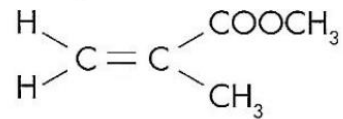


Série 1 : Synthèse et structure des polymères

1 Le méthacrylate de méthyle se polymérise par réaction de polyaddition.

Le polymère obtenu est le polyméthacrylate de méthyle, connu sous le nom de Plexiglas.
La formule du méthacrylate de méthyle est :

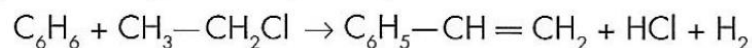


Écrire l'équation bilan de la réaction de polymérisation du méthacrylate de méthyle.

2 Calculer le degré de polymérisation n d'un polyéthylène dont la masse molaire moyenne vaut $300 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

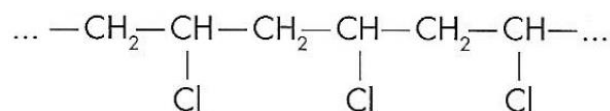
3 La synthèse du styrène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}=\text{CH}_2$) peut aussi se faire par réaction entre le benzène (C_6H_6) et le chlorure d'éthyle ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$).

Cette réaction peut être représentée par l'équation bilan suivante :



Calculer la masse de styrène pouvant être théoriquement obtenue à partir d'une tonne de benzène.

4 Repérer l'unité constitutive qui se répète dans ce fragment d'un polymère obtenu par polyaddition.

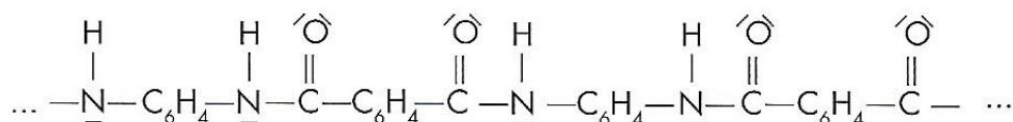


Écrire la formule développée du monomère de base.

5 Écrire l'équation bilan de la combustion complète d'un polyéthylène de degré de polymérisation égal à 1 000 : $\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH}_2)\text{—}_{1\,000}$.

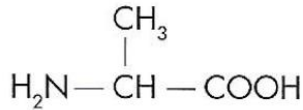
6 Repérer l'unité constitutive qui se répète dans ce fragment d'un polymère obtenu par polycondensation.

Ce polymère est un polyamide connu sous le nom de Kevlar : il est notamment utilisé dans les gilets pare-balles.

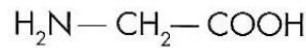


7 Écrire la formule semi-développée plane du peptide obtenu par la combinaison de trois acides aminés afin d'obtenir la séquence ala – gly – ser.

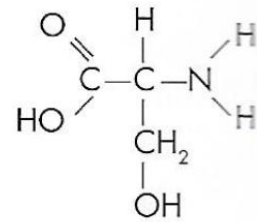
Voici la formule chimique des acides aminés :



Alanine (ala)



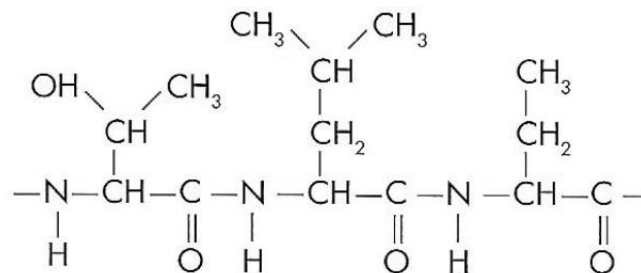
Glycine (gly)



Sérine (ser)

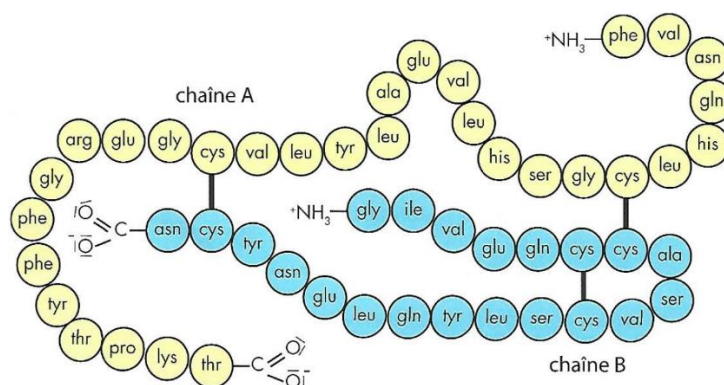
8 Les albumines (du latin *albus*, « blanc ») sont des protéines solubles dans l'eau pure. Elles sont composées d'environ 580 acides aminés. Le blanc d'œuf est constitué d'albumine. On la trouve aussi dans le lait, dans les muscles et dans le plasma sanguin. L'albumine est également présente dans les végétaux (haricots, fèves, asperges).

Voici un extrait de la formule chimique d'une albumine :



Déterminer les 3 acides aminés présents et écrire leur formule semi-développée plane.

9 L'insuline est une hormone naturellement sécrétée par le pancréas, plus précisément par des cellules spécialisées situées dans les îlots de Langerhans. Elle joue un rôle de régulateur en maintenant la glycémie à des valeurs normales en permettant au glucose d'entrer dans les cellules du corps.



Texte n°2 issu du site Internet <http://moinsdedechets.wallonie.be>

Interdiction des sacs en plastique à usage unique¹

« Au bénéfice de notre environnement, la Wallonie est en marche vers la diminution de l'usage des sacs plastiques lors d'achats dans les commerces de détail.

Les objectifs de cette réglementation :

- réduire la consommation d'emballages en plastique à usage unique (compostage à domicile ou recyclage suivant le cas) ;
- favoriser la valorisation des sacs encore admis (prévention des déchets, économie de ressources) ;
- limiter la présence et l'impact d'emballages en plastique dans l'environnement (prévention des déchets, économie de ressources) ;

L'impact environnemental de l'usage des sacs en plastique est connu. Les « mers » de plastique formées par les courants marins témoignent de ce désastre écologique comme la présence des sacs dans les déchets sauvages ramassés en Wallonie. »



- À la lecture du texte n°1, énumérer les principaux arguments en faveur de l'utilisation des matières plastiques dans le secteur de l'emballage.
- Comme le montre le texte n°2, les pouvoirs politiques ont pris ou vont prendre des mesures pour limiter l'usage des sacs de plastiques. Rechercher de l'information pour étayer cette mesure.
- Sur base des arguments développés en **a)** et **b)**, quelle est votre position à propos de l'usage des sacs plastiques ?

Série 2 : La matière plastique

1 Expliquer, en se basant sur les propriétés des polymères figurant dans les différents tableaux précédents, le choix du polymère constitutif des objets suivants :

- a) sacs poubelles ;
- b) seaux ;
- c) meubles de jardin ;
- d) gouttières ;
- e) gobelets pour boisson.

2 L'incinération est un des moyens utilisés pour se débarrasser des déchets de polypropylène tout en récupérant une partie de l'énergie ainsi libérée.

Le polypropylène est synthétisé à partir du propylène $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$.

