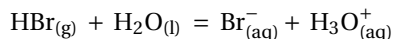


► Exercice 1

1. Montrer qu'une réaction est totale

Une solution S d'acide bromhydrique est obtenue en faisant réagir du bromure d'hydrogène avec de l'eau, selon la réaction d'équation :



La concentration molaire en soluté apporté est $C = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de la solution est $V = 50,0 \text{ mL}$ et son pH vaut $\text{pH} = 2,4$.

- Rappeler ce qu'est un acide, selon la définition de Brønsted.
- Etablir le tableau d'avancement de la réaction.
- Calculer l'avancement maximal x_{max} , puis l'avancement final x_{final} de la réaction.
- La réaction étudiée est-elle totale? Comment cela se traduit-il dans l'écriture de l'équation de la réaction?

2. Calculer une constante d'acidité

L'acide salicylique $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, extrait notamment de l'écorce de saule, donne lieu à un équilibre chimique avec l'eau.

- Ecrire l'équation de la réaction correspondante.
- Ecrire l'expression de la constante d'acidité K_a associée au couple de l'acide salicylique.
- Pour un état d'équilibre donné, on a :

$$\begin{aligned} [\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-]_f &= [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3]_f &= 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Calculer la valeur de la constante d'acidité K_a .

- En déduire la valeur du $\text{p}K_a$ associée au couple de l'acide salicylique.
- Calculer la valeur du pH de la solution considérée.

3. Montrer qu'un acide est faible dans l'eau

L'acide ascorbique, ou vitamine C, est présent dans de nombreux fruits. Une solution aqueuse d'acide ascorbique de volume $V = 100 \text{ mL}$ est obtenue en dissolvant une masse $m = 1,32 \text{ g}$ d'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ dans le volume d'eau nécessaire. Le pH de la solution préparée est égal à 2,6.

- Etablir le tableau d'avancement de la réaction entre l'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et l'eau.
- Calculer l'avancement maximal x , puis l'avancement final x de la réaction.
- En déduire que l'acide ascorbique est un acide faible dans l'eau.
- Calculer la valeur de la constante d'acidité K_a ainsi que la valeur du $\text{p}K_a$.

► Exercice 2

La glycine est l'acide α -aminé le plus simple. La formule semi-développée de la glycine est la suivante :



- En solution aqueuse, la glycine ne reste pas sous la forme semi-développée indiquée ci-dessus, mais subit un échange de proton intramoléculaire aboutissant à la formation d'un amphion. Donnez la formule semi-développée de cet amphion.
- L'amphion est un ampholyte. Donnez la définition de ce terme.
- Donnez les formules semi-développées des couples acide/base auxquels appartient l'amphion.
- Tracer le diagramme de prédominance de la glycine. Pour ce diagramme, si vous estimez que les formules semi-développées sont un peu difficiles à recopier, vous pouvez noter le cation AH_2^+ , l'amphion AH^\pm et l'anion A^- .

Données : $\text{p}K_{a1} = 2,3$ et $\text{p}K_{a2} = 9,8$.

► Exercice 3

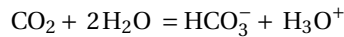
Le pH des liquides biologiques doit être maintenu dans des fourchettes étroites pour que la vie soit possible. Un changement de pH perturberait très sérieusement le métabolisme des organismes vivants. Les différents milieux disposent de systèmes tampon performant pour maintenir constant leur pH.

L'objectif de l'exercice est de comprendre le maintien et la régulation du pH des milieux biologiques, puis d'effectuer une étude de l'acide lactique, acide intervenant dans des processus biologique de notre organisme.

Données : pour un couple acido-basique symbolisé A/B, on peut écrire :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Demi-équation associée au couple CO_2/HCO_3^- :



1. Les solutions tampon : maintien du pH des milieux biologiques

Document 1

Dans les milieux biologiques, les systèmes tampon amortissent les variations de pH lorsqu'il y a une perturbation de l'équilibre acide-base. L'effet du système tampon est plus efficace si la concentration en chacune des espèces le constituant est grande et si le pKa du système tampon est proche du pH des milieux biologiques ; l'effet est maximum lorsque $pH = pK_a$.

Dans le corps humain, le pH du sang et des fluides extracellulaires varie peu autour de 7,4 et le pH normal intracellulaire est de 6,8 à 7,0 selon les cellules.

