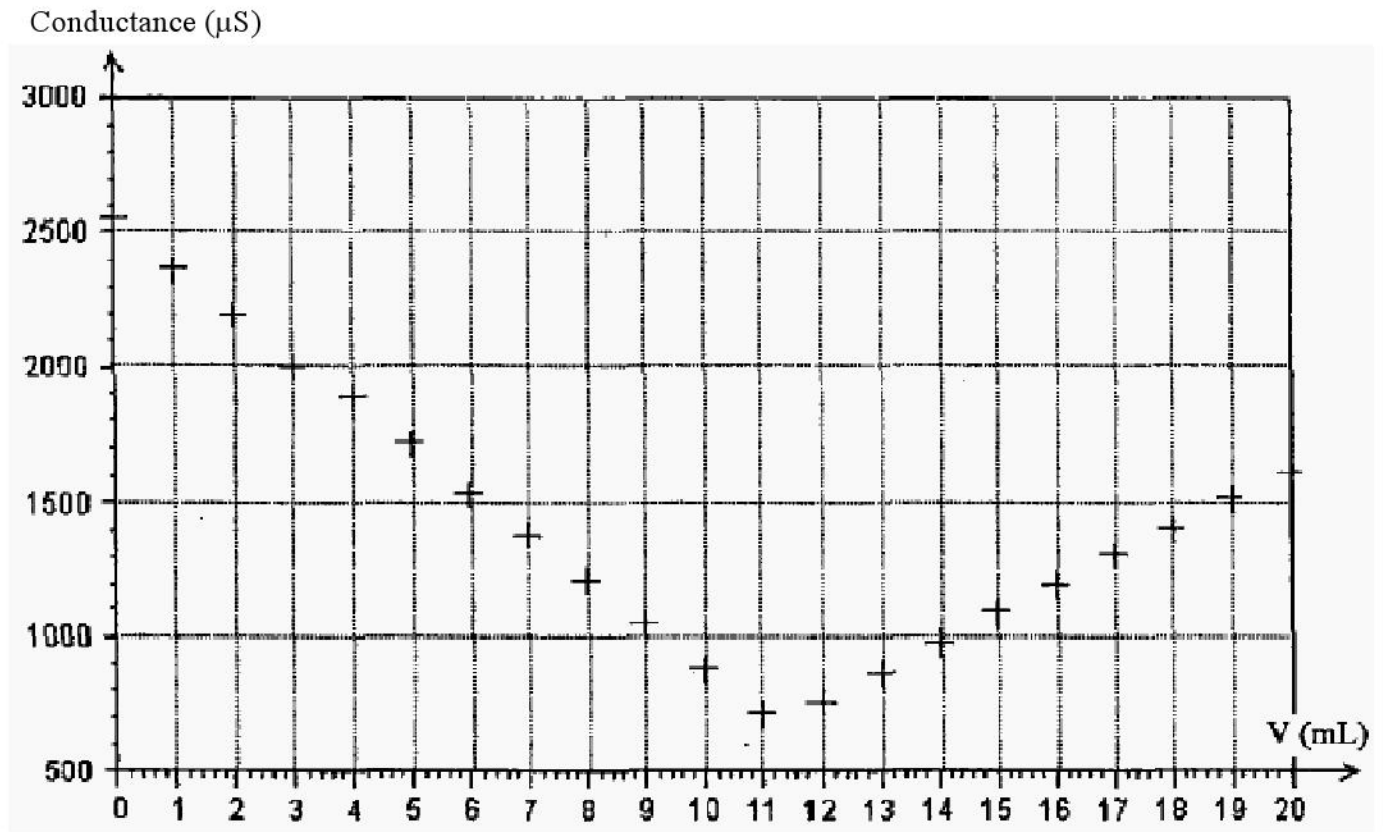
Une simulation du dosage par suivi pH-métrique de la solution  $S_1$  est donnée dans l'annexe 2, document n°2.

- 2.8 Sur le document n°2, indiquer la zone de virage de l'indicateur identifié à la question 1.3.  
En utilisant cet indicateur pour le dosage de la solution  $S_1$ , décrire le changement de couleur observé.
- 2.9 Dans la liste donnée à la question 1.3, y-a-t-il un indicateur coloré mieux adapté pour repérer l'équivalence du dosage ? Justifiez votre réponse.

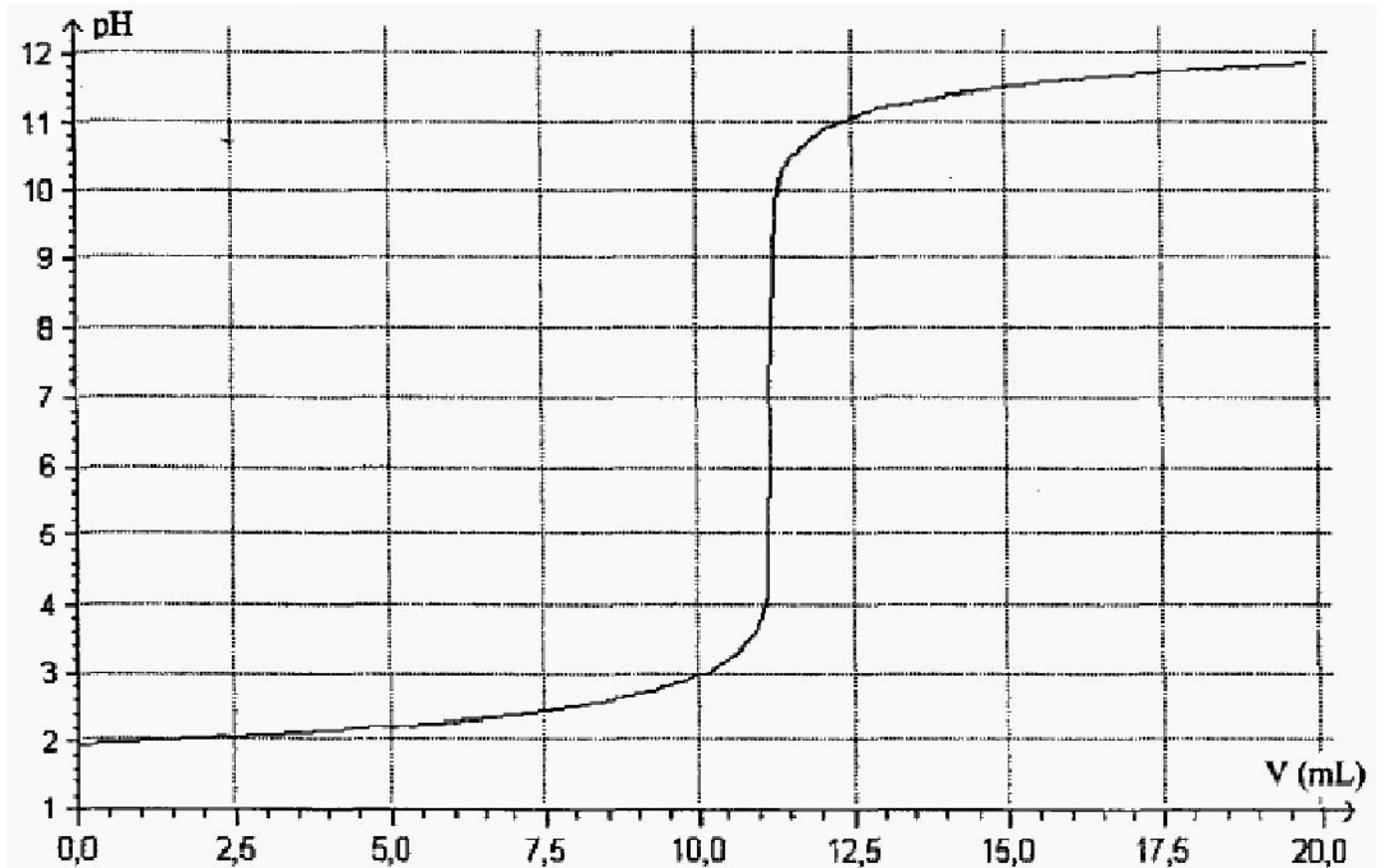
**Attention : L'annexe 2 est à rendre avec votre copie.**

Annexe 2 : À rendre avec la copie

Document n°1 : Dosage de la solution diluée d'acide chlorhydrique  $S_1$  par conductimétrie



Document n°2 : Simulation du dosage de la solution diluée d'acide chlorhydrique  $S_1$  par pH-métrie





### Exercice N° 3 :

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 ».