- a) Écrire la formule générale du polymère.
- b) Écrire une équation bilan traduisant la polymérisation du propylène en polypropylène.
- c) Écrire l'équation traduisant la combustion complète du polypropylène ($n = 3\,000$).
- d) Calculer la masse de $\text{CO}_{2(g)}$ libéré dans l'atmosphère lors de la combustion complète de $1,1 \cdot 10^6$ tonnes de déchets de polypropylène.
- e) Citer l'inconvénient majeur des rejets de la combustion du polypropylène pour l'environnement.
- f) Calculer l'énergie thermique libérée par la combustion de $1,1 \cdot 10^6$ tonnes de polypropylène connaissant son pouvoir thermique $5 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

3 Déterminer le polymère qui est utilisé pour fabriquer les objets suivants :

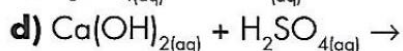
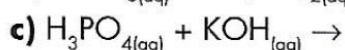
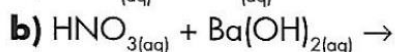
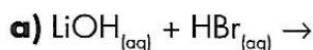
- a) tableau de bord des voitures ;
- b) fil de pêche ;
- c) châssis et portes ;
- d) pare-chocs ;
- e) bouteilles d'eau minérale.

Série 3 : Théories acide-base

1 Écrire, selon la théorie d'Arrhénius, les équations traduisant la dissociation, dans l'eau, des acides et des bases suivants :

KOH, HBr, LiOH, Ba(OH)₂, H₃PO₄, HNO₃.

2 En utilisant la théorie d'Arrhénius, écrire les équations moléculaires traduisant les réactions de neutralisation suivantes :



3 Dans la théorie de Brönsted :

a) un acide est un accepteur de proton et une base un donneur de proton ;

b) un acide est un donneur de proton et une base un accepteur de proton ;

c) un acide est un donneur ou un accepteur de proton selon les cas ;

d) un acide est un donneur d'ion OH⁻.

Choisir la proposition correcte et justifier.

4 Les deux couples acide-base présents dans l'équation $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$ sont :

a) $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{CO}_3$;

b) $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_3^{2-}$;

c) $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ et $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$;

d) $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ et $\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{CO}_3$.

Choisir la proposition correcte et justifier.

5 Soit les espèces chimiques suivantes

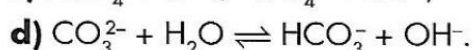
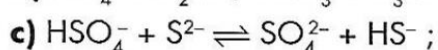
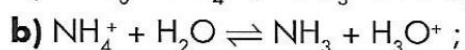
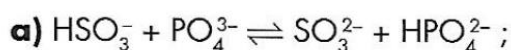
H_2S , H_2O , $\text{CH}_3 - \text{COOH}$, NH_4^+ , S^{2-} , OH^- , H_2SO_3 , NH_3 , H_3O^+ , $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$:

a) attribuer un nom à chacune d'elles ;

b) parmi celles-ci, rechercher, selon Brönsted, les acides et les bases ;

c) écrire les couples acide-base correspondant à chacune des espèces chimiques ci-dessus.

6 Les équations suivantes traduisent des réactions acide-base :



Dans chaque équation :

- identifier l'acide et la base de départ ;
- identifier l'acide et la base formés ;
- identifier, à l'aide de flèches, la perte et la capture du proton H^+ ;
- écrire les deux couples acide-base présents.

7 Écrire l'équation traduisant la réaction entre l'acide du premier couple et la base du deuxième couple, pour chacune des paires de couples suivantes :

- a) H_3O^+/H_2O et NH_4^+/NH_3 ;
- b) HF/F^- et HCO_3^-/CO_3^{2-} ;
- c) $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ et H_2O/OH^- ;
- d) HCl/Cl^- et NH_4^+/NH_3 ;
- e) HIO_3/IO_3^- et HF/F^- .

8 En supposant le transfert d'un seul proton entre l'acide et la base, compléter les équations suivantes :

- a) $H_2CO_3 + OH^- \rightleftharpoons$
- b) $NH_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons$
- c) $HSO_4^- + CO_3^{2-} \rightleftharpoons$
- d) $CN^- + CH_3 - COOH \rightleftharpoons$

9 Un engrais liquide pour rosiers contient des ions nitrate, sulfate, phosphate, ammonium et potassium.

- a) Écrire la formule de chacun de ces ions.
- b) Identifier le seul acide parmi les cinq ions cités. Écrire l'équation traduisant sa réaction potentielle avec l'eau.
- c) L'un des anions présents dans cet engrais peut capter successivement trois protons. Identifier cet anion et écrire les trois couples acide-base conjuguée correspondants.



10 Les poissons pêchés contiennent parfois des amines odorantes. Ces molécules sont fragiles, volatiles et peu solubles dans l'eau, ce qui explique les fortes odeurs dégagées dans la cuisine lors de leur préparation.

Une de ces amines, notée $R-NH_2$, est une base dont l'acide conjugué est soluble dans l'eau.

Pour éviter ces odeurs tenaces, il y a une solution : ajouter un acide (vinaigre ou jus de citron) au court-bouillon lors de la cuisson.

Proposer une explication chimique à la disparition de l'odeur lorsqu'on ajoute un peu de vinaigre au cours de la cuisson.

11 Après avoir lu la rubrique suivante « Pour en savoir plus... » :

- a) repérer dans la formule de l'acide acétylsalicylique la fonction acide carboxylique et écrire la formule de sa base conjuguée ;
- b) déterminer le nombre de molécules ingérées par l'organisme lorsqu'on avale un comprimé de 500 mg d'acide acétylsalicylique.

Série 4 : L'autoprotolyse

1 Lorsque un acide ou une base est ajouté dans l'eau à 25°C, le produit ionique de l'eau :

- a) est supérieur à 10^{-14} ;
- b) est inférieur à 10^{-14} ;
- c) reste égal à 10^{-14} .

Choisir la proposition correcte et justifier.

2 Lorsqu'une base est ajoutée dans l'eau :

- a) $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$;
- b) $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$;
- c) $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$;
- d) $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Choisir la proposition correcte et justifier.

3 Dans une solution aqueuse, si la concentration en ions H_3O^+ vaut $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, alors :

- a) $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$;
- b) $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$;
- c) $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$;
- d) $[\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$.

Choisir la valeur correcte et justifier.

4 Déterminer, parmi les concentrations suivantes, celle(s) qui correspond(ent) à une solution acide :

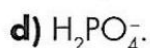
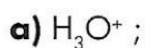
- a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;
- b) $[\text{OH}^-] = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$;
- c) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$;
- d) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$;
- e) $[\text{OH}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.

Justifier la(les) réponse(s) correcte(s).

5 Déterminer si la réaction d'autoprotolyse de l'eau est endothermique ou exothermique. Justifier.

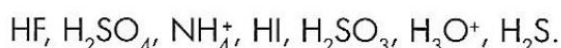
Série 5 : Réactions acide base

1 Déterminer, parmi les espèces suivantes, lesquelles sont des ampholytes :



Justifier la(les) réponse(s).

2 Classer, en utilisant la table des valeurs des K_a , les acides suivants par ordre de force croissante :



3 Classer, en utilisant la table des valeurs de K_a , les bases suivantes par ordre de force décroissante :



4 Sachant que la valeur du K_a de l'acide HA_1 est inférieure à celle du K_a de l'acide HA_2 :

a) la base conjuguée de HA_1 sera plus forte que la base conjuguée de HA_2 ;

b) la base conjuguée de HA_1 sera de force égale à la base conjuguée de HA_2 ;

c) la base conjuguée de HA_1 sera plus faible que la base conjuguée de HA_2 .

