

**Exercice 1** Titrage d'un médicament

On dissout un comprimé « ibuprofène 400 mg » dans 40 mL d'eau. On dose la solution obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ , de concentration  $C_b = 0,20 \text{ mol/L}$ .

On trouve un volume équivalent  $V_E = 9,7 \text{ mL}$ . L'ibuprofène sera noté  $\text{R-COOH}$ , de masse molaire  $M(\text{R-COOH}) = 206 \text{ g/mol}$ .

1. Donner les caractéristiques d'une équation de dosage.
2. Calculer  $n_V$ , la quantité d'hydroxyde de sodium versée à l'équivalence.
3. En déduire la masse d'ibuprofène contenue dans le comprimé.

**Exercice 2** Titrage de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un conservateur utilisé dans de nombreux cosmétiques et produits pharmaceutiques. Il est naturellement présent dans le propolis (sous-produit du miel) et dans les canneberges (arbustes à baies rouges comestibles). Il est aussi souvent utilisé comme conservateur (E 210) dans certains aliments tels que les jus de fruits. L'acide benzoïque et ses sels (benzoate de sodium ou de potassium) sont efficaces contre les levures et à un moindre degré, contre les moisissures. Ils sont peu actifs contre les bactéries mais agissent tout de même sur les bactéries lactiques. La solubilité d'une espèce chimique représente, à une température donnée, la quantité de matière maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre par litre de solution. Il s'agit ici d'étudier l'évolution de la solubilité de l'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(s)}$  dans l'eau en fonction de la température. La solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau augmente quand la température augmente. Cette propriété est utilisée dans un procédé de purification des produits : la recristallisation.

Données :

- Masse molaire moléculaire de l'acide benzoïque  $M = 122 \text{ g/mol}$
- Constante d'acidité du couple  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-_{(aq)} : K_A = 2,0 \times 10^{-5}$

L'acide benzoïque se présente à l'état pur sous la forme de cristaux blancs. La dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau se traduit par l'équation suivante :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(s)} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}$

Une solution saturée est obtenue lorsque l'acide benzoïque solide reste présent dans la solution. À  $24^\circ\text{C}$ , on peut dissoudre au maximum 3,26 g d'acide benzoïque par litre de solution.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.
2. Déterminer la concentration molaire apportée  $c$  dans un litre de solution saturée d'acide benzoïque à  $24^\circ\text{C}$ . En déduire la valeur de la solubilité  $s$  de l'acide benzoïque à  $24^\circ\text{C}$  exprimée en mol/L.
3. Déterminer l'avancement maximal de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau dans un volume de 20,0 mL de solution saturée.
4. Le pH de cette solution vaut 2,9. Déterminer l'avancement final puis le taux d'avancement final de la réaction. La transformation correspondante est-elle totale ?

Plusieurs solutions saturées d'acide benzoïque sont préparées selon le protocole suivant :

- À une masse de 0,55 g d'acide benzoïque placée dans un erlenmeyer, ajouter 100 mL d'eau distillée.
- Chauffer au bain-marie afin de dissoudre l'acide benzoïque.
- Refroidir sous courant d'eau froide jusqu'à une température supérieure de  $5^\circ\text{C}$  à la température  $\theta$  souhaitée.
- Verser le contenu de l'erlenmeyer dans un bécher thermostaté à la température  $\theta$ .

- Attendre que la température se stabilise.
- Prélever un volume  $V_p = 20,0$  mL de solution surnageante. Placer cette solution dans un bécher thermostaté.

Différentes solutions saturées d'acide benzoïque sont ainsi obtenues à différentes températures  $\theta$  allant de  $24^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$ . Chacune des solutions est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 5,0 \times 10^{-2}$  mol/L ; le volume titré est  $V_p = 20,0$  mL.