#### 1. Étude de la réaction entre une solution aqueuse d'acide ascorbique et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude).

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  $C_A = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté  $C_B = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

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.

1.1. Ecrire l'équation traduisant cette réaction.

1.2. On étudie le mélange, à  $25^\circ\text{C}$ , lorsque l'on a versé  $V_B = 5,0 \text{ mL}$  de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

1.2.1. Le pH du mélange est alors égal à 4,0. En déduire la concentration en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans ce mélange.

1.2.2. Calculer la concentration en ions hydroxyde dans ce mélange. En déduire la quantité  $n_e(\text{HO}^-)$  d'ions hydroxyde présents à l'état final dans ce mélange. On donne le produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$ ;  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ .

1.2.3. DANS L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, compléter le TABLEAU 1 descriptif de la réaction chimique entre l'acide ascorbique et les ions hydroxyde. En déduire la valeur numérique de l'avancement final  $x_f$ .

1.2.4. 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 ?

#### 2. 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 l'on introduit l'ensemble dans une fiole jaugée de  $100,0 \text{ mL}$ ; on complète avec de 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  $C_B = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en présence d'un indicateur coloré convenablement choisi.

L'équivalence est obtenue pour un volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $V_{BE} = 14,4 \text{ mL}$ .

2. 1. Représenter un schéma annoté du dispositif pour réaliser ce titrage.

- 2.2. Quel indicateur coloré doit-on choisir parmi les trois proposés ci-après ? On pourra s'aider de la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$  donnée **SUR LA FIGURE 2 DE L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE** pour justifier la réponse à cette question. *Cette courbe a été obtenue à partir d'un logiciel de simulation, indépendamment des quantités dosées dans l'exercice. 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	3,0 - 4,6
rouge de crésol	7,2 - 8,8

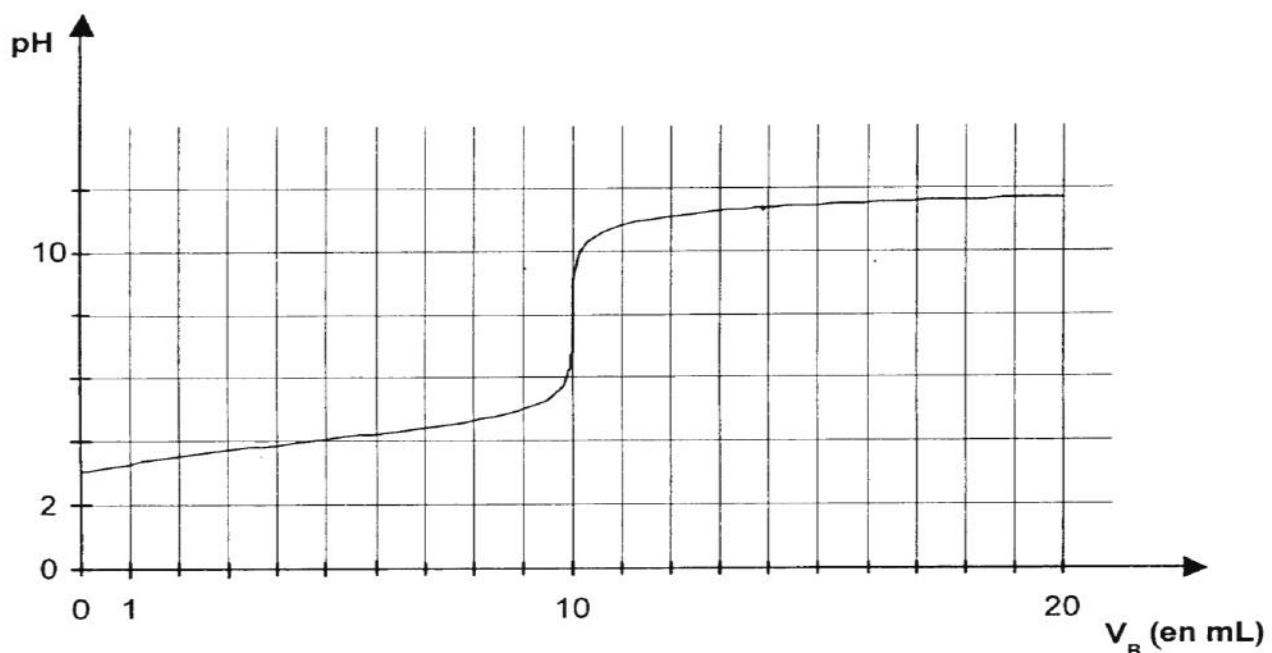
- 2.3. Définir l'équivalence.  
 2.4. Calculer la quantité d'acide ascorbique dans les 10,0 mL de solution titrée en utilisant les données introductives de la question 2.  
 2.5. En déduire la masse  $m$ , en mg, d'acide ascorbique contenu dans un comprimé. Expliquer l'indication du fabricant « vitamine C 500 ».  
*On donne les masses molaires atomiques en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :*  
 $M(\text{C}) = 12,0$  ;  $M(\text{H}) = 1,0$  ;  $M(\text{O}) = 16,0$ .

**TABLEAU 1**

équation de la réaction		HA + ..... = ..... + .....			
état du système	avancement en mol	quantité de matière en mol			
état initial	0	$n_0(\text{HA}) =$			
état final	$x_f$	$n_f(\text{HA}) =$			

**FIGURE 2**

*Évolution du pH au cours de la réaction entre un volume  $V_A = 20,0 \text{ mL}$  de solution aqueuse d'acide ascorbique de concentration molaire en soluté apporté  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et un volume  $V_B$  de solution aqueuse de soude de concentration molaire en soluté apporté  $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .*



#### Exercice N° 4 :

La littérature donne les constantes d'acidité à 25°C. Cet exercice propose une méthode conductimétrique pour déterminer la constante d'acidité de l'acide benzoïque à 20°C, température usuelle dans les laboratoires.

Cette méthode ne nécessite pas de disposer des valeurs numériques des conductivités molaires ioniques à 20°C, non données dans la littérature.

L'acide étudié est l'acide benzoïque  $C_6H_5CO_2H$ .

On exploite les résultats des mesures de la conductivité  $\sigma$  de solutions d'acide benzoïque de différentes concentrations préparées par dilution d'une solution  $S_0$  de concentration molaire apportée  $c_0$ .

L'acide benzoïque étant difficilement soluble dans l'eau, la concentration molaire apportée  $c_0$  de cette solution n'est pas connue de façon sûre à partir de sa préparation. Il faut donc préalablement doser cette solution. On réalise un titrage conductimétrique.

Les deux parties à traiter sont indépendantes.

