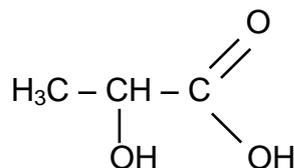


Injections alcalinisantes

Des solutions d'hydrogencarbonate de sodium ou de lactate de sodium sont utilisées en injection par les médecins pour leurs propriétés alcalinisantes (traitement de l'excès d'acidité)

L'ion lactate est la base conjuguée de l'acide lactique (ou acide 2-hydroxypropanoïque) de formule :



1. Recopier la formule de l'acide lactique. Entourer et nommer les groupes caractéristiques (ou fonctionnels) présents dans la molécule d'acide lactique.

L'acide lactique sera noté AH dans la suite du problème.

2. Écrire la formule semi-développée de l'ion lactate. L'ion lactate sera noté A^- dans la suite du problème.

3. Pour vérifier la concentration d'une solution commerciale, on procède à un titrage pH-métrique des ions lactate contenus dans cette solution.

On prélève un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution S de lactate de sodium et l'on y verse une solution d'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ de concentration molaire en soluté apporté $C_2 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure le pH au fur et à mesure de l'addition d'acide. On obtient la courbe en annexe.

3.1. Écrire l'équation de la réaction du titrage, la transformation associée étant considérée comme totale.

3.2. Déterminer graphiquement le volume d'acide versé à l'équivalence V_{2E} , en indiquant la méthode choisie.

3.3. En déduire la concentration molaire en soluté apporté C_1 de la solution de lactate de sodium. On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.

3.4. Pour vérifier que la réaction support du dosage est bien totale, on se place dans un cas particulier avant l'équivalence lorsque l'on a versé $9,0 \text{ mL}$ d'acide.

3.4.1 Calculer la quantité d'ions oxonium H_3O^+ introduite dans ces conditions.

3.4.2 Le pH de la solution est alors égal à 4,0. Calculer la quantité d'ions oxonium H_3O^+ alors présente dans la solution.

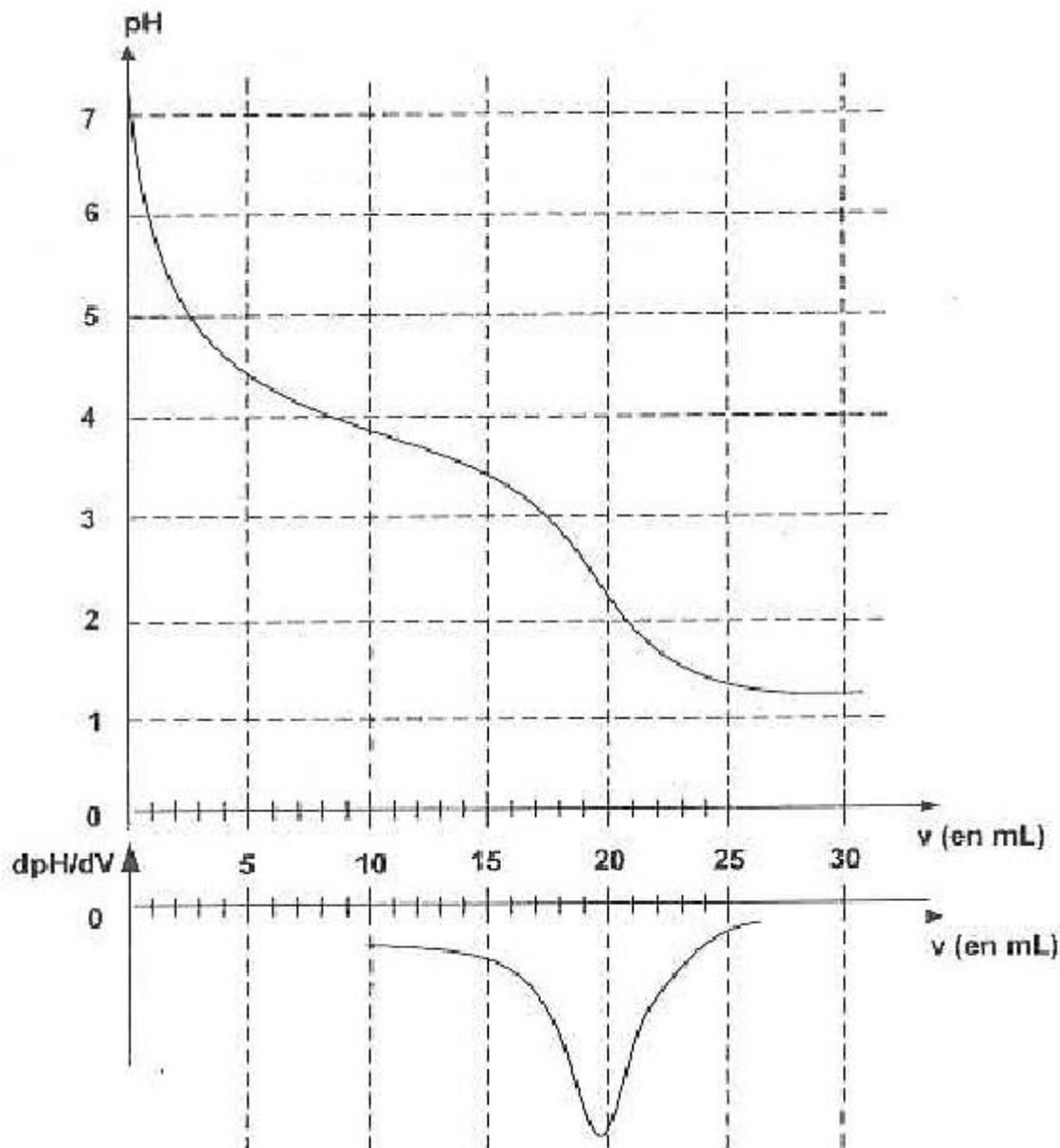
3.4.3 En déduire que la transformation pouvait être considérée comme totale.