Choisir la proposition correcte et justifier.

5 Selon Brönsted, une base est d'autant plus forte :

a) qu'elle a fort tendance à capter un proton ;

b) que son acide conjugué est fort ;

c) que son K_b est petit ;

d) qu'elle a fort tendance à donner des protons.

Choisir la proposition correcte.

6 En solution aqueuse, la constante d'acidité de l'acide faible HA a pour expression :

$$\text{a) } K_a = \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]} \quad \text{b) } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{c) } K_a = \frac{[\text{HA}].[\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Choisir la proposition correcte.

7 Sachant que la valeur du K_a de l'acide sulfureux H_2SO_3 vaut $1,6 \cdot 10^{-2}$, calculer la valeur du K_b de sa base conjuguée.

8 Parmi les valeurs de K_b de la base CN^- , choisir la valeur correcte et justifier :

- a) 10^{-7} ;
- b) $5 \cdot 10^{-10}$;
- c) $2 \cdot 10^{-5}$.

9 On considère les acides suivants : HCl , H_3O^+ , HCOOH , $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$, H_2O , NH_4^+ , $\text{CH}_3 - \text{COOH}$.

- a) Donner leur nom.
- b) Donner le nom de leur base conjuguée.
- c) Écrire les couples acide-base.
- d) Dans la table des valeurs de K_a , rechercher les valeurs des K_a des différents acides.
- e) Classer les acides par acidité croissante.
- f) Décrire brièvement un mode opératoire permettant de vérifier expérimentalement ce classement.

10 Soit les bases suivantes : ion éthanolate $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O}^-$, ion cyanure, ion nitrite, ion chlorure, ammoniac.

En utilisant la table des valeurs des K_a :

- a) écrire la formule de ces bases et la formule de leur acide conjugué sous forme de couple acide-base ;
- b) rechercher les valeurs des K_a des acides correspondants ;
- c) classer les bases par ordre de basicité croissante.

11 Soit les sels suivants : NH_4Cl , KCl , Na_2CO_3 , MgCl_2 , Na_2SO_3 , NaHSO_4 .

- a) Écrire l'équation traduisant leur dissociation dans l'eau.
- b) Écrire les équations traduisant les réactions potentielles des ions avec le solvant H_2O .
- c) Justifier le caractère acido-basique de la solution.

12 Déterminer si l'ion ampholyte HCO_3^- a un comportement acide ou basique en solution aqueuse.

13 Classer, par ordre d'acidité croissante, les solutions suivantes de même concentration :

- a) une solution de chlorure de sodium ;
- b) une solution de chlorure d'ammonium ;
- c) une solution de chlorure d'hydrogène.

Justifier votre classement à l'aide de la table de K_a .

14 L'industrie agroalimentaire utilise une série d'additifs pour acidifier ses produits, comme l'acide phosphorique (E338) utilisé dans des boissons gazeuses.

Déterminer l'évolution de l'acidité de ces boissons si l'acide phosphorique était remplacé par une même quantité de matière :

- a) d'acide chlorhydrique ;
- b) d'acide citrique (E330) qui est un acide trifonctionnel ($K_{a1} = 7,4 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ et $K_{a3} = 7,9 \cdot 10^{-5}$) ;
- c) d'acide ascorbique (E300) dont le $K_a = 7,9 \cdot 10^{-5}$.



15 À partir de la table de K_a , calculer l'acidité $[H_3O^+]$ d'une solution en réalisant, si nécessaire, un bilan de matière :

- a) d'acide nitrique 0,1 M ;
- b) d'acide nitreux 0,1 M.

16 Comportement acido-basique des engrais minéraux

Les engrais minéraux sont des engrais d'origine minérale destinés à favoriser la croissance des plantes cultivées. Ils sont produits par synthèse chimique ou par l'exploitation de gisements naturels.

La notion d'engrais minéral s'oppose à celle d'engrais organique, produit à base de matière organique d'origine animale ou végétale.

On distingue les engrais simples, ne contenant qu'un seul élément nutritif, et les engrais composés, qui peuvent en contenir deux ou trois.

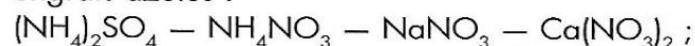
L'appellation des engrais minéraux est normalisée, par la référence à leurs trois composants principaux : NPK. Les engrais simples peuvent être azotés, phosphatés ou potassiques. Les engrais binaires sont notés NP ou PK ou NK, les ternaires NPK. Ces lettres sont généralement suivies de chiffres représentant la proportion respective de ces éléments.

Par exemple, la formule 17-17-17 de l'étiquette ci-après indique la proportion d'azote (N), de phosphore (P) et de potassium (K) présente dans l'engrais, soit 17 % de N, 17 % de P_2O_5 et 17 % de K_2O .

- L'apport azoté s'exprime en azote N, mais se présente sous forme d'ions nitrates et ammonium ou d'urée.
- L'apport en phosphore s'exprime en P_2O_5 et se présente sous forme de phosphates de calcium ou d'ammonium.
- L'apport en potassium s'exprime en K_2O et se présente sous la forme du chlorure, du nitrate et du sulfate de potassium.

Voici une liste des sels qui sont utilisés comme engrais minéraux :

– engrais azotés :



– engrais potassiques : KCl – K_2SO_4 ;

– engrais phosphatés : $(NH_4)_3PO_4$ – $Ca(H_2PO_4)_2$
appelé superphosphate.

Déterminer le comportement acide, neutre ou basique, de chacun de ces engrais s'il est enfoui dans le sol et mis en contact avec l'eau de pluie. Justifier chaque réponse.



Série 6 : Force des acides et des bases

1 Identifier le phénomène au cours duquel il n'y a pas réaction acide-base :

- a) dissolution de CH_3COOH dans l'eau ;
- b) dissolution de NH_4Cl dans l'eau ;
- c) dissolution de NaCl dans l'eau.

2 Identifier la relation qui permet le calcul de la constante d'équilibre d'une réaction acide-base notée : acide 1 + base 2 \rightleftharpoons acide 2 + base 1.

- a) $K_c = \frac{K_{a1}}{K_{b1}}$ b) $K_c = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$
- c) $K_c = \frac{K_{b1}}{K_{b2}}$ d) $K_c = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$
- e) $K_c = K_{a1} \cdot K_{a2}$

3 Choisir parmi les propositions suivantes celle(s) qui correspond(ent) à une réaction acide-base complète :

- a) la réaction où l'acide formé est nettement plus faible que l'acide de départ ;
- b) la réaction où la base formée est plus forte que la base de départ ;
- c) $K_{a1} < K_{a2}$;
- d) $K_c > 10^3$;
- e) la réaction entre un acide fort et une base forte.

4 En utilisant la table des valeurs de K_a , prévoir si un transfert de proton est théoriquement possible entre :

- a) $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$;
- b) $\text{OH}^-_{(aq)}$ et $\text{HNO}_{2(aq)}$;
- c) $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ et $\text{HCOOH}_{(aq)}$;
- d) $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ et $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$;
- e) $\text{HCOO}^-_{(aq)}$ et $\text{NH}_4^+_{(aq)}$;
- f) $\text{OH}^-_{(aq)}$ et $\text{SO}_3^{2-}_{(aq)}$;
- g) $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ et $\text{OH}^-_{(aq)}$.