#### 1. Détermination préalable de la concentration molaire apportée de la solution $S_0$ d'acide benzoïque par titrage.

##### Mode opératoire

- Dans un becher, on introduit un volume  $V = 100,0 \text{ mL}$  de la solution aqueuse  $S_0$  d'acide benzoïque.
- On plonge la cellule de conductimétrie dans cette solution.
- On verse à l'aide d'une burette graduée une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou soude  $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$  de concentration molaire apportée  $c_b = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , en notant à chaque ajout la conductivité  $\sigma$  de la solution.

La figure 1 ci-dessous, représente les valeurs de la conductivité  $\sigma$  pour les différents volumes  $V_b$  de soude versés.

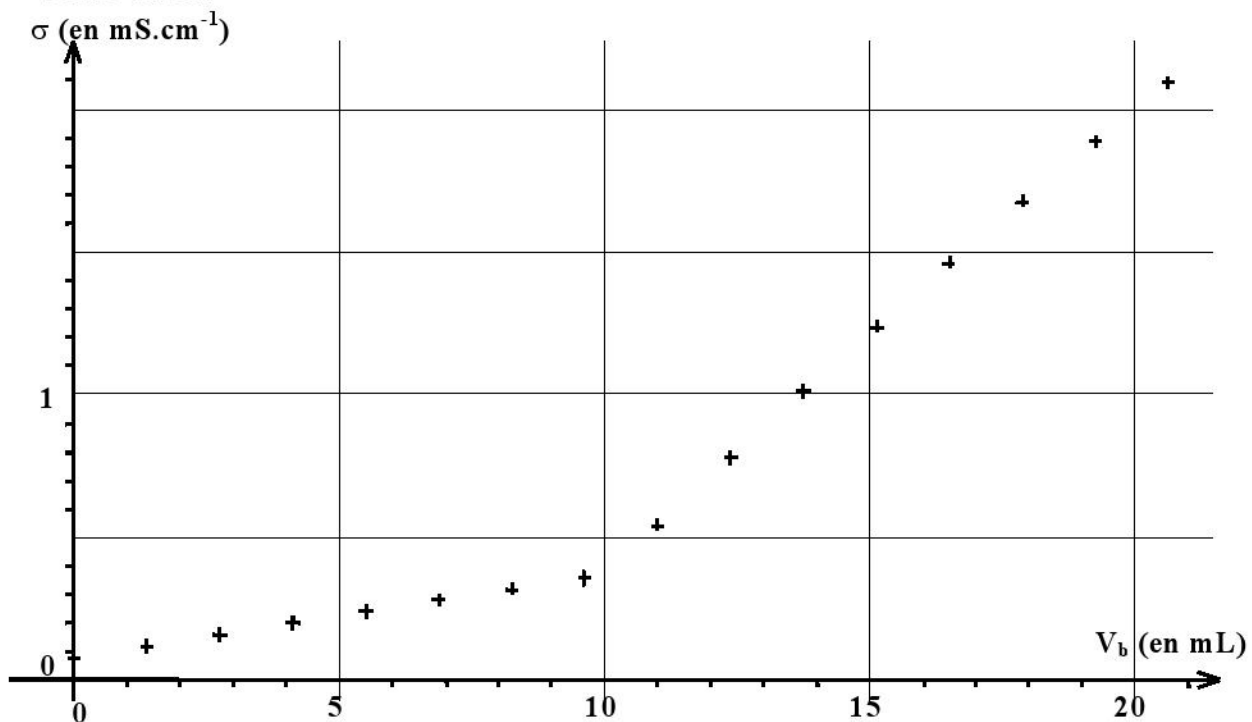


Figure 1



### Questions

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation, considérée comme totale, qui se produit au cours de ce dosage.
- 1.2. En utilisant les résultats expérimentaux et en donnant la définition de l'équivalence, déterminer la concentration molaire  $c_0$  de la solution  $S_0$  en acide benzoïque apporté.

## 2. Constante d'acidité de l'acide benzoïque

### Mode opératoire

- À l'aide de la solution  $S_0$  de concentration molaire apportée  $c_0$ , on prépare des solutions diluées de concentrations décroissantes :  
 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  
 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $6,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - On mesure la conductivité  $\sigma$  de la solution  $S_0$  et des solutions diluées en plongeant dans chaque solution la même cellule de conductimétrie.
- Le tableau ci-dessous donne les résultats des mesures :

$c$ (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$
$\sigma$ (en $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	273,4	189,0	132,0	115,0	81,3	61,7	52,1

On négligera l'autoprotolyse de l'eau.

### Questions

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.
- 2.2. On considère un volume  $V$  de la solution d'acide benzoïque de concentration molaire apportée  $c$ . Recopier et compléter le tableau descriptif de l'évolution du système.

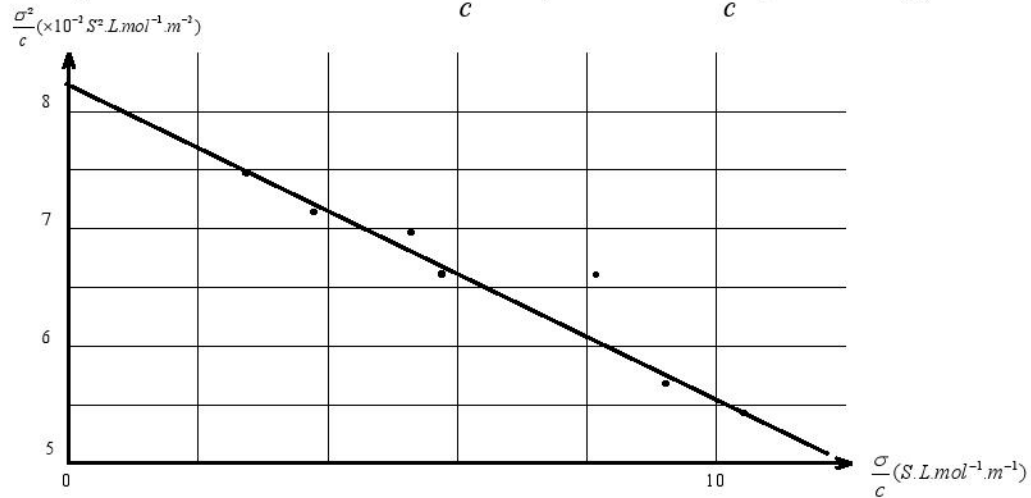
Équation chimique		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	+	.....	=	.....	+	.....
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)						
État initial	0	$n_0 =$						
État intermédiaire	$x$	$n =$						
État final ou équilibre	$x_f = x_{eq}$	$n_f =$						

- 2.3. Donner, en fonction de l'avancement, de la concentration  $c$  et du volume  $V$ , l'expression littérale du quotient de réaction  $Q_r$  et celle de la constante d'acidité  $K_a$  de l'acide benzoïque.
  - 2.4. Définir le taux d'avancement final  $\tau$  de la transformation.
  - 2.5. Montrer que l'avancement final ou avancement à l'équilibre est :  $x_f = x_{eq} = \tau \cdot c \cdot V$ .
  - 2.6. Exprimer la constante d'acidité  $K_a$  en fonction du taux d'avancement final  $\tau$  et de la concentration  $c$  de la solution.
  - 2.7. Donner la relation entre la conductivité  $\sigma$  de la solution et les conductivités molaires ioniques des ions présents  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$  et  $\lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-}$ .
- Établir la relation entre la conductivité  $\sigma$ , le taux d'avancement final  $\tau$ , la concentration  $c$  de la solution et un coefficient  $a = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-}$ .