4. Dans le foie les ions lactate se décomposent en quelques heures en libérant des ions hydrogencarbonate HCO_3^- .

4.1. Écrire l'équation de la réaction des ions hydrogencarbonate HCO_3^- avec les ions oxonium H_3O^+ contenus dans une solution acide. (Se référer aux couples indiqués dans les données). La transformation associée sera considérée comme totale.

4.2. Quelle est la conséquence d'une injection de lactate ou d'hydrogencarbonate de sodium sur le pH des liquides physiologiques contenus dans le corps en cas d'excès d'acidité ?

Données : Couples AH/A^- ; $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$; $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$; $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$.



Analyse d'un lait

Les parties 1. et 2. de cet exercice sont indépendantes et peuvent être traitées séparément.

On se propose de déterminer les masses en ions chlorure et en acide lactique présents dans un lait.

1. DOSAGE PAR CONDUCTIMÉTRIE

1.1. On prélève un volume $V_0 = 20,0$ mL de lait (solution S_0) et on les introduit dans une fiole jaugée de volume $V_S = 100,0$ mL.

On complète avec de l'eau distillée et on homogénéise pour obtenir une solution S, de concentration C_S . Quel rapport existe entre la concentration C_0 de la solution S_0 et la concentration C_S de la solution S ?

1.2. On verse un volume $V_1 = 10,0$ mL de la solution S dans un bécher et on y ajoute environ 250 mL d'eau distillée. Indiquer précisément le protocole à suivre pour prélever 10,0 mL de solution S (matériel utilisé, manipulations à effectuer).

1.3. On plonge ensuite dans le bécher une cellule conductimétrique.

Initialement et après chaque ajout, mL par mL, d'une solution aqueuse de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration $C_2 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ on détermine la conductivité du milieu réactionnel.

Indiquer, sur un schéma annoté, le dispositif expérimental à mettre en place.

Le suivi conductimétrique du dosage permet d'obtenir la courbe d'évolution de la conductivité σ du milieu réactionnel en fonction du volume V_2 de la solution de nitrate d'argent versé (**document N°1 donné en ANNEXE N°2, à rendre avec la copie**). La transformation chimique, rapide, met uniquement en jeu les ions chlorure et les ions argent selon l'équation de réaction :



Rappel : *Le chlorure d'argent AgCl est un solide blanc, pratiquement insoluble dans l'eau, qui noircit à la lumière.*

1.4. Quelle est l'origine de la conductivité initiale de la solution ?

1.5. En utilisant les valeurs des conductivités molaires ioniques données ci-dessous, interpréter la variation de la valeur de la conductivité σ du milieu réactionnel au cours du dosage.

$$\begin{aligned} \text{À } 25^\circ\text{C} : \quad & \lambda(\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 76,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1} \\ & \lambda(\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}) = 71,4 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1} \\ & \lambda(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}) = 61,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.6. Quel événement correspond au point particulier apparaissant sur la courbe $\sigma = f(V_2)$?

1.7. Déterminer, en utilisant cette courbe, le volume V_{2E} de solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.

1.8. Quelle est à l'équivalence la relation entre la quantité de matière en ions argent introduits et la quantité de matière en ions chlorure initialement présents ?

1.9. En déduire la concentration molaire C_S en ions chlorure initialement présents dans la solution S, puis celle C_0 dans le lait.

1.10. La masse d'ions chlorure présents dans un litre de lait doit être comprise entre 1,0 g et 2,0 g.

Calculer la masse d'ions chlorure présents dans le lait étudié et conclure.

Donnée : masse molaire des ions chlorure : $M(\text{Cl}^-) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. DOSAGE DE L'ACIDE LACTIQUE

Un lait frais ne contient pas d'acide lactique. En vieillissant, le lactose présent dans le lait se transforme en acide lactique, noté par la suite HA.

On dose l'acide lactique, considéré comme le seul acide présent dans le lait étudié, par une solution d'hydroxyde de sodium : $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ (soude) de concentration $C_B = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On prélève un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de lait que l'on place dans un bécher et on suit l'évolution du pH en fonction du volume V_B de soude versé.

2.1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange. Quelles caractéristiques doit présenter cette réaction pour être adaptée à un dosage ?

2.2. Exprimer puis calculer la constante de réaction K correspondante. Conclure.

Données : couples acide/base :

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-_{(\text{aq})} & : \text{p}K_{A1} = 14,0 \\ \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O} & : \text{p}K_{A2} = 0,0 \\ \text{HA}_{(\text{aq})}/\text{A}^-_{(\text{aq})} & : \text{p}K_{A3} = 3,9 \end{aligned}$$