5 Soit le système : $\text{H}_2\text{S} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$.

À 25 °C, la constante d'équilibre vaut :

- a) 4,4 ; b) 0,97 ; c) 0,25 ; d) 3,4.

Choisir la réponse correcte et justifier.

6 Déterminer avec laquelle des bases suivantes la réaction de l'acide acétique aura le degré d'avancement le plus élevé :

a) CO_3^{2-} ; b) F^- ; c) Cl^- ; d) NO_3^- .

Écrire l'équation ionique de la réaction acide-base la plus avancée. Justifier.

7 On veut réaliser les réactions acide-base avec transfert d'un seul proton en mélangeant respectivement :

a) $\text{NH}_3(\text{aq})$ et $\text{HI}(\text{aq})$;

b) $\text{NaHSO}_4(\text{aq})$ et $\text{NaOH}(\text{aq})$;

c) $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq})$ et $\text{HCl}(\text{aq})$;

d) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ et $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{aq})$;

e) $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ et $\text{NaOH}(\text{aq})$;

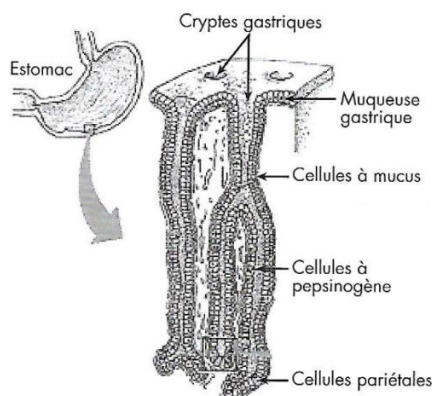
f) $\text{CH}_3 - \text{COONa}(\text{aq})$ et $\text{HF}(\text{aq})$.

Pour toutes les réactions précédentes :

- identifier toutes les espèces chimiques présentes dans chaque solution initiale ;
- rechercher les espèces majoritaires acide et basique susceptibles de réagir lors du mélange des deux solutions initiales ;
- écrire l'équation ionique traduisant le transfert éventuel d'un ion H^+ de l'acide vers la base ;
- calculer la valeur de K_c de la réaction et conclure quant au degré d'avancement de la réaction ;
- écrire l'équation moléculaire bilan.

8 Dans notre monde moderne, beaucoup de personnes souffrent d'une hyperacidité stomacale due au stress, à une alimentation mal équilibrée, à un abus d'alcool, à une infection bactérienne..., pouvant provoquer des inflammations de la paroi de l'estomac telles que la gastrite et aller jusqu'à l'apparition d'ulcères. Le liquide stomacal correspond à une solution de $\text{HCl}(\text{aq})$ 0,1 M.

Pour contrecarrer la surproduction d'acide chlorhydrique, on peut ingérer des médicaments appelés antiacides. Ceux-ci ont pour rôle de neutraliser le surplus d'acide sécrété par les cellules pariétales des cryptes gastriques.



Plusieurs antiacides existent sur le marché, à base d'hydrogencarbonate de sodium, de carbonate de sodium, d'hydroxyde de magnésium ou d'aluminium.

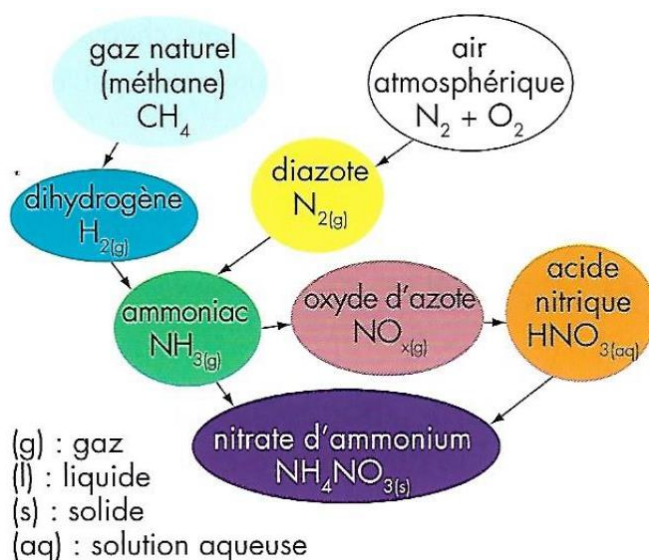
- Écrire les équations traduisant la réaction de HCl avec chacune de ces bases selon les modèles d'Arrhénius et de Brönsted.
- Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction ayant lieu lors de l'administration d'un antiacide contenant de l'hydroxyde de magnésium.
- Calculer le volume en mL de HCl 0,1M contenu dans le liquide stomacal qui peuvent être neutralisés par 500 mg d'hydroxyde de magnésium.

9 Le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est un engrais azoté bien connu.

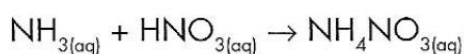
Il est fabriqué, en plusieurs étapes, au départ de gaz naturel CH_4 et d'air atmosphérique, contenant principalement du diazote N_2 et du dioxygène O_2 .

La dernière étape de la synthèse consiste à faire réagir ensemble de l'ammoniac et de l'acide nitrique, formés au cours des étapes précédentes.

Le nitrate d'ammonium est instable : il risque de se décomposer avec explosion au-dessus de $195\text{ }^\circ\text{C}$.



Pour éviter tout danger lors de la synthèse industrielle, le nitrate d'ammonium est synthétisé à $80\text{ }^\circ\text{C}$ en solution aqueuse, selon la réaction dont l'équation s'écrit :



Il est ensuite stocké à l'état solide, après élimination de l'eau.

Déterminer, par calcul, en suivant la procédure mise au point dans ce chapitre, si cette réaction est complète ou incomplète.

10 Les activités humaines produisent des gaz tels que le dioxyde de soufre ou les oxydes d'azote qui se retrouvent dans l'atmosphère et se transforment en acides : acide nitrique, acide sulfurique... Ces substances donnent naissance aux pluies acides qui acidifient les lacs, les sols...

Pour combattre ce phénomène, on peut, dans le cas de lacs dont l'acidité est trop grande, réaliser le chaulage, c'est-à-dire ajouter de l'hydroxyde de calcium pulvérisé ou en solution aqueuse.

Écrire l'équation ionique et moléculaire des différentes réactions possibles et déterminer si elles seront complètes ou non.

11 Les détartrants pour bouilloire et cafetière

L'eau potable contient des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- qui forment un dépôt de tartre (CaCO_3 et MgCO_3) sur les résistances et les parois de la bouilloire ou de la cafetière lorsque l'eau est chauffée.

Ce tartre ralentit le chauffage de l'eau, empêche le bon écoulement de l'eau et limite la durée de vie de la bouilloire ou de la cafetière.

Un détartrage régulier permet donc de conserver un bon fonctionnement de ces appareils et leur assure une meilleure longévité.

Il est possible de détartrer bouilloire ou cafetière en utilisant :

- du vinaigre blanc à base d'acide acétique ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) ;
- des produits détartrants vendus dans le commerce à base d'acide sulfamique ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-1}$) ou d'acide citrique ($K_{a1} = 7,4 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ et $K_{a3} = 7,9 \cdot 10^{-5}$).

- Écrire la ou les équations acide-base entre le carbonate de calcium et l'acide acétique.
- À partir des valeurs de K_a , justifier le sens d'évolution de la réaction de détartrage pour chaque composé acide.



12 Les comprimés effervescents

Alka-Seltzer® est un médicament contenant de l'aspirine, pouvant être utilisé chez les enfants dès l'âge de six ans.