2.8. En utilisant l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  et celle du taux d'avancement final  $\tau$  obtenues dans les questions précédentes, on obtient la relation 1 suivante :

$$\frac{\sigma^2}{c} = -K_a \cdot a \cdot \frac{\sigma}{c} + K_a \cdot a^2 \quad \text{relation 1}$$

La figure 2 ci-après représente les variations de  $\frac{\sigma^2}{c}$  en fonction de  $\frac{\sigma}{c}$  pour les différentes mesures effectuées.



L'équation de la droite obtenue (qui n'est pas à établir) est :

$$\frac{\sigma^2}{c} = -2,63 \times 10^{-3} \cdot \frac{\sigma}{c} + 8,15 \times 10^{-2} \quad \text{relation 2}$$

À partir de la relation 1, donner les expressions littérales du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentée.

Déduire de ces résultats et de la relation 2 la valeur de la constante d'acidité de l'acide benzoïque à la température de l'expérience.

### Exercice N°5 :

On dispose au laboratoire d'un flacon contenant une solution aqueuse d'acide carboxylique, de nature et de concentration inconnues. L'acide carboxylique est noté R-COOH avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe d'atomes. On se propose de déterminer la concentration de l'acide par titrage puis de l'identifier (c'est-à-dire de déterminer la nature de R).

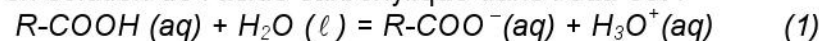
#### 1. Titrage de l'acide carboxylique

On titre un volume  $V_a = 50,0 \text{ mL}$  d'acide carboxylique R-COOH de concentration molaire  $C_a$  par une solution aqueuse  $S_b$  d'hydroxyde de sodium (notée  $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ ) de concentration molaire  $C_b = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On note  $V_b$  le volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé. Le suivi pH-métrique du titrage permet d'obtenir la courbe donnée en **ANNEXE 2 document 1**.

- 1.1. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour effectuer ce titrage.
- 1.2. Écrire l'équation de la réaction du titrage.
- 1.3. Compléter le tableau d'avancement fourni en **ANNEXE 2 document 2**, en utilisant les grandeurs  $C_a$ ,  $C_b$ ,  $V_a$ , et  $V_b$ .
- 1.4. Définir l'équivalence du titrage.
- 1.5. Déterminer graphiquement le volume  $V_{bE}$  de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. (Les traits de constructions devront figurer en **ANNEXE 2 document 1**).
- 1.6. Écrire la relation existant entre  $C_a$ ,  $V_a$ ,  $C_b$  et  $V_{bE}$  à l'équivalence. En déduire la valeur de la concentration molaire  $C_a$ , de l'acide carboxylique titré.

#### 2. Identification de l'acide carboxylique R-COOH

L'équation de mise en solution de l'acide carboxylique dans l'eau est :



- 2.1. Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  du couple R-COOH (aq) / R-COO<sup>-</sup> (aq).
- 2.2. Montrer qu'à partir de l'expression de la constante d'acidité  $K_A$ , on peut écrire

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{RCOO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{RCOOH}(\text{aq})]_{\text{éq}}}$$

2.3.

2.3.1. Quel est le réactif limitant lorsqu'on a versé un volume de solution  $S_b$  égal à  $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$  ?

2.3.2. En utilisant la dernière ligne du tableau d'avancement fourni en **ANNEXE 2 document 2**, montrer que pour un volume de solution  $S_b$  égal à  $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$  on a :  $x_f = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{2}$ .

2.3.3. À l'aide de la réponse obtenue à la question 1.6. et de la réponse précédente, montrer que  $[\text{RCOOH}(\text{aq})]_{\text{éq}} = [\text{RCOO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}}$ , lorsque  $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$ .

2.4. À l'aide de la relation établie à la question 2.2. et de l'égalité  $[\text{RCOOH}(\text{aq})]_{\text{éq}} = [\text{RCOO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}}$ , déduire l'expression du pH pour  $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$ .

2.5. En utilisant la courbe donnée en **ANNEXE 2 document 1** et les données de  $\text{p}K_A$  ci-dessous, identifier, la nature de l'acide carboxylique R-COOH.

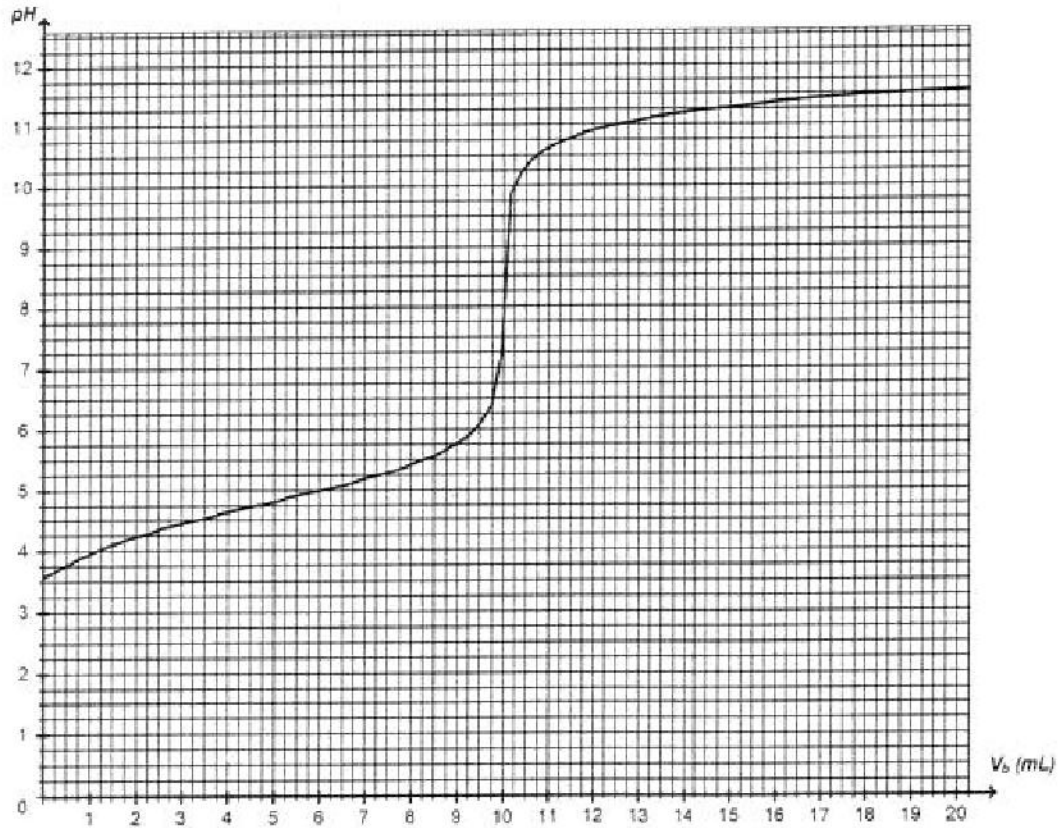
Couple acide / base	$\text{p}K_A$
$\text{HCl}_2\text{C-COOH} / \text{HCl}_2\text{C-COO}^-$	1,3
$\text{H}_2\text{ClC-COOH} / \text{H}_2\text{ClC-COO}^-$	2,9
$\text{H-COOH} / \text{H-COO}^-$	3,8
$\text{H}_3\text{C-COOH} / \text{H}_3\text{C-COO}^-$	4,8



ANNEXE 2 À RENDRE AVEC LA COPIE

Document 1 :

Courbe de titrage de la solution d'acide carboxylique  $R\text{-COOH}$  par la solution  $S_b$  d'hydroxyde de sodium



Document 2 :

équation de la réaction du titrage		+ = +			
état du système	avancement en mol	quantités de matière en mol			
initial	$x = 0$				
intermédiaire	$x$				
final	$x_f$				

Exercice N°6 :

La neige tombe, les mains commencent à s'engourdir et le refuge est encore loin. Le randonneur sort alors de son sac à dos une pochette en plastique, remplie d'un liquide transparent et appuie sur un petit disque métallique placé à l'intérieur : le liquide commence à se solidifier tout en dégageant une douce chaleur. Ce dispositif nommé chaufferette chimique est constitué d'une enveloppe souple de plastique qui contient une solution aqueuse d'acétate de sodium à 20 % en masse minimum. La solidification s'amorce à partir du disque, localement la solution s'échauffe. L'énergie qu'il a fallu fournir au matériau pour le faire fondre est restituée [...]. Après utilisation, on peut régénérer la chaufferette en faisant fondre le solide obtenu par chauffage. On laisse alors le matériau doucement refroidir...