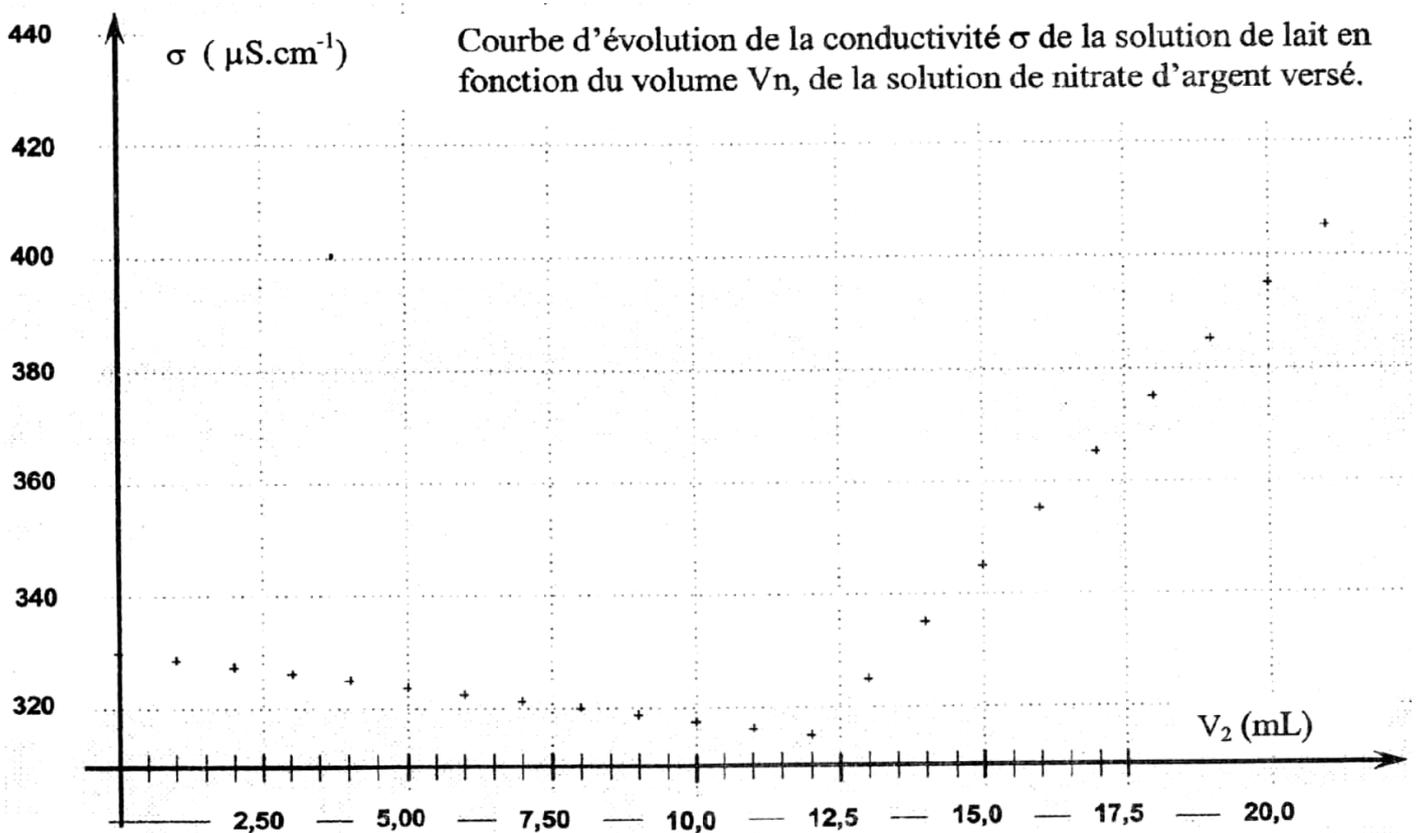
On obtient les valeurs données dans le tableau suivant :

V_B (mL)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	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	8,0	10,7	11,0	11,3	11,5

- 2.3. En utilisant un diagramme de prédominance, déterminer quelle est, entre $\text{HA}_{(\text{aq})}$ et $\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$ l'espèce chimique prédominante au début du dosage.
- 2.4. Pour quel volume de soude versé, $\text{HA}_{(\text{aq})}$ et $\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$ sont-elles présentes en quantités égales ?
- 2.5. Le tracé du graphe représentant l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé montre que l'équivalence acide base est atteinte pour un volume de soude $V_B = 12,0 \text{ mL}$.
En déduire la quantité de matière d'acide lactique présente dans le volume V_A de lait.
- 2.6. On considère qu'un lait frais a une concentration en acide lactique inférieure à $1,8 \text{ g.L}^{-1}$.
Quelle est la masse d'acide lactique présente dans un litre de lait ? Conclure ?
Donnée : masse molaire moléculaire de l'acide lactique : $M(\text{HA}) = 90 \text{ g.mol}^{-1}$.

ANNEXE (A RENDRE AVEC LA COPIE)

DOCUMENT N°1



Du chou dans l'abricot

les parties 1 et 2 sont indépendantes.

Les anthocyanes sont des colorants naturels présents dans de nombreux fruits rouges ou de pétales de fleurs.

Ils sont notamment présents dans les feuilles de chou rouge d'où il est aisé de les extraire.

La variation de structure des anthocyanes en fonction de l'acidité du milieu est une particularité de ces molécules.

Suivant le pH, 3 formes, avec des absorbances différentes, ont été mises en évidence (voir ANNEXE 3).

On souhaite utiliser le jus de chou rouge comme indicateur pour doser l'acide propanoïque utilisé dans

la synthèse de l'arôme d'abricot.

Afin de vérifier que l'utilisation du jus de chou rouge est judicieuse, un premier dosage à la date $t = 2$ min est réalisé par pH-métrie (voir ANNEXE 4).

1. ÉTUDE DU DOSAGE

- 1.1. Écrire l'équation bilan traduisant le titrage de l'acide propanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{aq} + HO^-_{aq}$).
- 1.2. Déterminer, en faisant apparaître les constructions sur la courbe de L'ANNEXE 4, le volume V et le pH à l'équivalence.
- 1.3. Quelle est la couleur de la solution initiale une fois le jus de chou rouge introduit ? Justifier votre réponse à l'aide des documents donnés dans les ANNEXES 3 et 4.
- 1.4. Le chou rouge peut-il être utilisé comme indicateur coloré dans ce dosage ? Justifier la réponse.
- 1.5. Utilisation de la courbe pour déterminer la constante d'acidité de l'acide propanoïque :
 - 1.5.1. Donner l'expression de la constante d'acidité de l'acide propanoïque.
 - 1.5.2. Que peut-on dire des concentrations en acide propanoïque et en ion propanoate lorsque la moitié du volume équivalent a été versé ?
 - 1.5.3. Donner alors l'expression de la constante d'acidité de l'acide propanoïque en fonction du pH lorsque la moitié du volume équivalent a été versé ?
 - 1.5.4. À partir de la valeur du pH lue sur la courbe à la demi équivalence, déterminer la valeur de la constante d'acidité de l'acide propanoïque.

