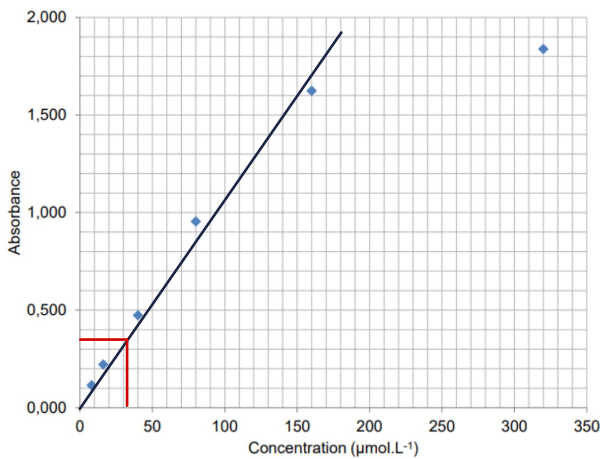


Exercice 10.

4. Si la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour des petites valeurs de concentration car les points sont alignés avec l'origine. Elle n'est plus valable ici à partir de $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On mesure également l'absorbance de la solution S : $A = 0,350$.



5. Pour S, on a $A = 0,350$. Par lecture graphique, on a $C = 32 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$6. C_{\text{exp}} = 32 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{th}} = 3,13 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cont relatif:
$$e = \frac{|V_{\text{exp}} - V_{\text{th}}|}{V_{\text{th}}} \times 100$$

$$e = \frac{|3,2 \times 10^{-5} - 3,13 \times 10^{-5}|}{3,13 \times 10^{-5}} \times 100$$

$$= 2,2 \% < 10 \%$$

Le résultat est en accord.

1.1. Préparation de S_A :

- ① Poudre en poudre le comprimé.
- ② Avec un entonnoir et de l'eau distillée, introduire la poudre dans une fiole jaugée de 200 mL.
- ③ Homogénéiser la solution.

1.2. Couples mis en jeu: HA/A^- $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$



1.3. Relation à l'équivalence:

$$n_{\text{e}}(\text{HA}) = n_{\text{e}}(\text{HO}^-) \quad C(\text{HA}) = \frac{m(\text{HA})}{V}$$

$$n_{\text{e}}(\text{HA}) = [\text{HO}^-] \times V_{\text{BE}} \quad C(\text{HA}) = \frac{m(\text{HA})}{N(\text{HA}) \times V}$$

$$C(\text{HA}) \times V_A = [\text{HO}^-] \times V_{\text{BE}}$$

$$= \frac{250 \times 10^{-3}}{176,1 \times 100 \times 10^{-3}}$$

$$= 7,10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$V_{\text{BE}} = \frac{m(\text{HA})}{N(\text{HA}) \times [\text{HO}^-]}$$

$$V_{\text{BE}} = \frac{250 \times 10^{-3}}{176,1 \times 0,100}$$

$$V_{\text{BE}} = 0,142 \text{ L}$$

$$V_{\text{BE}} = 142 \text{ mL} \neq 10 \text{ mL}$$

Suivi d'un titrage – Fiche de cours

1. Masse volumique, densité et titre massique

a. Masse volumique et densité

La masse volumique d'une solution est définie par :

$$\rho = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}$$

La densité d'un liquide est défini par :

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

b. Titre massique

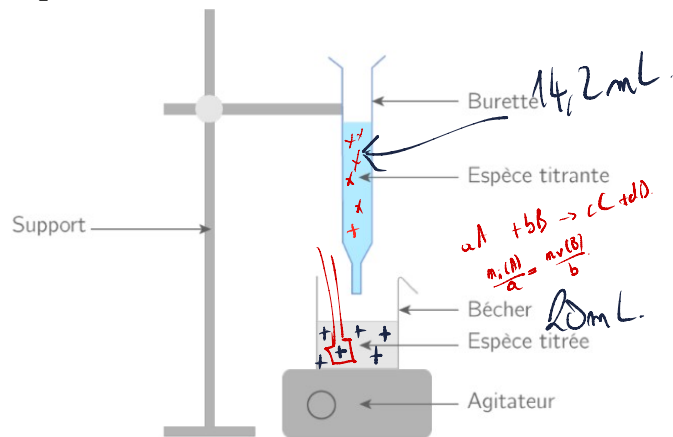
Le titre massique d'une solution est défini par :

$$t = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \quad \text{ou} \quad t(\%) = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \cdot 100$$

Handwritten notes:
 8°
 100g de vin
 8g d'acide éthanoïque
 7,5g
 100g de vin
 7g d'alcool

2. Analyser un système avec des méthodes chimiques

a. Titrage chimique



b. Equivalence d'un titrage

L'équivalence d'un titrage est l'état chimique pour lesquels les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques.