Extrait de l'article « Idées de physique »  
Pour la Science (2008)

Après l'étude d'une solution d'éthanoate de sodium (ou acétate de sodium), on se propose de vérifier par un titrage pH-métrique que la solution contenue dans une chaufferette chimique est une solution saturée en éthanoate de sodium.

**Données :**

- produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$  à  $25^\circ\text{C}$  ;
- masse molaire de l'éthanoate de sodium :  $M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
- la solubilité notée  $s$  d'une espèce chimique exprimée en  $\text{g.L}^{-1}$  est la masse maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre dans un litre de solution à une température donnée ;
- solubilité de l'éthanoate de sodium dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$  :  $s = 365 \text{ g.L}^{-1}$  soit  $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les deux parties sont indépendantes.

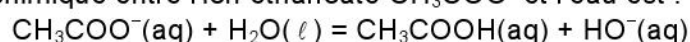
**1. Étude d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium**

L'éthanoate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$  est un solide blanc. En solution aqueuse, l'éthanoate de sodium donne entre autres l'ion éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

1.1. Pourquoi l'ion éthanoate est-il une base selon Brönsted ? En déduire le couple acido-basique correspondant.

1.2. Lorsqu'on introduit dans un bécher un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution  $S$  d'éthanoate de sodium dont la quantité de matière en soluté apporté est  $n = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ , le pH mesuré de cette solution  $S$  est égal à 8,9.

L'équation de la réaction chimique entre l'ion éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et l'eau est :



1.2.1. Construire le tableau d'avancement de cette réaction en utilisant la quantité de matière  $n$  et l'avancement  $x$  de la réaction.

1.2.2. Calculer la concentration à l'équilibre  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$  en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution. En déduire la valeur de la concentration en ions hydroxyde à l'équilibre  $[\text{HO}^-]_{\text{eq}}$  à la température de  $25^\circ\text{C}$ .

1.2.3. Pour la solution préparée, calculer l'avancement à l'équilibre  $x_{\text{eq}}$ .

1.2.4. Définir le taux d'avancement  $\tau$  à l'équilibre. Calculer sa valeur. La transformation est-elle totale ?

**2. Titrage de la solution d'éthanoate de sodium contenue dans une chaufferette chimique**

Une chaufferette chimique contient une solution aqueuse  $S_0$  d'éthanoate de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ ). La solution a un volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$  et une masse  $m = 130 \text{ g}$ .

La solution  $S_0$  contenue dans la chaufferette chimique étant trop concentrée pour être dosée directement au laboratoire, on prépare une solution  $S_1$  en diluant 100 fois le contenu de la chaufferette chimique.

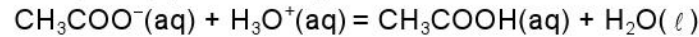
**2.1. Titrage de la solution  $S_1$**

Pour déterminer la concentration molaire  $C_0$  en éthanoate de sodium apporté dans une chaufferette chimique, on place dans un bécher un volume  $V_1 = 25,0 \text{ mL}$  de solution  $S_1$  à titrer.



On réalise un titrage par pH-métrie par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $C_A = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . On note  $V_A$  le volume de la solution d'acide chlorhydrique versé.

L'équation de la réaction chimique support du titrage s'écrit :



On obtient les courbes de la figure 5 ci-dessous :

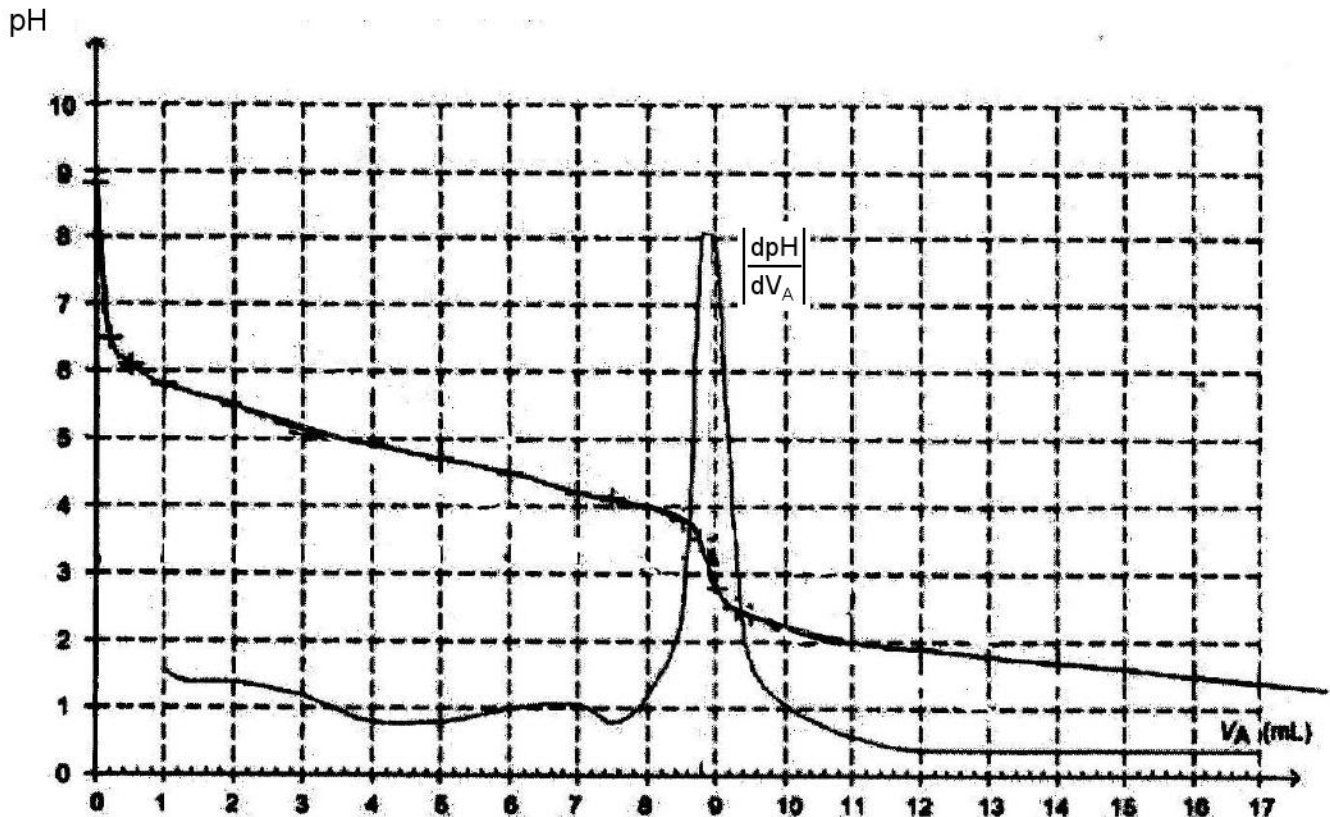


Figure 5. Courbes  $\text{pH} = f(V_A)$  et  $\left| \frac{dpH}{dV_A} \right| = f(V_A)$