Les anthocyanes du chou rouge sont utilisés dans la suite pour réaliser les dosages de l'acide propanoïque par colorimétrie.

2. SUIVI TEMPOREL DE LA SYNTHÈSE.

De l'arôme d'abricot est synthétisé à chaud à partir du mélange d'un volume $V_A = 20,0$ mL d'alcool noté A et d'un volume $V_B = 29,0$ mL d'acide propanoïque ($CH_3CH_2CO_2H$) en présence de $1,0$ mL d'acide sulfurique. On note $V_T = 50,0$ mL le volume total du système. Les réactifs sont introduits à la date $t = 0$.

Les données utiles à la résolution de l'exercice sont données dans L'ANNEXE 5 (à rendre avec la copie).

La réaction chimique a pour équation :



Afin de suivre l'évolution de cette transformation en fonction du temps, des prises d'essai de volume $V'_B = 3,0$ mL sont réalisées à intervalles de temps réguliers. Une trempe de chaque prise d'essai est effectuée dès son prélèvement ; cette opération consiste à ajouter une grande quantité d'eau distillée glacée à la prise d'essai.

Les acides (acide sulfurique et acide propanoïque restant) sont dosés par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 1,0$ mol.L⁻¹ en présence de jus de chou rouge.

- 2.1. Expliquer l'intérêt de la trempe en précisant le(s) facteur(s) cinétique(s) mis en jeu.
- 2.2. Déterminer la quantité de matière d'acide propanoïque $n_B(0)$ introduite à la date $t = 0$.
La quantité de matière initiale d'alcool A est $n_A(0) = 18.10^{-2}$ mol.
- 2.3. Déterminer l'avancement maximum de la transformation chimique.
- 2.4. Établir la relation entre la quantité n_B d'acide restant à la date t , la quantité $n_B(0)$ et l'avancement x de la transformation à cette date.
- 2.5. Dans le tableau suivant sont reportés les volumes de réactif titrant versés pour doser uniquement l'acide propanoïque :

t (min.)	0	2	5	10	15	20	25	30
V (mL)	23,3	-	17,8	14,8	13,7	13,3	13,0	13,0

V étant le volume de réactif titrant ajouté à l'équivalence dans la prise d'essai de volume V'_B .

Déterminer la quantité n'_B d'acide propanoïque présent dans la prise d'essai à la date $t = 30$ min. En déduire la quantité n_B d'acide propanoïque restant dans le milieu réactionnel de volume $V_T = 50,0$ mL.

- 2.6. Le taux d'avancement noté τ (tau) d'une réaction chimique étant défini à la date t comme le

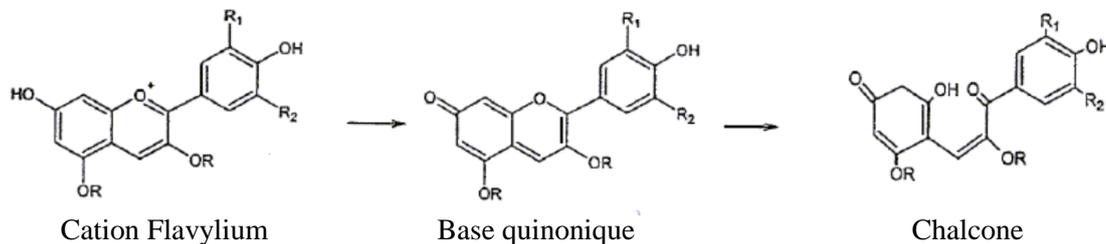
rapport de l'avancement à la date t sur l'avancement maximal de la réaction, déterminer le taux d'avancement de la transformation étudiée à la date $t = 30$ min.

2.7. Après avoir placé sur la courbe de l'ANNEXE 6 (à rendre avec la copie) la valeur déterminée dans la question 2.5., tracer la courbe donnée en ANNEXE 6. Peut-on considérer que la transformation est terminée après 30 minutes de chauffage à reflux ? Justifier.