Ainsi, le pH intracellulaire est maintenu pratiquement constant grâce au système « phosphate » $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$.

Document 2

Un autre système tampon important dans l'organisme fait intervenir le couple dioxyde de carbone / ion hydrogénocarbonate. Dans les conditions normales de respiration, la concentration molaire en dioxyde de carbone dans le sang est telle que :

$$[CO_2] = \alpha \times p(CO_2)$$

α est la constante de solubilité de valeur $\alpha = 0,030 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{mmHg}^{-1}$ et $p(CO_2)$ la pression partielle du dioxyde de carbone dans l'alvéole pulmonaire exprimée en millimètre de mercure (mmHg). Sa valeur est normalement $p(CO_2) = 40 \text{ mmHg}$. La concentration molaire des ions hydrogénocarbonate est $[HCO_3^-] = 24 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- (a) Donner une estimation de la valeur du pKa du couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$.
- (b) Sachant que le pKa du couple CO_2/HCO_3^- est égal à 6,1 à 37°, montrer que le pH du sang humain est maintenu à la valeur habituelle dans les conditions normales de respiration.

2. Les perturbations et les mécanismes régulateurs

Document 3

Les perturbations portant sur la régulation du pH dans l'organisme peuvent provenir du métabolisme. Par exemple, les acidoses métaboliques peuvent être dues à une activité physique importante au cours de laquelle un acide est fabriqué par l'organisme suite à une mauvaise oxygénation des tissus.

Dans les acidoses métaboliques, la réaction ventilatoire est rapide, elle implique une hyperventilation pour abaisser la quantité de dioxyde de carbone dans le sang, qui doit normalement diminuer en quelques minutes.

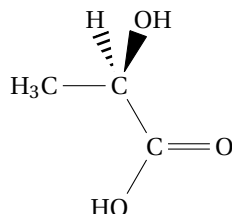
Le sang contient, à l'état normal, $1,65 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions hydrogénocarbonate et $0,060 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de dioxyde de carbone dissous, les concentrations en base et en acide pouvant être régulées par contrôle de leur excrétion : CO_2 par voie respiratoire (rapide) et HCO_3^- par voie rénale (lente).

A l'aide de l'expression de la constante d'acidité du couple CO_2/HCO_3^- , expliquer comment une hyperventilation permet de corriger une acidose métabolique.

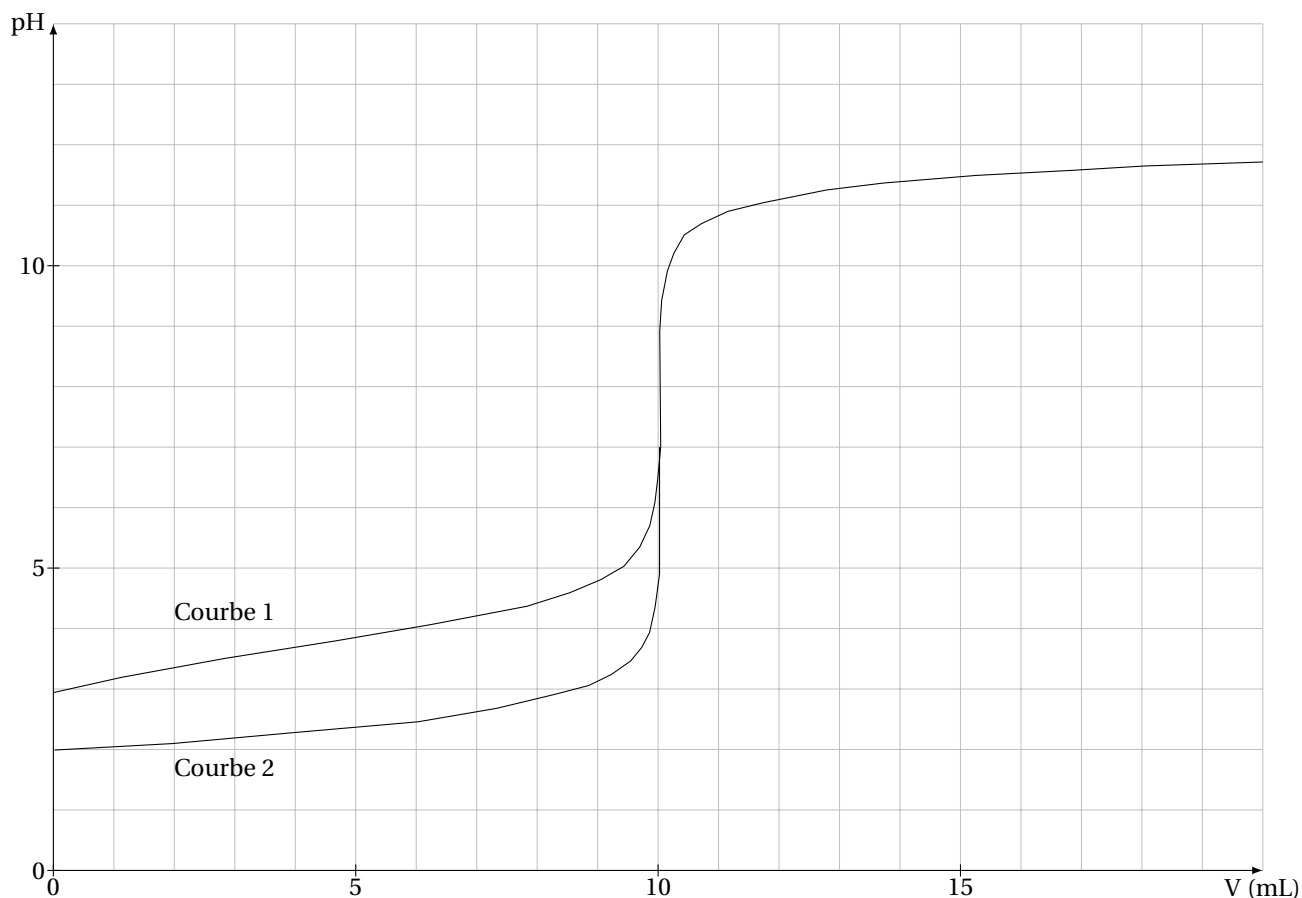
3. Un acide de l'organisme : l'acide lactique