- 2.1.1. Schématiser et légèrer le dispositif de titrage.
- 2.1.2. Après avoir défini l'équivalence, écrire la relation entre la quantité de matière d'ions éthanoate  $n_i(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  présente initialement dans le bécher et la quantité de matière d'ions oxonium  $n_E(\text{H}_3\text{O}^+)$ , qui permet d'atteindre cette équivalence. On pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement.
- 2.1.3. Déterminer le volume à l'équivalence  $V_E$  en expliquant la méthode utilisée.
- 2.1.4. Calculer la concentration  $C_1$  en ions éthanoate de la solution dosée.
- 2.2. Saturation de la solution d'éthanoate de sodium contenue dans la chaufferette chimique
  - 2.2.1. Calculer la concentration  $C_0$  en éthanoate de sodium apporté dans la solution contenue dans la chaufferette. La solution d'éthanoate de sodium contenue dans la chaufferette est-elle saturée ?
  - 2.2.2. Calculer la masse d'éthanoate de sodium dans la chaufferette.
  - 2.2.3. La solution aqueuse de masse 130 g contenue dans la chaufferette est-elle au moins à 20% en masse d'éthanoate de sodium comme l'indique le texte introductif ?



## Exercice N°7 :

L'ammonitrate est un engrais azoté solide, bon marché, très utilisé dans l'agriculture. Il est vendu par sac de 500 kg et contient du nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_{3(s)}$ ). Sur le sac, on peut lire « *pourcentage en masse de l'élément azote N 34,4%* ».

Afin de vérifier l'indication du fabricant, on dose les ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  présents dans l'engrais à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$ ).

### Données :

Couples acide/base :  $\text{NH}_4^+_{(aq)} / \text{NH}_{3(aq)}$

$\text{H}_2\text{O}_{(l)} / \text{HO}^-_{(aq)}$

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$  dans les conditions de l'expérience.

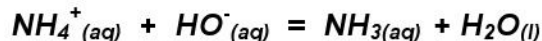
Masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$  : Azote N : 14 ; Oxygène O : 16 ; Hydrogène H : 1

Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau, sa dissolution dans l'eau est totale selon la réaction :



### 1. Etude de la réaction de titrage

L'équation support de titrage est :



1.1 L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+_{(aq)}$  est-il un acide ou une base selon Brönsted ? Justifier la réponse.

1.2 On introduit dans un bécher un volume  $v = 20,0$  mL d'une solution contenant des ions ammonium à la concentration molaire apportée  $C = 0,15$   $\text{mol.L}^{-1}$  et un volume  $v_1 = 10,0$  mL de solution d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire apportée  $C_1 = 0,15$   $\text{mol.L}^{-1}$ . Le pH de la solution est 9,2.

1.2.1 Compléter, sans valeur numérique, le tableau d'avancement se trouvant en annexe, à rendre avec la copie.

1.2.2 Calculer les quantités de matière des réactifs initialement introduites dans le bécher.

1.2.3 À partir de la mesure du pH, déterminer la quantité en ions hydroxyde à l'état final. Montrer que l'avancement final de la réaction  $x_f$  vaut  $1,5 \times 10^{-3}$  mol.

1.2.4 Calculer la valeur de l'avancement maximal de la réaction  $x_{\max}$ .

1.2.5 Que peut-on dire de la transformation ?

### 2 Titrage pH-métrique

Une solution d'engrais S est obtenue en dissolvant  $m = 6,0$  g d'engrais dans une fiole jaugée de volume  $V = 250$  mL. On prépare ensuite les deux béchers  $B_1$  et  $B_2$  suivants :

Bécher	$B_1$	$B_2$
Volume de S (mL).	10	10
Volume d'eau déminéralisée (mL)	0	290
Volume total de la solution (mL)	10	300

Les solutions contenues dans ces béchers sont titrées par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$ ) à la concentration molaire apportée  $C_B = 0,20$   $\text{mol.L}^{-1}$ . On obtient les courbes  $\text{pH} = f(V_B)$  se trouvant en annexe à rendre avec la copie.

2.1 Schématiser et légender le montage permettant de réaliser un titrage pH-métrique.

2.2 Détermination du point équivalent.

2.2.1 Parmi les deux courbes se trouvant en annexe, quelle est celle qui permet de déterminer les coordonnées du point d'équivalence avec le plus de précision ? Justifier le choix de la courbe.

**2.2.2** Déterminer graphiquement les coordonnées du point équivalent sur la courbe choisie.

**2.2.3** L'ajout d'eau déminéralisée a-t-il une influence sur le volume versé à l'équivalence ? Expliquer.

**2.3** Quelle autre méthode, plus précise, peut-on utiliser pour déterminer le point d'équivalence ?

### **3. Détermination du pourcentage massique en élément azote dans l'engrais.**

**3.1** Définir l'équivalence d'un dosage.

**3.2** Quelles sont les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence ? Justifier le pH basique de la solution en ce point.

**3.3** En vous aidant, éventuellement, d'un tableau descriptif de l'évolution de la réaction, déterminer la relation entre la quantité de matière d'ions ammonium dosées  $n_0(\text{NH}_4^+)$  et la quantité d'ions hydroxyde versés à l'équivalence  $n_e(\text{HO}^-)$ .

**3.4.** En déduire la valeur de  $n_0(\text{NH}_4^+)$ .

**3.5** Quelle quantité de matière d'ions ammonium  $n(\text{NH}_4^+)$  a-t-on dans la fiole jaugée de 250 mL ? En déduire la quantité de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.

**3.6** Quelle masse d'azote y a-t-il dans une mole de nitrate d'ammonium ? En déduire la masse d'azote présente dans l'échantillon.

**3.7** Le pourcentage massique en élément azote est le rapport entre la masse d'azote présente dans l'échantillon et la masse de l'échantillon. Calculer le pourcentage massique en azote de l'échantillon. Le comparer à celui fourni par le fabricant et conclure.