2.8. Définir et déterminer le temps de demi-réaction.

ANNEXE 3

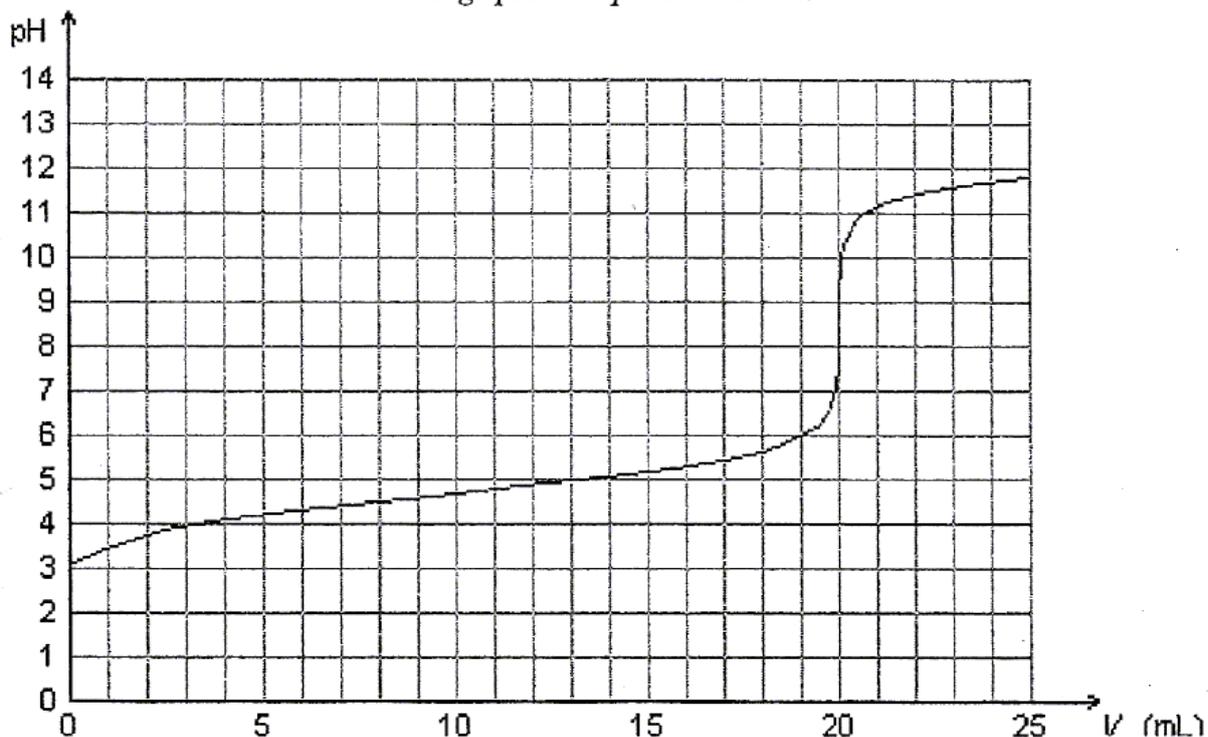
Les anthocyanes du chou



Espèces chimiques	Cation Flavylum	Base Quinonique		Chalcone
pH	3,0	6	8,5	13
Couleur	rouge	Bleu	Vert	Jaune

ANNEXE 4

Dosage pHmétrique à $t = 2$ min.



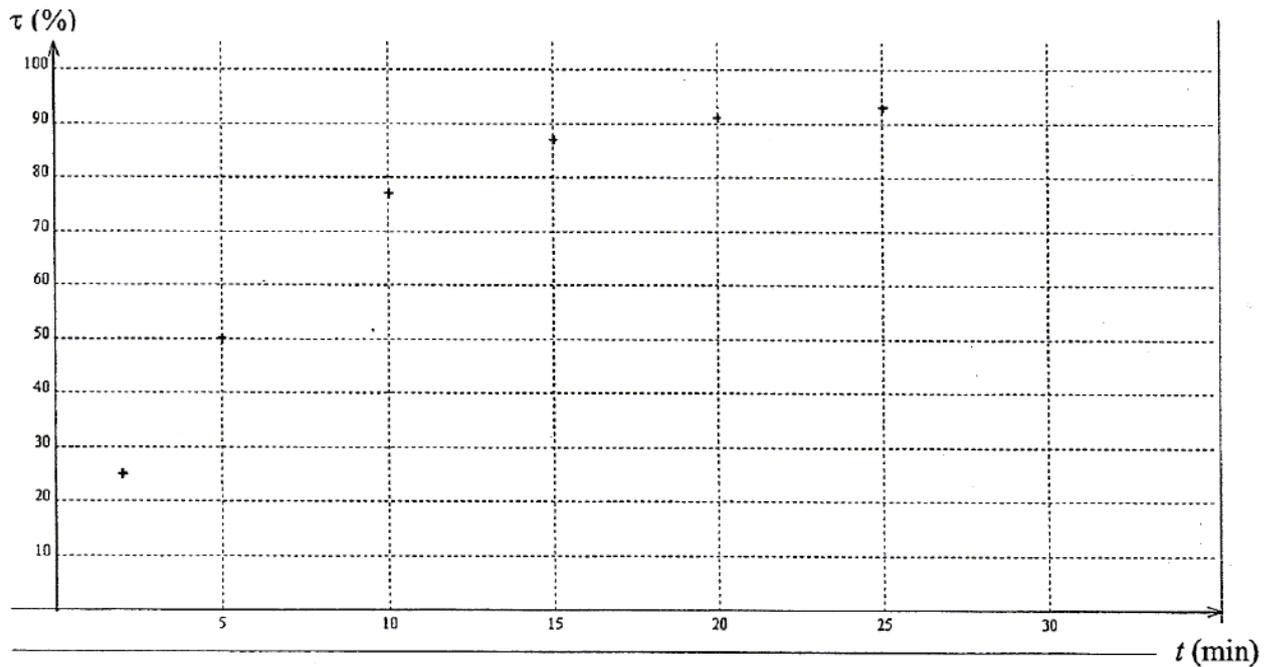
ANNEXE 5

réactifs et produits de la synthèse

	M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Masse volumique à 20°C en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	Température de fusion en $^\circ\text{C}$	Température d'ébullition en $^\circ\text{C}$	Solubilité avec l'eau
Acide propanoïque	74,0	0,99	-20,8	141	infinie
Alcool A	88,2	0,81	-117	128,5	faible
Éthanoate d'isoamyle	130,2	0,87	-78,5	142	faible