L'acide produit par l'organisme lors d'une acidose métabolique est l'acide lactique. C'est un acide faible de formule brute $C_3H_6O_3$.

- (a) Recopier la représentation de l'acide lactique figurant ci-dessous, puis entourer et nommer les groupes caractéristiques.



- (b) La figure représente deux courbes de titrage pH-métrique de deux solutions aqueuses acides différentes par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Les deux acides sont l'acide chlorhydrique, un acide fort et l'acide lactique, un acide faible.



La concentration molaire en soluté apporté des deux solutions aqueuses d'acide est $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Calculer le pH de la solution d'acide fort avant l'ajout de la solution aqueuse de soude et en déduire la courbe correspondant à son titrage pH-métrique.
- L'acide lactique est l'acide du couple $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH} / \text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COO}^-$. Ecrire l'équation de la réaction de titrage de l'acide lactique par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
- Quelles propriétés doit avoir une réaction de dosage ?
- Définir l'équivalence.
- Utiliser la méthode des tangentes pour déterminer les coordonnées du point équivalent (V_E, pH_E). Le tracé doit rester apparent sur l'annexe, à rendre avec la copie.
- On envisage de recommencer ce dosage de façon régulière et on souhaite gagner du temps. Pour cette raison on envisage un dosage colorimétrique et non pH-métrique. Voici quelques indicateurs colorés typiques, indiquer et justifier quel indicateur pourrait convenir, et décrire le ou les changements de couleur qui seraient observés à l'équivalence.

Indicateur coloré	Teinte acide	Teinte basique	pK_a
Hélianthine	Jaune orangé	Rouge	3,7
Vert de bromocrésol	Jaune	Bleu	4,7
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleu	7,0
Phénothaleïne	Incolore	Fuschia	9,4

- vii. Montrer que pour un volume de solution aqueuse de soude ajouté égal à $\frac{V_E}{2}$, le pH de la solution vaut pK_a . En déduire une estimation du pK_a de l'acide lactique.