Il se présente sous forme de comprimés effervescents à dissoudre dans de l'eau.

Alka-Seltzer® est indiqué dans la prise en charge de la douleur lorsque celle-ci est légère ou modérée. Du fait de la présence d'aspirine dans sa composition, il est également indiqué pour soulager les états fébriles (fatigue et très légère fièvre).

Un comprimé effervescent d'Alka-Seltzer® est composé :

- d'une substance active, l'acide acétylsalicylique ($K_a = 3,2 \cdot 10^{-4}$) ;
- d'excipients (autres composants du comprimé n'ayant pas d'effet thérapeutique) dont les principaux sont le bicarbonate de sodium et l'acide citrique ($K_{a1} = 7,4 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ et $K_{a3} = 7,9 \cdot 10^{-5}$).

À l'aide du « Pour en savoir plus » sur les médicaments effervescents :

- justifier l'effervescence d'un comprimé d'Alka-Seltzer® dans l'eau en spécifiant quel acide organique intervient dans la réaction ;
- justifier le sens d'évolution de cette réaction ;
- citer les avantages et inconvénients liés à l'usage de comprimés effervescents d'Alka-Seltzer®.



Série 7 : pH

1 Parmi les énoncés suivants, choisir les propositions correctes :

- a) à pH neutre, une solution ne contient ni des ions H_3O^+ , ni des ions OH^- ;
- b) dans une solution à pH 3, la quantité d'ions H_3O^+ est supérieure à celle d'ions OH^- ;
- c) à concentration initiale identique, une solution d'acide nitrique aura un pH inférieur à celui d'une solution d'acide nitreux ;
- d) la valeur du pH d'une solution aqueuse dépend du volume prélevé pour réaliser la mesure ;
- e) la mise en solution de l'acide formique aboutit à une solution tampon.

Justifier vos choix.

2 Compléter le tableau suivant :

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{OH}^-]$ (mol.L ⁻¹)	pH	La solution est-elle acide, basique ou neutre ?
10^{-7}			
	0,25		
		5,0	
10^{-3}			
	10^{-5}		
		2,4	
1			
		14	
		10,4	

3 Déterminer combien de fois une solution de pH égal à 2 est plus acide qu'une solution de pH égal à 4.

4 À partir des mesures de pH obtenues lors du laboratoire introductif à ce chapitre, calculer les concentrations en H_3O^+ dans chacune des boissons commerciales testées.

5 Classer les solutions suivantes par ordre d'acidité croissante :

Solutions	
A	pH = 6
B	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$
C	$[\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$
D	pH = 9

6 Quelques gouttes de méthyljaune ($\text{pK}_a = 3,3$) sont versées dans une solution aqueuse. Déterminer la couleur que prendra cette solution lorsque :

- a) pH = 3,5 ;
- b) pH = 9,0 ;
- c) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- d) $[\text{OH}^-] = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

7 À l'aide du tableau des indicateurs de ce chapitre, déterminer dans quel intervalle de pH se trouve une solution lorsque dans cette solution :

- a) le bleu de thymol y est jaune ;
- b) le bleu de bromothymol y est jaune ;
- c) le méthylorange y est orange.

Conclure ensuite dans quel domaine de pH se trouve cette solution. Expliquer.

8 Une solution d'acide nitrique molaire qui contient l'indicateur bleu de thymol a une teinte rouge. Une solution d'hydroxyde de potassium molaire présente une coloration rose en présence de phénolphaléine.

Quelle couleur obtiendra-t-on en mélangeant des volumes égaux des deux solutions contenant leur indicateur ? Expliquer.

9 Calculer le pH d'une solution :

- a) d'acide nitrique 0,020 M ;
- b) contenant 0,040 g d'hydroxyde de sodium par 100 mL de solution ;
- c) d'acide nitreux 0,10 M ;
- d) contenant 25,2 g de sulfite de sodium par litre de solution ;
- e) contenant 100 mL de solution d'acide acétique 0,50 M et 4,1 g d'acétate de sodium ;
- f) d'ammoniaque 0,10 M ;
- g) d'acide cyanhydrique 0,20 M ;
- h) d'acide sulfureux 0,0010 M.

10 Une solution d'acide iodhydrique 10^{-8} M a un pH :

- a) supérieur à 7 ;
- b) égal à 7 ;
- c) inférieur à 7.

Choisir la proposition correcte.

11 Calculer la concentration initiale C_a ou C_b d'une solution :

- a) d'acide chlorhydrique dont le pH = 2,40 ;
- b) d'acide acétique dont le pH = 2,87 ;
- c) d'hydroxyde de potassium dont le pH = 11,70 ;
- d) d'acide formique dont le pH = 1,87.

12 On verse 2 mL d'HCl 0,5 M dans 1 L d'eau pure.

- a) Calculer le pH final de la solution.
- b) Connaissant la valeur du pH de l'eau pure, calculer la variation de pH.

13 Soit une solution de carbonate de sodium.

- a) Calculer la concentration initiale de cette solution dont le pH est de 12.
- b) Déterminer la masse de carbonate de sodium dissous dans 1 L de solution.

14 Calculer la constante d'acidité K_a de l'acide benzoïque C_6H_5COOH sachant que le pH d'une solution d'acide benzoïque, dont la concentration est $2,5 \cdot 10^{-2} M$, vaut 2,9.

15 Un comprimé de vitamine C contient 1,00 g d'acide ascorbique $C_6H_8O_6$ ($K_a = 1,33 \cdot 10^{-8}$).

On le dissout dans 200 mL d'eau.

Calculer le pH de la solution obtenue.

16 On désire préparer 100 mL d'une solution d'hydroxyde de potassium dont le pH est 13,5.

Déterminer la masse d'hydroxyde de potassium nécessaire pour préparer cette solution.

17 Soit 1,0 L d'ammoniacque 0,10 M. On y ajoute 5,35 g de chlorure d'ammonium.

Calculer le pH de la solution obtenue en considérant que le volume reste constant.

18 La morphine est une base faible ($K_b = 7,5 \cdot 10^{-7}$).

Le pH d'une solution de morphine est 9,2.

Calculer la concentration initiale C_b de morphine dans la solution.

19 La codéine, $C_{18}H_{21}NO_3$, est un analgésique couramment associé à d'autres principes actifs.

Sachant que c'est également une base faible, calculer sa constante de basicité à partir des données suivantes : une solution aqueuse saturée contient 1,25 g de codéine dans 150 mL de solution et a un pH de 9,8.



20 Expliquer les changements de couleur de l'indicateur bleu de thymol, observés lors de la séquence de manipulations suivantes :

- quelques gouttes de bleu de thymol sont ajoutées à une solution d'acide chlorhydrique et une coloration rouge apparaît ;
- une quantité d'acétate de sodium est ensuite ajoutée à la solution obtenue en a) et une coloration jaune apparaît ;
- une petite quantité d'hydroxyde de sodium est ensuite ajoutée à la solution obtenue en b) et la coloration jaune se maintient ;
- une quantité importante d'hydroxyde de sodium est ensuite ajoutée à la solution obtenue en c) et une coloration bleue apparaît.

21 Un étudiant dispose de cinq solutions A, B, C, D et E ne renfermant, chacune, qu'un seul soluté de même concentration (0,1 M).