ANNEXE 6

Évolution du taux d'avancement en fonction du temps

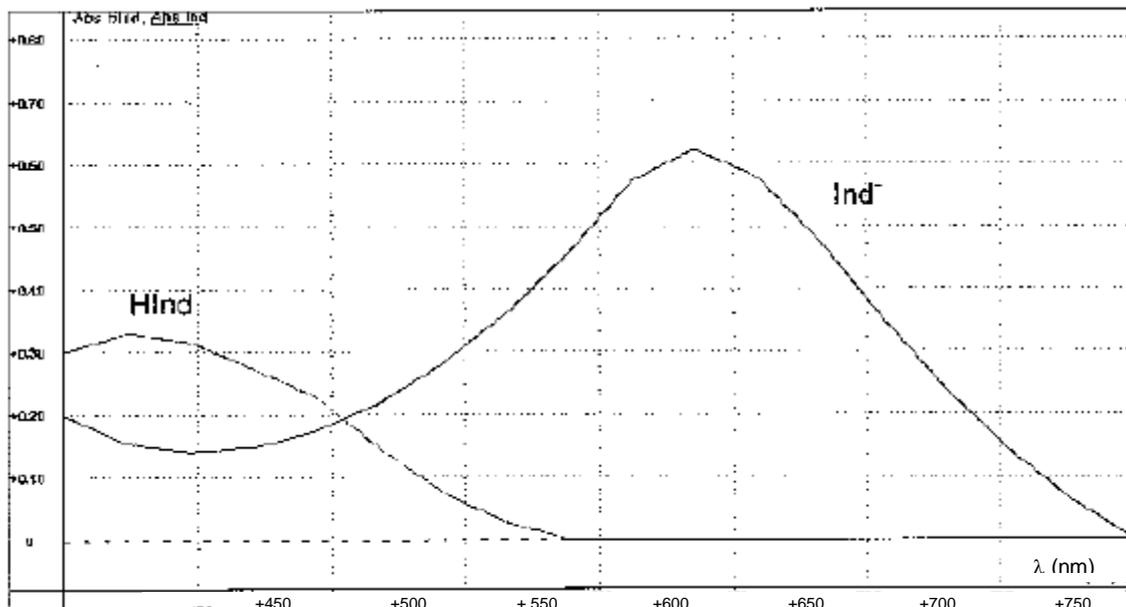


Le bleu de bromothymol

Le bleu de bromothymol est un indicateur coloré obtenu par synthèse. Il permet la mesure de pH des eaux de piscine ou d'aquarium. C'est un couple acide / base, noté $HInd / Ind^-$, la forme acide est jaune, la forme basique bleue. La teinte sensible est verte. Son pK_a est 6,8.

1. Étude spectrophotométrique

Les courbes ci-dessous représentent l'absorbance de l'espèce $HInd$ et celle de l'espèce Ind^- en fonction de la longueur d'onde λ .



- 1.1. Pour quelle longueur d'onde λ_1 l'absorbance de la forme $HInd$ est-elle maximale ?
Justifier la teinte jaune de la forme acide.

- 1.2. Avec quel appareil mesure-t-on l'absorbance ? Quelle est la relation entre l'absorbance d'une espèce chimique en solution et sa concentration molaire ?
- 1.3. L'appareil est réglé sur $\lambda = 600 \text{ nm}$. Quel est l'intérêt de ce réglage ?

2. Zone de virage.

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction du bleu de bromothymol avec l'eau. Utiliser les notations HInd et Ind⁻.
- 2.2. Donner l'expression de la constante d'acidité K_a .
- 2.3. La zone de virage de l'indicateur coloré correspond à l'intervalle de pH :

$$pK_a - 1 < \text{pH} < pK_a + 1$$
- 2.3.1. Tracer le diagramme de prédominance du bleu de bromothymol en fonction du pH. Indiquer, sur ce même tracé, les trois couleurs du bleu de bromothymol.
- 2.3.2. Exprimer le pH en fonction de pK_a , [HInd] et [Ind⁻]. Calculer le pH pour $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 100$. En déduire la teinte du bleu de bromothymol.

Chimie à usage domestique

On s'intéresse dans cet exercice à l'étude de deux produits ménagers d'usage courant.

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

1. Analyse d'un déboucheur de canalisations domestiques

Le DesTop® est un produit ménager qui permet de déboucher les canalisations. Sur l'étiquette on trouve les indications suivantes :

Contient de l'hydroxyde de sodium en solution
 20% en masse
 N'attaque pas l'émail
 Dissout toute matière organique



Corrosif

La solution commerciale S_c , de concentration c_c , étant trop concentrée, on la dilue 100 fois. On obtient une solution, notée S , d'apparence incolore.

1.1. Titrage, en présence d'un indicateur coloré, de la solution diluée de DesTop®
 Dans cette partie, on considère, pour simplifier, que le DesTop® est uniquement constitué d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$).

On prélève un volume $V = 50,0 \text{ mL}$ de la solution S que l'on verse dans un erlenmeyer. On y ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré, le bleu de bromothymol (B.B.T.). On dose par de l'acide chlorhydrique, ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$), de concentration $c_a = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Il faut verser un volume $V_E = 15,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique pour observer le changement de couleur de l'indicateur coloré.

Données :

Couples acide/base : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O} (\ell)$

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

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25°C

Bleu de bromothymol :

- teinte acide : jaune ; teinte basique : bleue ;

- dans le domaine de la zone de virage ($6 \leq \text{pH} \leq 7,6$) le B.B.T. prend une teinte verte

Masse molaire de l'hydroxyde de sodium : $M = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique du DesTop® : $\rho = 1,20 \text{ g.mL}^{-1}$

1.1.1. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique qui se produit lors du titrage.

1.1.2. Donner l'expression littérale puis calculer la valeur de la constante d'équilibre, notée K_1 , associée à la réaction.

1.1.3. Après avoir défini l'équivalence, établir l'expression de la concentration c de la solution diluée S . Calculer c .

1.1.4. Comment repère-t-on expérimentalement le passage à l'équivalence ?

1.1.5. En utilisant les indications du texte encadré et les données, calculer la concentration c_c de la solution commerciale S_c . Comparer avec le résultat du dosage.

1.2. Présence d'ammoniac dans le DesTop®

En réalité, la solution commerciale ne contient pas que de l'hydroxyde de sodium en solution. Quand on ouvre prudemment une bouteille de DesTop®, il se dégage notamment, une odeur d'ammoniac.

Données :

Couple ion ammonium / ammoniac : $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) / \text{NH}_3 (\text{aq})$

Constante d'acidité du couple ion ammonium / ammoniac :

$$K_A = 6,3 \times 10^{-10} \text{ donc } pK_A = 9,2 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Masse molaire de l'ammoniac : $M = 17,0 \text{ g.mol}^{-1}$

1.2.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac NH_3 et les ions oxonium H_3O^+ apportés par l'acide chlorhydrique lors du titrage.