► Exercice 4

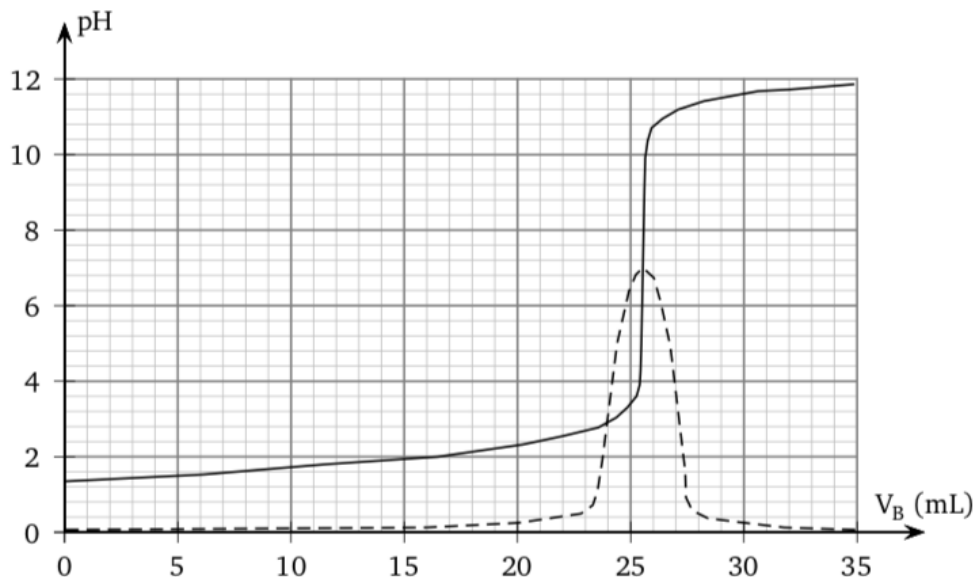
L'aquariophilie est une passion qui touche de plus en plus d'amateurs mais aussi de néophytes. De nombreux facteurs peuvent contribuer à un déséquilibre dangereux pour la vie et la santé des poissons. Il est donc nécessaire de contrôler régulièrement la qualité de l'eau.

Le pH de l'eau est la première grandeur qu'il faut mesurer, au moins une fois par semaine, et ajuster éventuellement. En effet, certains poissons ne peuvent évoluer que dans un milieu acide (c'est le cas des poissons d'Amazonie comme les Néons ou les Tétras), d'autres dans un milieu basique (c'est le cas des poissons d'Amérique Centrale comme les Platy et les Molly). Aucun de ces poissons ne tolère une trop forte teneur en ions ammonium NH_4^+ ou en ions nitrite NO_2^- : le cycle de l'azote doit donc être surveillé en évitant soigneusement la surpopulation de l'aquarium et l'excès de nourriture.

D'après « Poissons et aquariums »— édition Larousse.

1. Etude d'une solution commerciale destinée à diminuer le pH de l'aquarium

Sur l'étiquette du produit on peut lire que la solution commerciale S_0 est constituée d'acide chlorhydrique (+) mais aucune concentration n'est indiquée. La transformation conduisant à l'acide chlorhydrique étant totale, la concentration c_0 de la solution commerciale est égale à la concentration en ions H_3O^+ . On cherche à déterminer cette concentration en faisant un titrage pH-métrique. Pour cela on dilue 50 fois la solution commerciale et on procède au titrage d'un volume $V_A = 20,0$ mL de la solution diluée S_A à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium S_B de concentration molaire en soluté apporté $c_B = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On obtient la courbe de la figure. On a également fait apparaître la courbe représentant la dérivée du pH en fonction du volume de soude versé.



- Ecrire l'équation de la réaction support du titrage.
- Quelles propriétés doit avoir une réaction de dosage ?
- Définir l'équivalence.
- En déduire la valeur de la concentration des ions oxonium dans la solution diluée S_A .
- Montrer que dans la solution commerciale, la concentration des ions oxonium H_3O^+ est voisine de $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette valeur sera utilisée pour la suite de l'exercice.

vi. Parmi les indicateurs suivants, lequel utiliser comme indicateur de fin de réaction du dosage et pourquoi ?

Indicateur coloré	Teinte acide	Teinte basique	
Hélianthine	Jaune orangé	Rouge	3,7
Vert de bromocrésol	Jaune	Bleu	4,7
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleu	7,0
Phénolphtaléine	Incolore	Fuschia	9,4

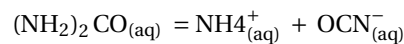
vii. Représenter son diagramme de prédominance.

viii. Décrire le changement de couleur observé lors de l'équivalence.

ix. On désire diminuer le pH de l'eau de l'aquarium et l'amener à une valeur proche de 6 alors qu'il était initialement égal à 7. Sur le mode d'emploi du fabricant on peut lire qu'il faut verser, en une fois, 20 mL de la solution commerciale dans 100 L d'eau. Pour simplifier le calcul, on considérera que le volume final reste égal à 100 L. Quelle serait la valeur du pH final de l'eau de l'aquarium s'il n'y avait qu'une simple dilution des ions H_3O^+ ?