Il soumet chaque solution à différents tests dont les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Tests		A	B	C	D	E
Conduction du courant électrique		faible	moyenne	élevée	élevée	élevée
Présence d'une odeur de vinaigre lors de l'ajout de HCl concentré		non	oui	non	oui	non
Réaction avec du magnésium		non	oui	non	non	oui
Coloration de trois indicateurs	MO	orange	rouge	orange	orange	rouge
	TP	incoloré	incoloré	bleu	incoloré	incoloré
	RC	pourpre	jaune	pourpre	pourpre	jaune

Les teintes et la zone de virage de chacun des indicateurs sont reprises dans le tableau suivant :

Indicateur	pH												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
MO (méthylorange)	rouge					orange							
RC (rouge de crésol)	jaune									pourpre			
TP (thymolphthaléine)	incoloré											bleu	

Sans réaliser de calcul, attribuer une lettre (A, B...) à chacune des solutions suivantes et justifier :

- a) $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$;
- b) $\text{NaOH}_{(aq)}$;
- c) $\text{NH}_3_{(aq)}$;
- d) $\text{HCl}_{(aq)}$;
- e) $\text{CH}_3\text{COONa}_{(aq)}$.

22 Hygiène corporelle et pH.

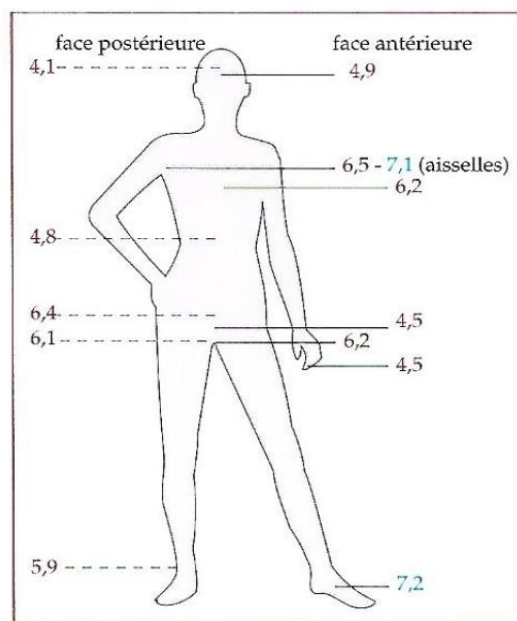
La peau humaine protège le corps de la chaleur et du froid, du dessèchement des tissus et des infections susceptibles d'envahir l'organisme.

La peau constitue ainsi un manteau protecteur doublé, vers l'extérieur, d'un mince film isolant composé de sébum, d'eau, de protéines et de sels minéraux contenant des ions potassium, calcium, sodium, magnésium, phosphates, chlorures...

Le schéma ci-contre fournit la répartition anatomique du pH cutané. Le pH physiologique moyen de la peau vaut 5,5.

L'hygiène corporelle nécessite que la peau soit débarrassée des déchets accumulés au fil des heures, suite à la transpiration, le frottement sur les vêtements...

L'usage du savon ou des détergents est courant dans les sociétés humaines depuis très longtemps.

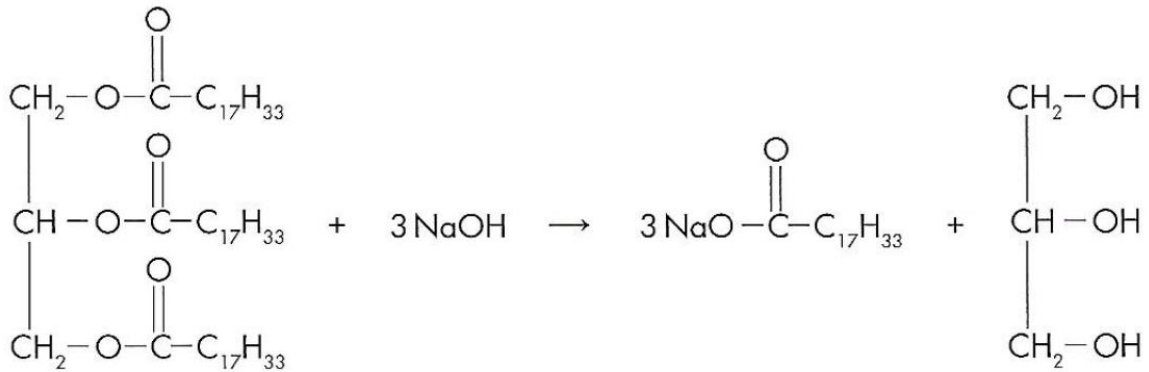


Les premières traces de son usage remontent à environ 4000 avant J.-C., chez les Sumériens.

La technique de fabrication des savons et leur composition a progressé au fil des siècles.

Un des savons les plus connus est le savon de Marseille.

Il est fabriqué à partir de composés naturels (minimum 72 % d'huile d'olive), d'eau et de soude caustique (hydroxyde de sodium) selon la réaction dont l'équation chimique est :



Par la suite, les détergents sont apparus sous forme notamment de gel douche. Ils sont aussi appelés pains dermatologiques ou *syndet* (contraction de *synthetic detergent*). Ils ne contiennent pas de savon mais des tensioactifs. Ces substances permettent de solubiliser deux phases non miscibles, l'une apolaire qui interagit avec les salissures d'origine organique et l'autre polaire avec l'eau.

À partir des informations données précédemment, répondre aux questions suivantes.

- Déterminer, à partir du schéma, si la peau est globalement acide, neutre ou basique.
- Le pH du savon de Marseille est proche de 10. Comment pourriez-vous justifier cette valeur ?
- Déterminer ce que signifie l'appellation « gel à pH neutre pour la peau ».
- Pour ne pas altérer le pH physiologique moyen de la peau humaine, faut-il employer un savon de Marseille ou un pain dermatologique ?



Série 8 : Titrage acide-base

1 Calculer la concentration molaire du réactif à titrer lorsqu'on neutralise :

- a) 10,0 mL d'une solution d'iodure d'hydrogène par 5,6 mL de NaOH 0,10 M ;
- b) 20,0 mL de NaHCO_3 par 38,0 mL d'acide chlorhydrique 1,00 M.

2 Une solution contient 5,00 g d'hydroxyde de sodium par 100 mL.

Lors d'un titrage, en présence de phénolphtaléine, 15,0 mL de la solution d'hydroxyde de sodium neutralisent 10,0 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de titre inconnu. Calculer la concentration (titre) de la solution acide.

3 L'acide oxalique $\text{HOOC}-\text{COOH}$ est un acide carboxylique faible bifonctionnel présent dans le suc cellulaire de nombreuses plantes (par exemple les feuilles de rhubarbe) sous forme de sel de potassium ou de calcium.

Calculer le volume d'acide chlorhydrique 1,00 M nécessaire pour neutraliser 6,30 g d'oxalate de potassium $\text{KOOOC}-\text{COOK}$.

4 L'aspirine contient de l'acide acétylsalicylique, un acide monofonctionnel de formule moléculaire $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$.

Calculer le pourcentage d'acide dans un comprimé de 630 mg sachant qu'après dissolution, l'acide est neutralisé par 28,0 mL de NaOH 0,100 M.

5 L'acide formique ou méthanoïque (HCOOH) est un produit industriel irritant qui est également présent dans la nature. Il est produit entre autres par les orties et les fourmis d'où son nom.

Une solution de 10,0 mL d'acide formique est titrée par 12,3 mL de NaOH 1,00 M.