1.2.2. Donner l'expression littérale puis calculer la valeur de la constante d'équilibre, notée K_2 , associée à l'équation de la réaction précédente.

1.2.3. Tracer le diagramme de prédominance du couple $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) / \text{NH}_3 (\text{aq})$ dont fait partie l'ammoniac.

1.3. Titrage pH-métrique de la solution diluée de DesTop®

On souhaite connaître la composition quantitative du DesTop® en ammoniac et en hydroxyde de sodium. On procède alors à une titrage pH-métrique, réalisé dans les conditions de l'expérience précédente, permettant de déterminer les concentrations molaires volumiques de l'ammoniac et des ions hydroxyde en solution.

Un logiciel permet de tracer les courbes $\text{pH} = f(V_a)$ et $\frac{d\text{pH}}{dV_a} = g(V_a)$. On obtient les graphes

de la figure 1 ci-dessous.

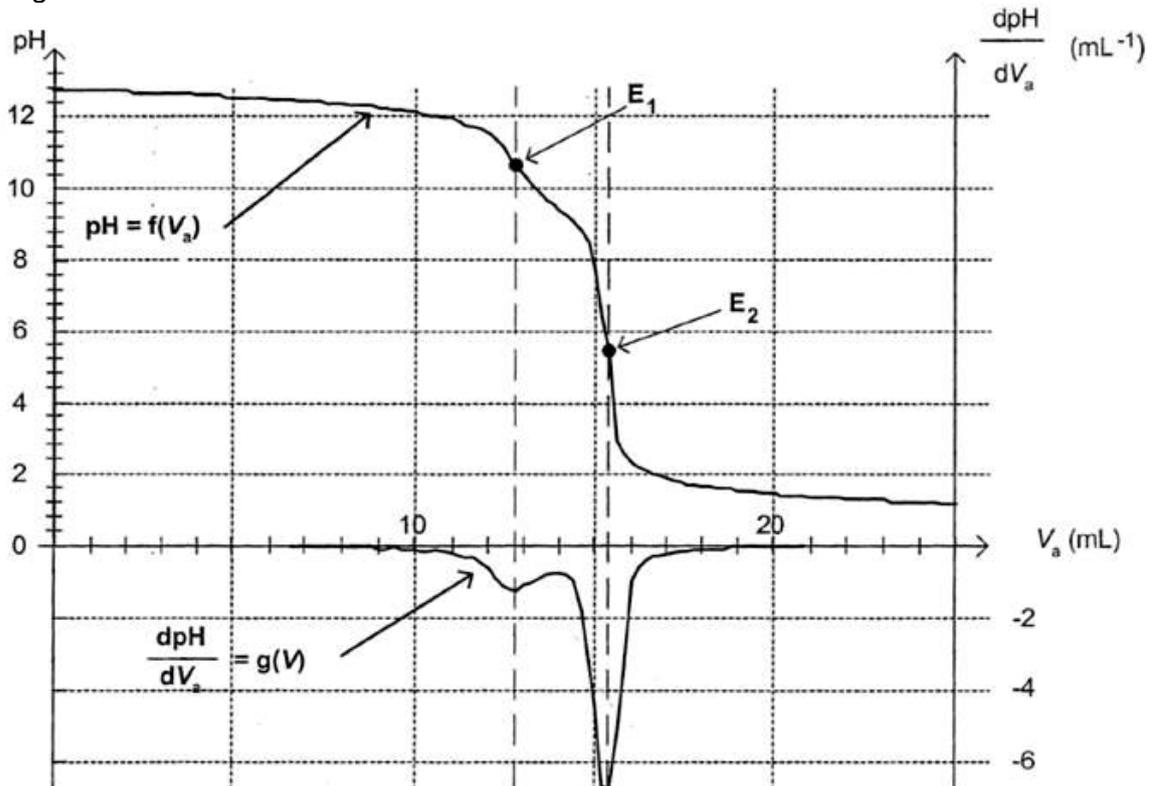


Figure 1

1.3.1. Justifier, à l'aide de la figure 1, le fait que l'indicateur coloré de l'expérience précédente a changé de couleur pour un volume $V_a = 15,0$ mL.

On admet que, lors du dosage d'une solution contenant un mélange d'ions hydroxyde et d'ammoniac par de l'acide chlorhydrique, ce dernier réagit d'abord avec les ions hydroxyde (ce qui correspond au premier point d'équivalence E_1) puis avec l'ammoniac (ce qui correspond au second point d'équivalence E_2).

1.3.2. Quelle est la valeur du pH au premier point d'équivalence E_1 ? Déduire, en s'aidant du diagramme établi à la question 1.2.3., que l'ammoniac est toujours présent dans le mélange à la première équivalence.

1.3.3. Déterminer graphiquement le volume équivalent V_{E_1} et en déduire la concentration en ions hydroxyde dans la solution diluée.

1.3.4. En raisonnant de la même façon qu'à la question 1.3.2., montrer que tout l'ammoniac a réagi à la seconde équivalence E_2 .

1.3.5. En déduire le volume V_a d'acide chlorhydrique qui a servi à doser l'ammoniac.

1.3.6. Calculer la concentration en ammoniac dans la solution diluée de DesTop®.

Détermination expérimentale du pKa d'un indicateur coloré : Le bleu de bromophénol

Le bleu de bromophénol est un indicateur coloré dont la forme acide, notée HIn, est jaune et dont la forme basique, notée In^- , est bleue.

Préparation de la solution mère.

On prépare, dans une fiole jaugée, deux litres d'une solution mère S_0 de bleu de bromophénol de concentration molaire en soluté apporté $C_0 = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Première partie : Étude de la solution mère

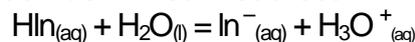
On considère un volume $V = 100$ mL de solution S_0 dont le pH est de 4,7.