On s'intéresse ici au titrage de la solution obtenue à  $24^\circ\text{C}$ . La courbe obtenue lors de ce titrage donnant l'évolution du pH en fonction du volume  $V_b$  d'hydroxyde de sodium versé est représentée ci-dessous :

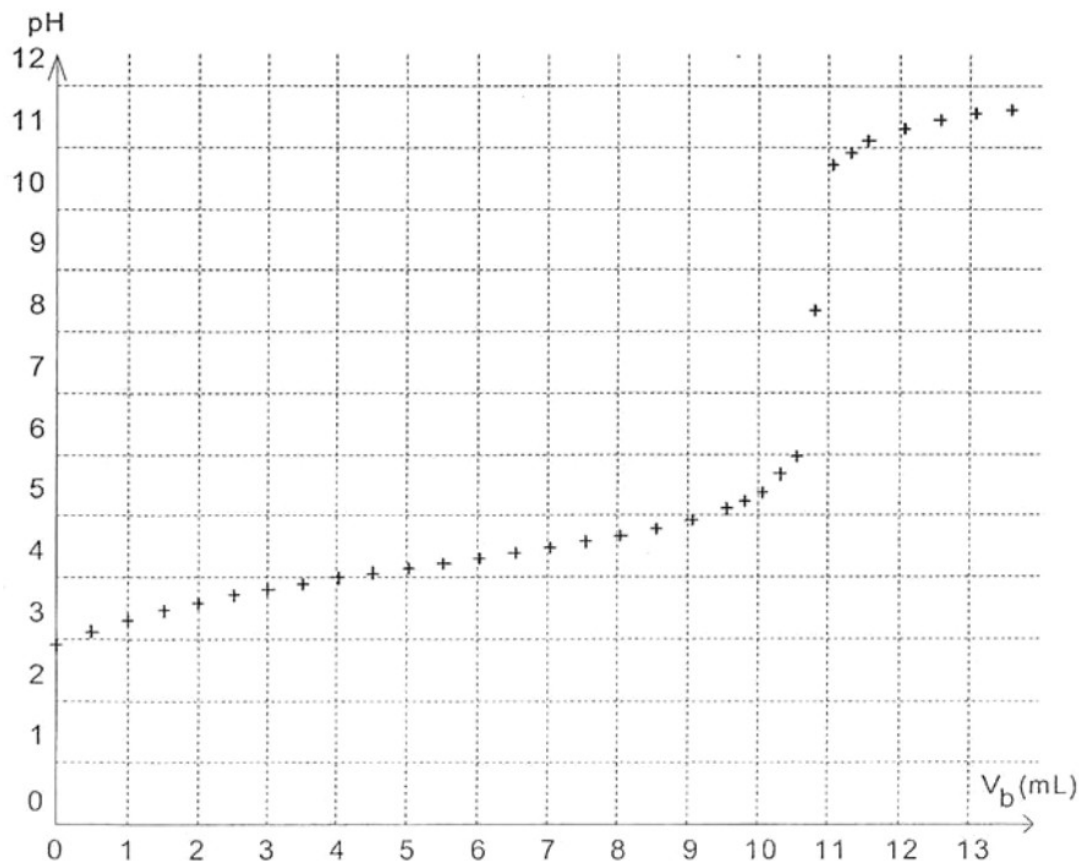


FIGURE 1 – Courbe de titrage

- Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu lors du titrage de l'acide benzoïque et montrer qu'elle peut être considérée comme totale.
- Définir l'équivalence du titrage.
- Déterminer par une méthode graphique que l'on fera apparaître sur la courbe ci-dessus le volume  $V_{bE}$  de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.
- Calculer la concentration molaire  $c$  d'acide benzoïque dissous dans la solution. En déduire la valeur de la solubilité de l'acide benzoïque à  $24^\circ\text{C}$ .
- En déduire la masse maximale d'acide benzoïque que l'on peut dissoudre dans 100 mL de solution à  $24^\circ\text{C}$ . Comparer cette masse à celle introduite initialement et expliquer alors l'expression « solution saturée » employée.
- Quel indicateur coloré serait adapté à ce titrage acido-basique ? Pourquoi faudrait-il l'utiliser en petite quantité ?

Les valeurs des solubilités des différentes solutions ont été mesurées suivant la même méthode, puis traitées par un tableur-grapheur. Le graphe ci-dessous représente l'évolution de la solubilité  $s$  en fonction de la température  $T$ .