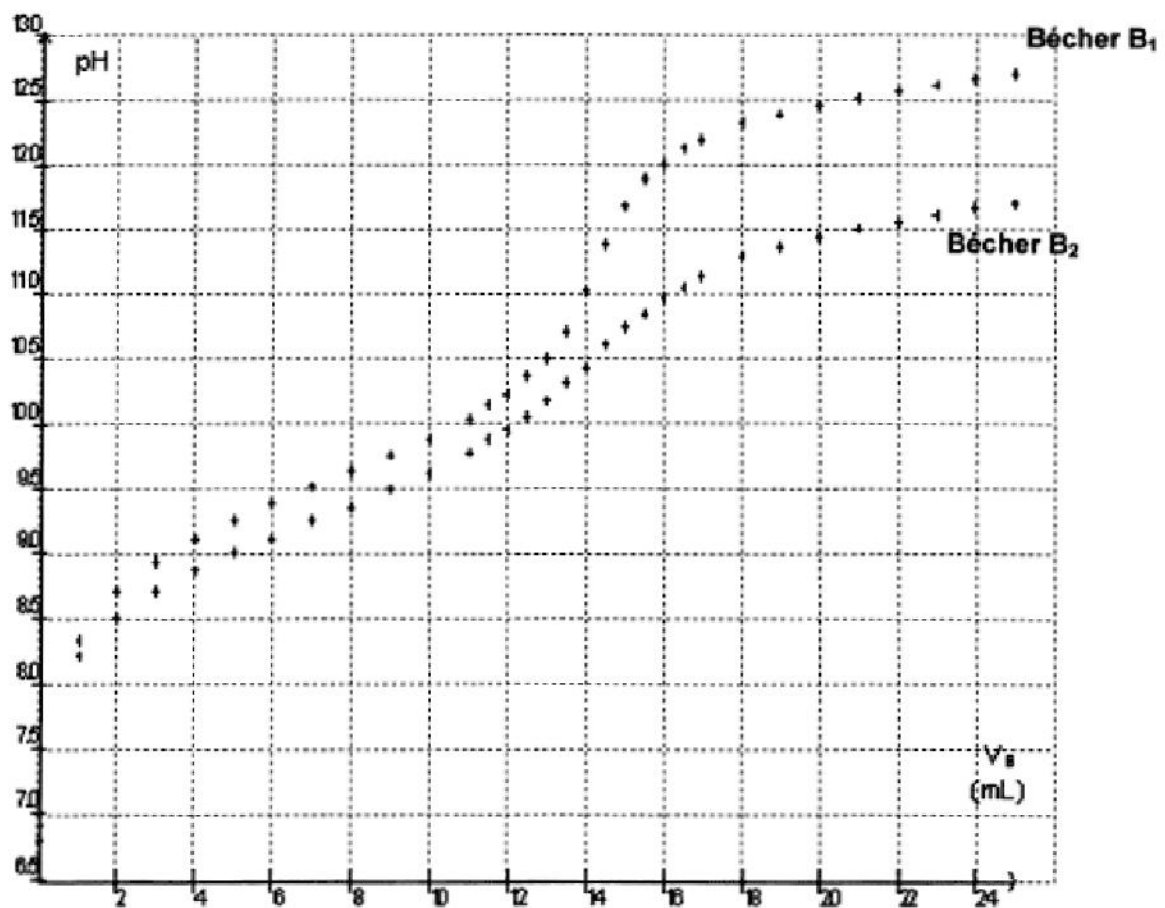
Exercice I : Annexe à rendre avec la copie

Question 1.2.1

Équation chimique		$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0				
État au cours de la transformation	x				
État final si la transformation est totale	$x_{\text{max}}$				
État final réel	$x_f$				

Question 2.3

$\text{pH} = f(V_B)$





### Exercice N° 8 :

Afin de réaliser le titrage de l'ibuprofène contenu dans un comprimé d'« ibuprofène 400 mg » :

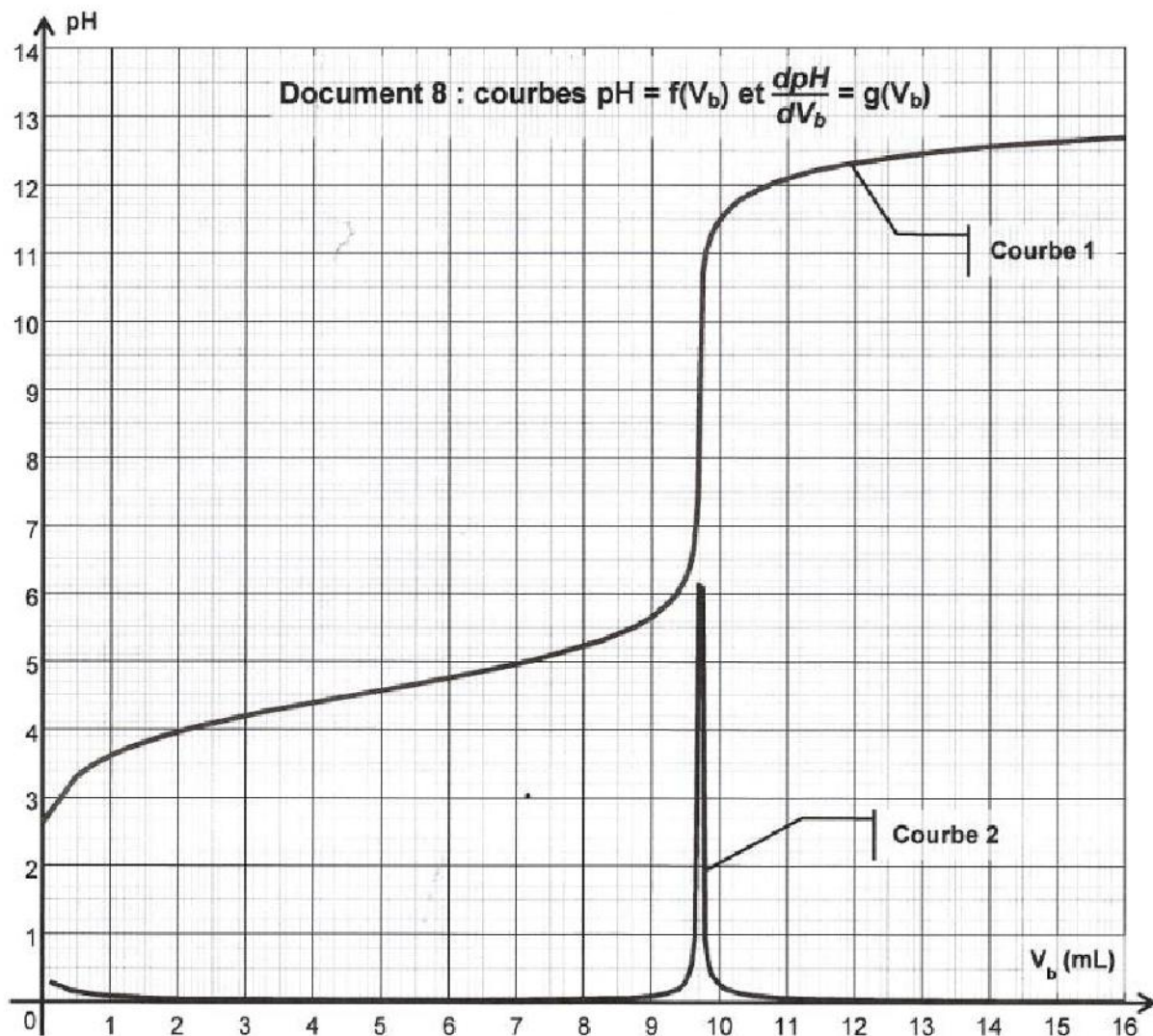
- on réduit en poudre le comprimé dans un mortier à l'aide d'un pilon ;
- on sépare la molécule active des excipients par dissolution dans l'éthanol que l'on évapore ensuite (les excipients sont insolubles dans l'éthanol) ;
- on introduit la poudre obtenue dans un becher et on ajoute environ 40 mL d'eau distillée ;
- le titrage est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire apportée  $c_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le titrage est suivi par pH-métrie (les courbes obtenues sont tracées dans le document 3 ci-après).

3.1. Réaliser un schéma du montage permettant d'effectuer le titrage.

3.2. Définir l'équivalence d'un titrage.

3.3. On rentre dans un tableur-grapheur les différentes valeurs du pH mesurées en fonction du volume  $V_b$  de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. On utilise les fonctionnalités du tableur-grapheur pour dériver le pH par rapport à  $V_b$ , la grandeur obtenue est notée  $\frac{dpH}{dV_b}$ . Les courbes

tracées suite au titrage pH-métrique sont  $\text{pH} = f(V_b)$  et  $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$  (document 8).