1. Calculer la quantité de matière de bleu de bromophénol n_0 initialement introduite dans 100 mL de solution S_0 .

2. L'espèce HIn est un acide.

2.1. Donner la définition d'un acide selon Brønsted.

2.2. L'équation de la réaction de HIn sur l'eau est :



Donner les couples acide-base intervenant dans cette équation.

3. Étude de la réaction de HIn sur l'eau

3.1. Remplir le tableau d'avancement de la réaction, donné dans l'annexe à rendre avec la copie, en fonction de n_0 , x , x_{max} , x_f .

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

3.3. Calculer l'avancement final de la réaction x_f .

3.4. En déduire le taux d'avancement final. Cette réaction est-elle totale ?

4. Relation de conservation de la matière

4.1. En utilisant la ligne décrivant l'état intermédiaire du tableau d'avancement, justifier que pour toute valeur de l'avancement x on a $n_{\text{HIn}} + n_{\text{In}^-} = n_0$.

4.2. En déduire la relation qui relie les concentrations molaires effectives des espèces présentes en solution et la concentration C_0 .

Deuxième partie : Étude de deux solutions

On prépare deux solutions à partir de la solution mère S_0 .

➤ Préparation de la solution S_1 :

À un litre de la solution mère S_0 on ajoute $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions oxonium H_3O^+ en utilisant de l'acide chlorhydrique concentré.

L'addition d'acide chlorhydrique se fait sans variation appréciable du volume de la solution.

La solution S_1 obtenue est jaune, de $pH = 2,0$ et de concentration molaire en bleu de bromophénol apporté $C_0 = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

➤ Préparation de la solution S_2 :

À un litre de la solution mère S_0 , on ajoute $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions hydroxyde OH^- par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium concentrée.

L'addition de la solution d'hydroxyde de sodium se fait sans variation appréciable du volume de la solution.

La solution S_2 obtenue est bleue, de $pH = 12,0$ et de concentration en bleu de bromophénol apporté $C_0 = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour les deux solutions S_1 et S_2 on admet la relation :

$$[HIn] + [In^-] = C_0$$

$[HIn]$ et $[In^-]$ désignant les concentrations effectives des formes acide et basique.

1. Quelle espèce chimique du couple de l'indicateur coloré prédomine dans la solution S_1 ? dans la solution S_2 ?
2. De quel paramètre dépend la proportion d'acide et de base conjuguée dans chaque solution ?
3. Pour la solution S_2 , on émet l'hypothèse que la concentration effective de la forme acide HIn est négligeable.
Quelle est alors la valeur de la concentration effective de la forme basique In^- ?

Troisième partie : Étude spectrophotométrique

Protocole suivi :

Dans un bécher contenant un volume quelconque de la solution S_1 , on ajoute de la solution S_2 de façon à obtenir successivement des solutions dont les pH sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Lorsqu'une solution de pH donné est réalisée, on mesure par spectrophotométrie l'absorbance A du mélange.

À la longueur d'onde λ utilisée par le spectrophotomètre, seule la forme basique In^- absorbe.

On obtient les résultats suivants :

pH	2,0	2,5	3,0	3,5	3,9	4,1	4,5
A	0,02	0,06	0,21	0,54	0,85	1,02	1,22
pH	4,7	5,1	5,6	6,2	6,7	8,0	12
A	1,37	1,53	1,59	1,63	1,66	1,66	1,66

On admet que, pour toutes les solutions obtenues par mélange des solutions S_1 et S_2 en proportions quelconques :

- la concentration molaire en bleu de bromophénol apporté est $C_0 = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
- $[HIn] + [In^-] = C_0$.

On rappelle que l'absorbance A d'une solution est liée à la concentration effective $[X]$ en espèce absorbante par : $A = k \cdot [X]$ où k est une constante.

1. Calcul des concentrations des espèces In^- et HIn .
 - 1.1. Montrer que l'absorbance A d'un mélange quelconque est donnée par :

$$A = k \cdot [\text{In}^-]$$
 - 1.2. Pour la solution S_2 de $\text{pH} = 12,0$ l'absorbance est maximale. Montrer que l'absorbance maximale A_{max} et la concentration molaire en bleu de bromophénol apporté C_0 vérifient la relation : $A_{\text{max}} = k \cdot C_0$. En déduire la valeur du coefficient k et préciser son unité.
 - 1.3. Calculer les concentrations effectives des espèces In^- et HIn présentes dans le mélange lorsque l'absorbance A de celui-ci est égale à 0,83.
2. L'exploitation des données expérimentales a permis de construire le graphique, proposé dans l'annexe à rendre avec la copie, donnant les concentrations des espèces HIn et In^- en fonction du pH .
 - 2.1. Déterminer à partir de ce graphique les domaines de prédominance des formes acide et basique du bleu de bromophénol.
 - 2.2. Donner la relation entre pH , pK_a , $[\text{HIn}]$ et $[\text{In}^-]$.
 - 2.3. En déduire qu'un point particulier de ce graphique permet de déterminer le pK_a du couple étudié. Donner sa valeur.
 - 2.4. Vérifier par un calcul que l'hypothèse émise dans la question 3 de la deuxième partie est légitime.

Annexe

Première partie, question 3 : Tableau d'avancement

		$\text{HIn}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{In}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
	Avancement	Quantités de matière
État initial	$x = 0$	Excès
État intermédiaire	x	Excès
État final si réaction totale	$x = x_{\text{max}}$	Excès
État final observé	$x = x_f$	Excès

Troisième partie, question 2 :

Concentrations ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Concentration des espèces présentes $[\text{HIn}]$ et $[\text{In}^-]$ en fonction du pH