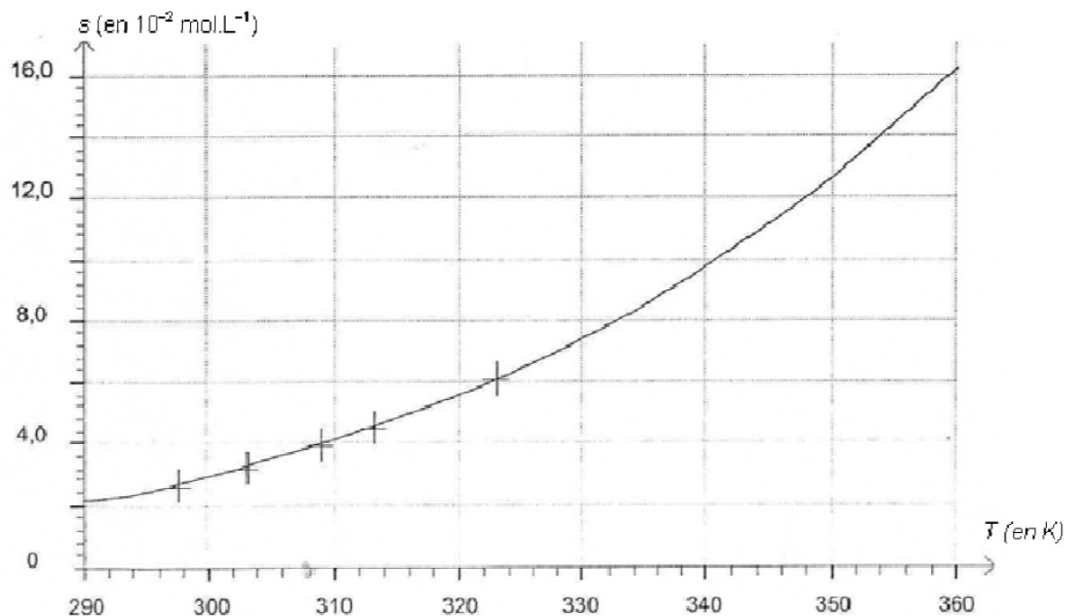


FIGURE 2 – Solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température

11. On note  $K^\circ$  la constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau. Exprimer  $K^\circ$ . Quelle propriété associée à  $K^\circ$  le graphe précédent met-il en évidence ?

### Exercice 3 Titrage d'une amine

On cherche à déterminer la formule brute d'une amine  $C_nH_{2n+1}NH_2$ . Pour cela on dissout une masse  $m = 0,146 \text{ g}$  d'amine dans 100 mL d'eau et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c_1 = 2,5 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ . La courbe de titrage est représentée ci-dessous.

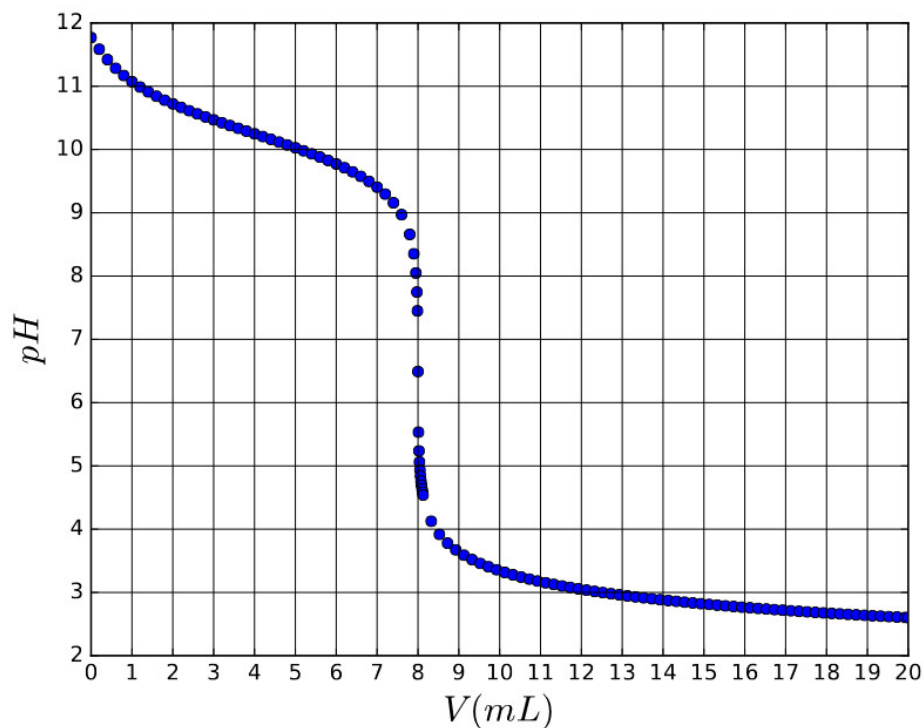


FIGURE 3 – pH de la solution en fonction du volume de solution titrante versé

1. Proposer l'équation de la réaction de titrage. Quelles propriétés doit vérifier cette réaction ?



- Déterminer la quantité de matière de l'amine et en déduire sa formule brute.
- Évaluer, sous certaines hypothèses, le  $pK_A$  de l'amine.
- Montrer alors que la réaction de titrage est bien quantitative.