- a) Calculer la concentration molaire de l'acide.
- b) Calculer le pH au point d'équivalence.
- c) Si on dispose de phénolphtaléine et de méthylorange, quel indicateur faut-il employer ? Justifier la réponse.



6 Commenter les propositions suivantes :

- a) le choix d'indicateurs est plus varié pour le titrage d'un acide fort par une base forte que pour le titrage d'un acide faible de même concentration par une base forte ;
- b) un seul indicateur peut suffire pour déterminer le volume équivalent dans un titrage acide-base, mais il en faut souvent plus d'un pour déterminer le pH d'une solution.

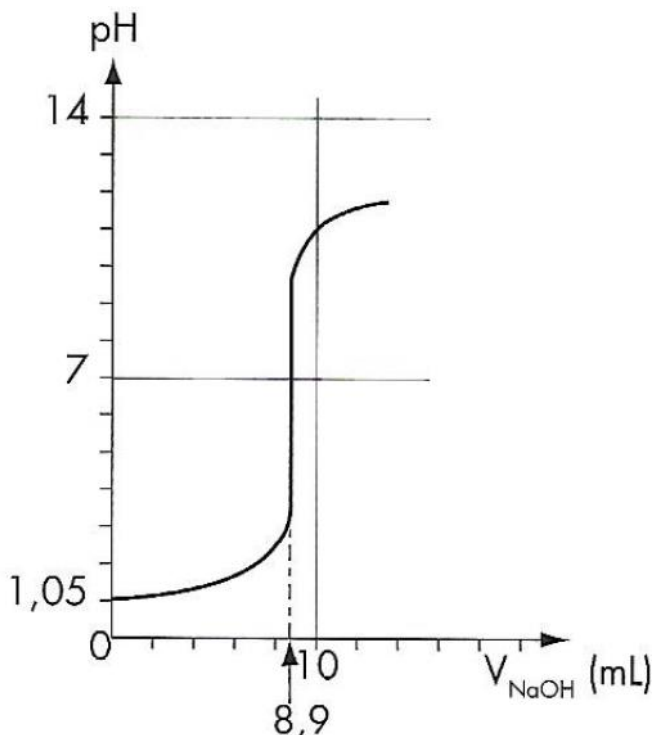
7 Les produits ménagers qui permettent de nettoyer les vitres sont souvent des solutions aqueuses ammoniacales.

Déterminer la concentration molaire d'un de ces produits commerciaux sachant que 10,0 mL du produit ménager sont neutralisés par 20,6 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 0,195 M.

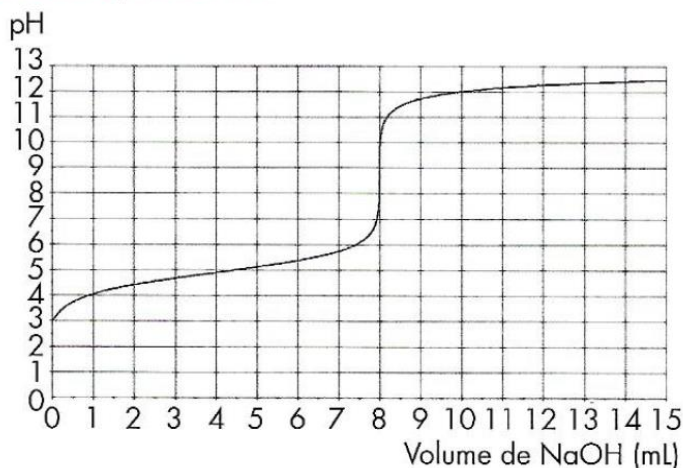
8 On titre 10,0 mL d'un acide par NaOH 0,10 M.

La courbe expérimentale de pH est représentée ci-dessous.

- a) L'acide est-il fort ou faible ? Justifier la réponse.
- b) Calculer la concentration molaire de l'acide.
- c) Choisir un indicateur approprié pour ce titrage.



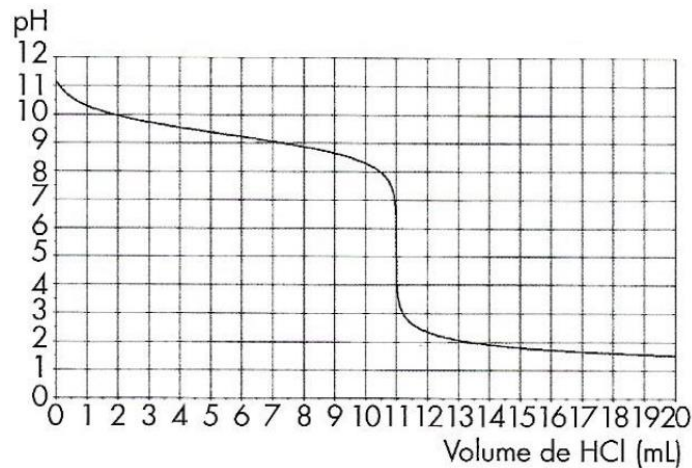
9 Soit la courbe de titrage de 10,0 mL d'une solution d'acide par une solution de NaOH 0,100 M :



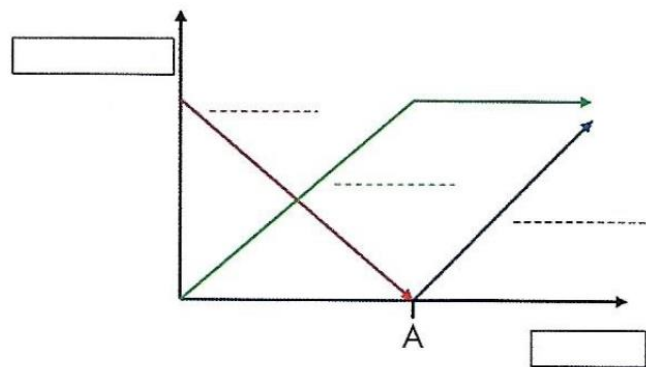
- a) Analyser la courbe de titrage.
- b) Déterminer graphiquement le volume de NaOH à l'équivalence.
- c) Déterminer la concentration de l'acide.
- d) Identifier l'espèce titrée en expliquant votre démarche.
- e) Choisir un indicateur approprié pour ce titrage.

10 Dresser le diagramme de bilan correspondant à la courbe de titrage de l'exercice n° 9.

- 11** Soit le titrage de 10,0 mL d'une solution de base par une solution d'HCl 0,10 M.



- Analyser la courbe de titrage.
 - Déterminer graphiquement le volume de HCl à l'équivalence.
 - Déterminer la concentration de la base.
 - Identifier l'espèce titrée en expliquant votre démarche.
 - Choisir un indicateur approprié pour ce titrage.
- 12** Dresser le diagramme de bilan correspondant à la courbe de titrage de l'exercice n° 11.
- 13** Compléter et expliquer le diagramme de bilan correspondant au titrage de 20,0 mL de HNO_2 1,00 M par 20,0 mL de NaOH 1,00 M.



- Identifier et graduer les axes du diagramme.
 - Identifier les espèces correspondant à l'évolution des droites.
 - Déterminer la valeur du point A et en donner la signification.
 - Représenter schématiquement l'allure de la courbe de pH correspondant à ce titrage.
- 14** Soit 100 mL d'une solution contenant de l'acide acétique 0,015 M et de l'acétate de sodium 0,010 M. L'ajout de quelques gouttes de phénolphaléine ne colore pas la solution.