3.3.1. Parmi les courbes 1 et 2, quelle est celle qui représente  $\text{pH} = f(V_b)$  et celle qui

représente  $\frac{d\text{pH}}{dV_b} = g(V_b)$  ? Justifier.

3.3.2. Déterminer la valeur du volume équivalent  $V_E$  par une méthode de votre choix.

On note, à présent, l'ibuprofène  $\text{R}-\text{COOH}$ .

3.4. À quel couple acide/base appartient l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  ?

3.5. Écrire l'équation de la réaction support de titrage.

3.6. Quelles caractéristiques doit posséder une réaction chimique pour être utilisée lors d'un titrage ?

3.9. À l'aide des questions 3.3.2. et 3.5, déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde  $n_E(\text{HO}^-)$  versée à l'équivalence et en déduire la quantité de matière  $n_i(\text{ibu})$  d'ibuprofène titré.

3.10. Déduire des résultats précédents la masse  $m$  d'ibuprofène titré et comparer cette dernière à la valeur attendue.

3.12. Parmi les indicateurs colorés acido-basiques proposés dans le tableau ci-après, quel est celui qui est le mieux adapté au titrage précédent ? Justifier.

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Phénolphthaléine	incolore	8,2 – 10	rose
Jaune d'alizarine	jaune	10,1 – 12,0	rouge-orangé

**Données :**

Masse molaire de l'ibuprofène :  $M(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2) = 206 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Exercice N°9 :

Données :

- $pK_e = 14,0$  à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Masses molaires atomiques :  $M(H) = 1,0\text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(C) = 12,0\text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(O) = 16,0\text{ g.mol}^{-1}$ .
- Conductivités molaires ioniques à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  :  
 $\lambda(\text{HO}^-) = 19,8\text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01\text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda(\text{ion ascorbate } A^-) = 2,5\text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

À la fin du XVI<sup>e</sup> siècle, beaucoup de marins succombaient au scorbut. Cette mortalité était due à une carence en vitamine C aussi appelée « acide ascorbique ». Il s'agit d'un acide organique ayant entre autres des propriétés anti-oxydantes. Il est présent dans les citrons, les jus de fruits et les légumes frais.

Le nom « ascorbique » vient du préfixe grec *a* (privatif) et de *scorbut*, signifiant littéralement anti-scorbut.

La vitamine C intervient dans de nombreuses réactions d'oxydo-réduction dans l'organisme, dans le métabolisme du fer et des acides aminés.

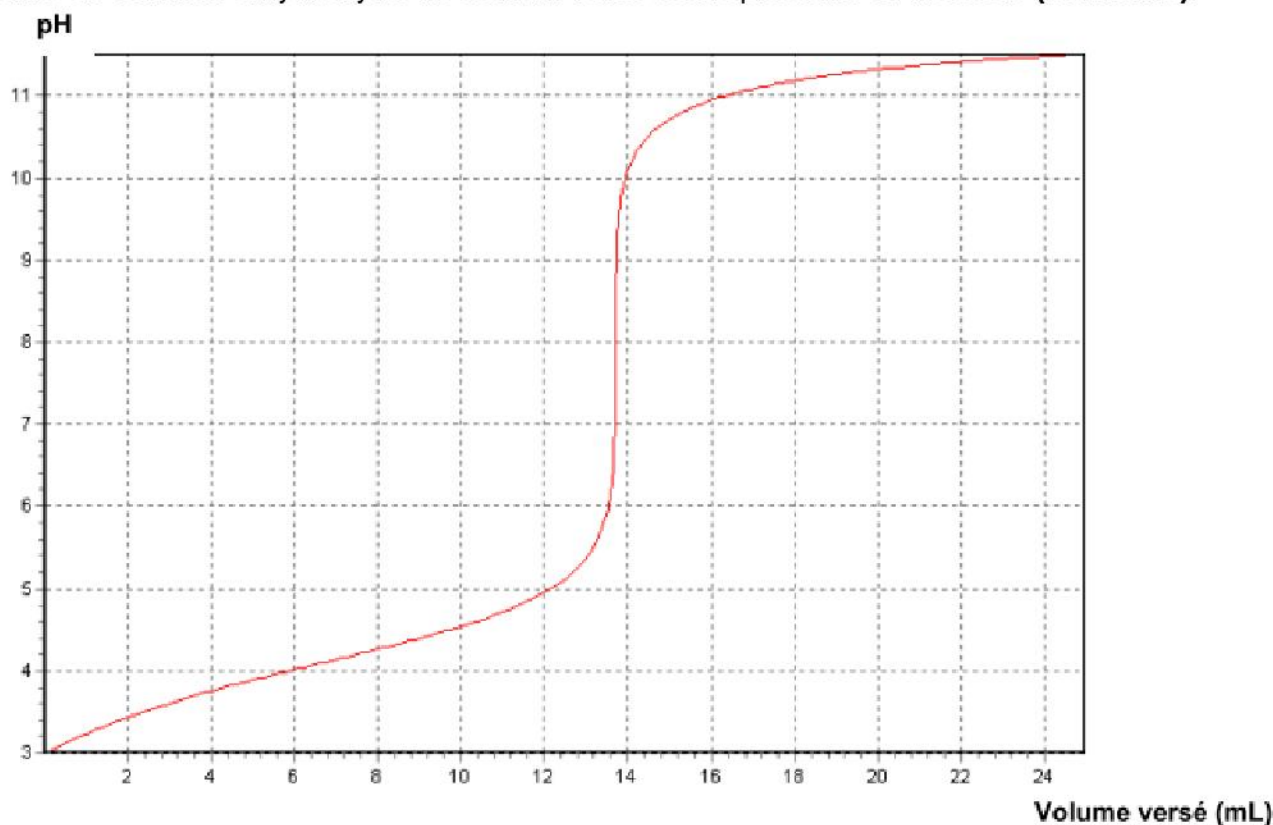
**2. Titrage de l'acide ascorbique par suivi pH-métrique.**

On souhaite vérifier l'indication figurant sur une boîte de comprimés de vitamine C vendue en pharmacie : le fabricant annonce que la masse d'acide ascorbique est de 500 mg par comprimé.

Un comprimé de vitamine C est écrasé dans un mortier. La poudre est ensuite dissoute dans une fiole jaugée de 200,0 mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge en homogénéisant le mélange. On obtient la solution S.

On prélève 10,0 mL de cette solution que l'on titre avec une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ ) de concentration molaire  $1,00 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ .

On suit le titrage par pH-métrie. Le graphique représentant l'évolution du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé est représenté ci-dessous (**ANNEXE**).



L'acide ascorbique sera noté AH dans la suite de l'exercice.



**2.2.** Réaliser un schéma annoté du montage expérimental nécessaire à la mise en œuvre du titrage.

**2.3.** Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

**2.4.** À partir du protocole mis en œuvre et des résultats obtenus, déterminer la masse d'acide ascorbique contenue dans le comprimé.

**2.5.** Préciser les sources d'erreurs possibles. Calculer l'écart relatif entre la masse théorique et la masse expérimentale. Commenter la valeur obtenue.

**2.6.** Utilisation d'un indicateur coloré.

Parmi les indicateurs colorés proposés, lequel utiliseriez-vous pour le titrage de l'acide ascorbique par la solution d'hydroxyde de sodium ?

Justifier la réponse et préciser comment l'équivalence est repérée.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 – 5,4	Bleu
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	Rouge
Phénolphthaléine	Incolore	8,2 – 10,0	Rose
Rouge d'alizarine	Violet	10,0 – 12,0	Jaune
Carmin d'indigo	Bleu	11,6 – 14,0	Jaune