Masses molaires atomiques :  $M(H) = 1,0 \text{ g/mol}$ ;  $M(C) = 12,0 \text{ g/mol}$ ;  $M(N) = 14,0 \text{ g/mol}$ .

#### Exercice 4 Crampes et acide lactique

De manière simplifiée, les crampes résultent d'une accumulation importante d'acide lactique  $\text{CH}_3\text{CHOCOOH}$  dans le sang.

Le pH du sang est principalement imposé, sur un temps court, par le couple  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  (où  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est le dioxyde de carbone dissout dans le sang aussi noté  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_{2(aq)}$ ). Au repos, les concentrations en  $\text{CO}_{2(aq)}$  et en ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  sont respectivement de 2,2 mmol/L et 22 mmol/L.

Données :

- $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  :  $K_{a,1} = 4,0 \times 10^{-7}$
- $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  :  $K_{a,2} = 5,0 \times 10^{-11}$
- $\text{CH}_3\text{CHOCOOH}/\text{CH}_3\text{CHOCOO}^-$  :  $K_{a,3} = 1,4 \times 10^{-4}$
- Les réactions acido-basiques sont des réactions rapides.
- La quantité d'ions hydrogénocarbonate dans le sang est régulée par la respiration et les reins sur une échelle de temps long.

- Expliquer l'origine des espèces carbonées présentes dans le sang.
- Calculer le pH du sang d'une personne au repos.
- Que dire de la concentration en ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  à ce pH ?

Au cours d'un effort intense, il se forme de l'acide lactique au niveau des muscles.

- Expliquer quantitativement pourquoi c'est l'ion hydrogénocarbonate qui élimine essentiellement l'acide lactique en le transformant en sa base conjuguée.

À la suite d'un effort violent, la concentration en acide lactique passe à 3 mmol/L.

- Comment varie qualitativement le pH ?
- Calculer le pH sanguin immédiatement après l'effort.
- Montrer qu'en titrant par une base forte un prélèvement sanguin préalablement acidifié par un ajout d'un excès d'acide fort, on peut déterminer la concentration totale en acide lactique et en sa base conjuguée. Représenter qualitativement la courbe de titrage pH-métrique.

exTitrage de l'acide citrique dans la limonade La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera ici désigné sous la forme  $\text{H}_3\text{A}$ . Afin de doser l'acide citrique de la limonade, on met en œuvre le mode opératoire suivant :

"À l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors 50,0 mL de limonade et les verser dans un erlenmeyer. Effectuer le titrage par la soude décimolaire".

- Pourquoi est-il nécessaire de dégazer la limonade avant de réaliser le titrage de l'acide citrique par la soude ?

La courbe de simulation du titrage de 50,0 mL d'acide citrique par la soude décimolaire est représentée ci-après. Les diagrammes de distribution des différentes espèces ( $\text{H}_3\text{A}$ ,  $\text{H}_2\text{A}^-$ ,  $\text{HA}^{2-}$  et  $\text{A}^{3-}$ ) y sont également représentés.