Calculer la masse de NaOH à ajouter à la solution pour que la coloration passe au rose indien.

15 Le tableau suivant reprend les résultats d'un titrage pH-métrique de 10,0 mL d'une solution d'acide bifonctionnel par du NaOH 1,0 M.

V (mL)	pH
0,0	0,9
1,0	1,1
2,0	1,3
4,0	1,7
5,0	1,8
6,0	2,0
8,0	2,4
9,0	2,8

V (mL)	pH
9,5	3,1
9,8	3,7
10,0	4,5
10,1	5,5
10,2	5,8
10,4	6,2
11,0	6,6
12,0	7,0

V (mL)	pH
14,0	7,4
15,0	7,6
16,0	7,8
18,0	8,2
19,0	8,6
19,4	8,8
19,7	9,1
19,9	9,7

V (mL)	pH
20,0	10,8
20,1	11,6
20,3	12,0
20,7	12,3
21,0	12,5
22,0	12,8
24,0	13,1
25,0	13,2

Analyser la courbe de pH correspondant à ces données.

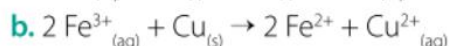
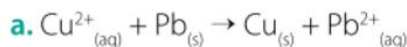
Série 9 : L'oxydant, réducteur, couples rédox et leur force



1. Dans le couple $\text{Sn}^{2+}_{(aq)}/\text{Sn}_{(s)}$, précisez quel élément est l'oxydant et lequel est le réducteur. Écrivez la demi-équation de réduction correspondante.



2. Dans les réactions suivantes, identifiez les oxydants, les réducteurs et les couples d'oxydoréduction. Écrivez ensuite les réactions d'oxydation et de réduction dans chaque situation.



3. Écrivez l'équation ionique des réactions d'oxydoréduction relative aux couples suivants :



4. Répondez par vrai ou faux et corrigez si c'est faux.

a. Une réduction est un gain d'électrons.

b. Une espèce chimique capable de céder des électrons est un oxydant.

c. Les ions cuivre (II) (Cu^{2+}) et le métal fer (Fe) constituent un couple oxydant-réducteur.

d. Dans une réaction d'oxydoréduction, l'espèce chimique oxydante est réduite.



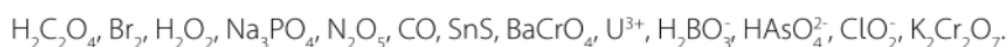
5. Classez ces oxydants du plus faible au plus fort : MnO_4^- , O_2 , Zn^{2+} , Au^{3+} , H^+ , Li^+ , Cu^+ .



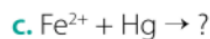
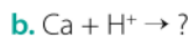
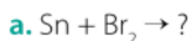
6. Classez ces réducteurs du plus faible au plus fort : H_2 , F, Ag, Fe^{2+} , Cl^- , S^{2-} , Mn.



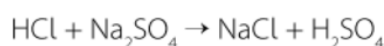
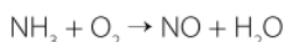
7. Déterminez le nombre d'oxydation de chaque élément dans les molécules ou ions suivants :



8. Donnez l'équation ionique pondérée si, et seulement si, ces réactions sont spontanées :



9. Soit les réactions ci-dessous :



a. Distinguez les réactions qui sont des oxydoréductions de celles qui ne le sont pas.

b. Identifiez l'oxydation, la réduction et mettez en évidence les oxydants et les réducteurs ainsi que le transfert d'e⁻.



10. Sur base du tableau ci-contre, déterminez la ou les solutions susceptibles d'oxyder une chaîne en argent. Justifiez et faites de même pour une bague en or.

Solution 1 : acide chlorhydrique HCl.

Solution 2 : eau oxygénée H_2O_2 .

Solution 3 : solution d'iodate de sodium NaIO_3 .

Pouvoir oxydant croissant



Couples d'oxydoréduction
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
Au^{3+}/Au
Cl_2/Cl^-
IO_3^-/I^-
Ag^+/Ag
H^+/H_2





11. La vitamine C est présente dans les fruits et surtout dans les agrumes. Elle intervient dans de nombreux processus de notre organisme. Les besoins journaliers pour un être humain sont de l'ordre de 75 mg mais peuvent augmenter lors de périodes de fatigue ou de maladies infectieuses. Au laboratoire, on teste 2 échantillons pour vérifier leur teneur en vitamine C ($C_6H_8O_6$). Voici les données et les résultats obtenus :



Deuxième retour
à la situation-problème 2.

Échantillon	Volume de l'échantillon	Quantité d'acide ascorbique obtenue
Jus d'orange fraîchement pressée	50 mL	1,37 g
Jus d'orange pressée, testé après 3 jours	50 mL	0,61 g
Jus d'orange industriel	50 mL	1,07 g
Jus d'orange industriel, testé après 3 jours	50 mL	0,80 g

Quelles observations pouvez-vous faire ?



12. Si une tige en aluminium est plongée dans une solution contenant des ions Sn^{2+} , on observe l'apparition d'un dépôt d'étain et d'ions Al^{3+} .

Quelles sont toutes les informations que vous pouvez tirer de cette expérience ?



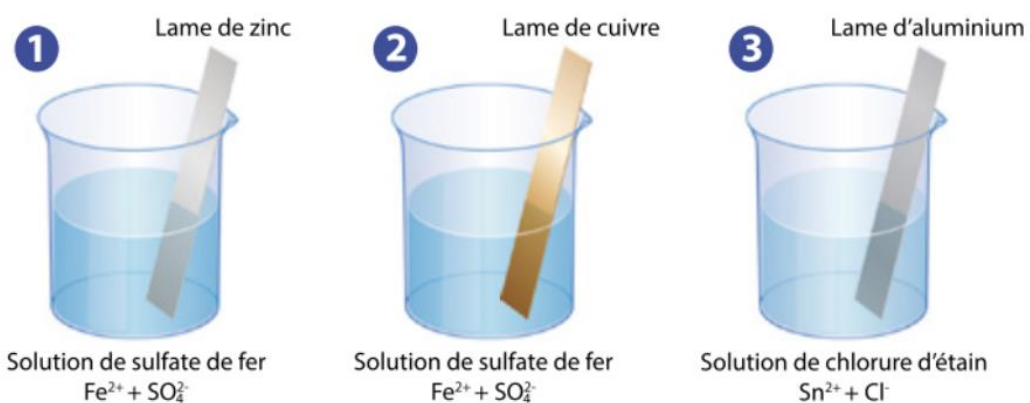
13. Classification électrochimique

- Quels sont les couples d'oxydoréduction présents dans l'extrait de la classification électrochimique ci-contre ?
- Parmi ces couples, quel est l'oxydant le plus fort ? Le réducteur le plus fort ?
- À l'aide de quel(s) réducteur(s) peut-on réduire l'ion Cu^{2+} ? Et pour l'ion Ag^+ ?

Pouvoir oxydant croissant	
Ag^+	Ag ↑
Cu^{2+}	Cu ↑
Fe^{2+}	Fe ↑



14. On réalise les expériences suivantes :



- Quels sont les couples oxydant-réducteur intervenant dans les trois expériences ?
- En utilisant le tableau des potentiels de réduction, indiquez s'il y a ou non un dépôt métallique sur la lame de métal.
- Écrivez l'équation moléculaire de la réaction chimique s'il y a apparition d'un dépôt métallique.