2. Etude de la formation des ions ammonium.

L'urée, de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, est un polluant de l'aquarium. Elle est contenue dans les déjections de certains poissons et conduit, au cours d'une réaction lente, à la formation d'ions ammonium et d'ions cyanate OCN^- selon l'équation :



L'étude de la cinétique de cette réaction (1) peut être réalisée par conductimétrie. Pour cela on prépare un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution d'urée de concentration molaire en soluté apporté égale à $c = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et on suit sa décomposition en la maintenant dans un bain marie à 45°C . à différentes dates, on mesure la conductivité σ de la solution.

(a) Montrer que la concentration de la solution en ions NH_4^+ peut être déterminée à partir de la mesure de la conductivité σ de la solution, les conductivités molaires ioniques étant connues.

(b) *Evolution du système chimique*

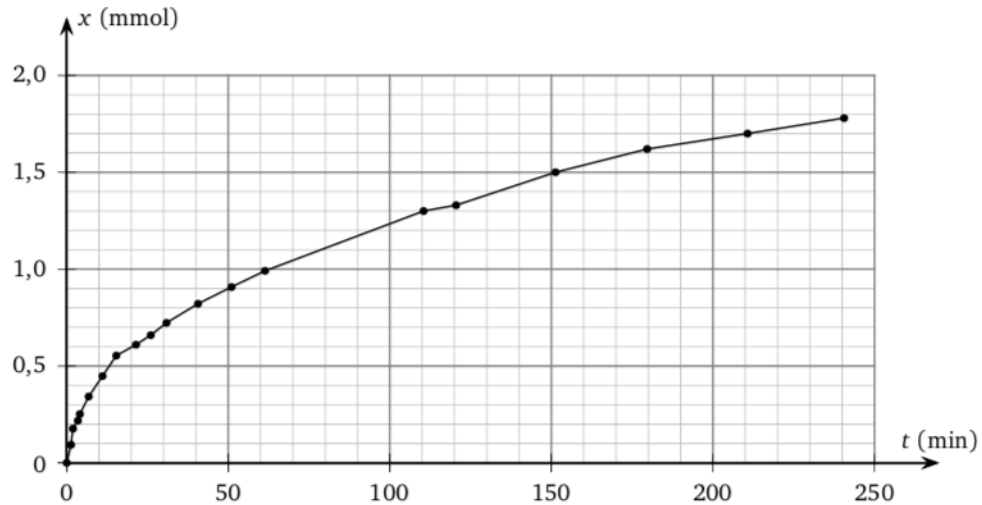
i. Compléter littéralement le tableau descriptif de l'évolution du système.

Équation		$(\text{NH}_2)_2\text{CO}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{OCN}^-_{(\text{aq})}$		
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0$			
État en cours	x			
État final en considérant la réaction totale	$x_{\text{max}} =$			

ii. En déduire la relation, à chaque instant, entre la concentration en ions ammonium en solution et l'avancement de la réaction.

iii. Calculer l'avancement maximal x_{max} .

- (c) On peut représenter l'évolution de l'avancement de la réaction en fonction du temps. Par lecture graphique, trouver $x_{110} = x(t = 110 \text{ min})$ l'avancement à l'instant de date $t = 110 \text{ min}$ et en déduire le taux d'avancement $\tau = \frac{x_{110}}{x_{\max}}$.



- (d) En poursuivant l'expérience pendant une durée suffisante, on obtient une concentration finale : $[\text{NH}_4^+]_f = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Déterminer le taux d'avancement final de cette transformation. Cette transformation est-elle totale ?
- (e) Les ions ammonium finissent par se transformer en ions nitrate dont l'accumulation risque de compromettre la vie des poissons. Ces derniers ions constituent un aliment essentiel pour les plantes vertes de l'aquarium. Expliquer pourquoi dans les livres d'aquariophilie, on dit que l'aquarium doit être « bien planté ».