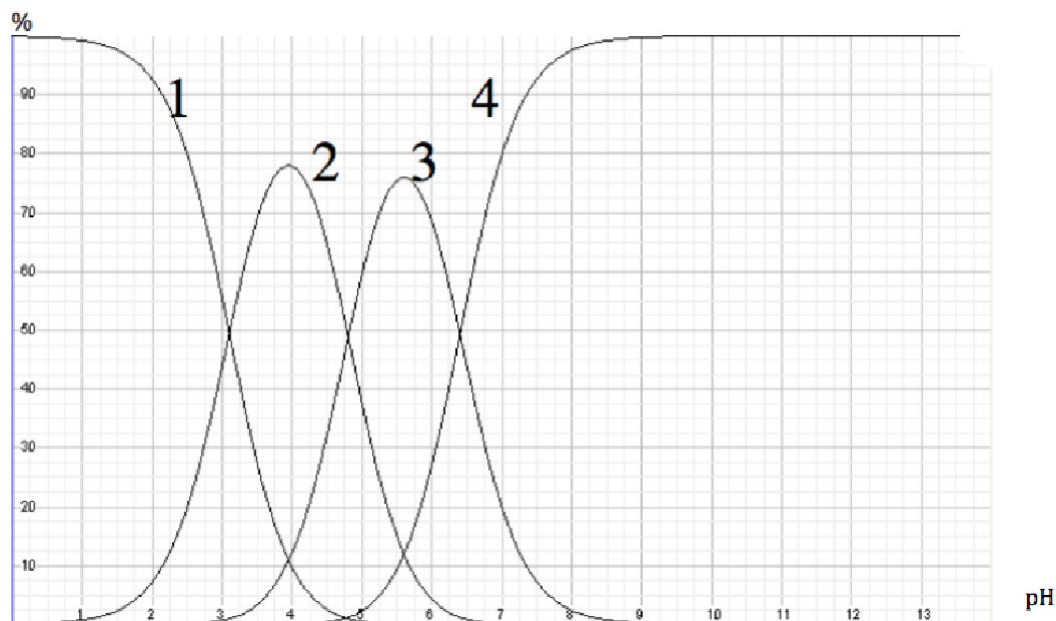


FIGURE 4 – Simulation du titrage de la solution d'acide citrique

2. Identifier les courbes 1 à 4.
  3. Déterminer graphiquement les  $pK_A$  des différents couples acido-basiques de l'acide citrique. Justifier la réponse.
  4. Donner la (les) réaction(s) de dosage.
  5. Justifier l'observation d'un seul saut de pH.
  6. Déterminer la valeur du volume équivalent en explicitant la méthode utilisée.
  7. En déduire la concentration en acide citrique  $H_3A$  dans la limonade.
- On donne les zones de virage et les couleurs des formes acides et basiques de quelques indicateurs colorés acido-basiques :

indicateur	zone de virage	teinte acide	teinte basique
hélianthine	3,2 - 4,4	rouge	jaune
bleu de bromothymol	6 - 7,6	jaune	bleu
paranitrophénol	5,4 - 6,6	incolore	jaune
phénolphtaléine	8,2 - 10	incolore	rose

8. Quel est, dans la liste d'indicateurs colorés ci-dessus, celui qui convient pour le dosage précédent? Justifier la réponse.

### Exercice 5 Titrage d'un mélange d'acide méthanoïque et de chlorure d'ammonium

On réalise le titrage d'un volume  $V_a = 10,0$  mL d'un mélange d'acide méthanoïque  $HCOOH$  ( $pK_{A1} = 3,8$ ; concentration  $C_1$ ) et de chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  ( $pK_{A2} = 9,2$ ; concentration  $C_2$ ) par de la soude (concentration  $C_b = 0,10$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ ).

On donne ci-dessous les courbes du titrage suivi par pH-métrie et par conductimétrie (conductivité corrigée de la dilution) :

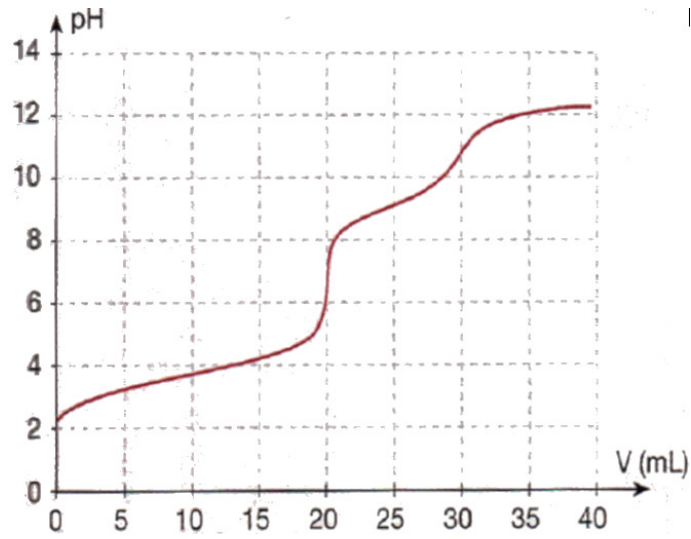


FIGURE 5 – Suivi pHmétrique du titrage

1. Commenter et interpréter l'allure de la courbe de suivi pH-métrique.
2. En déduire les concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .
3. Retrouver graphiquement les valeurs de  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$ .