L'équivalence est défini comme le changement de réactif limitant.

Avec un tableau d'avancement on en déduit une relation pour calculer la concentration molaire d'une espèce chimique à titrer.

Application : réaction acido-basique, réaction d'oxydoréduction

c. Equivalence en colorimétrie

Lors d'un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée par un changement de teinte du mélange réactionnel.

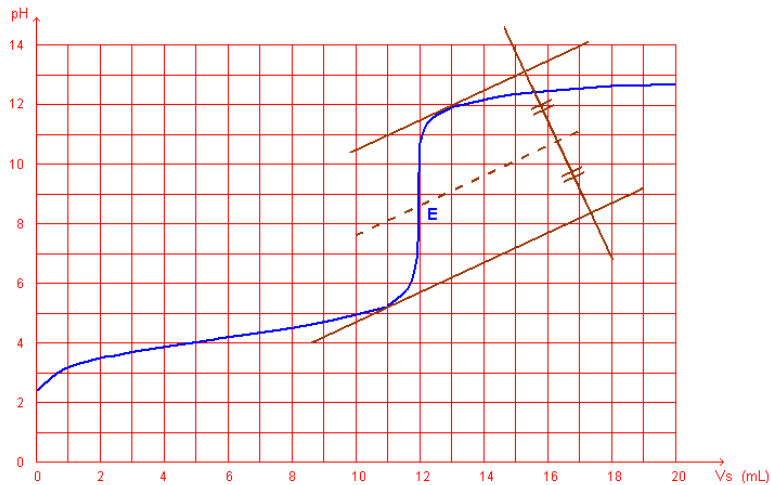
Le repérage peut être facilité avec l'utilisation d'un indicateur coloré (couple acide/base).

Choix indicateur coloré : le pH à l'équivalence de la solution à doser doit appartenir à la zone de virage de l'indicateur coloré.

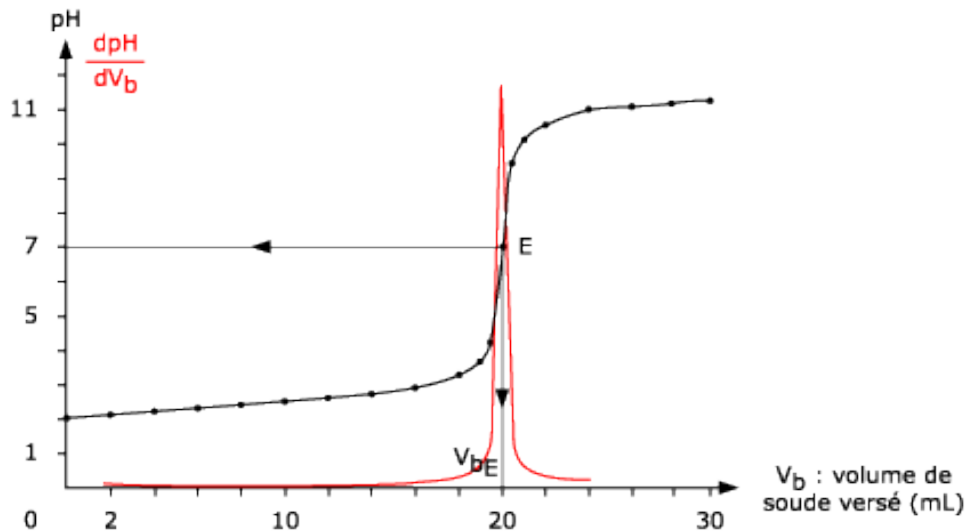
Indicateur	pK _A	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Orange de Méthyle	3,7	rouge	3,2 – 4,4	jaune
Vert de bromocrésol	4,7	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Rouge de méthyle	5,1	jaune	4,8 – 6,0	rouge
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Rouge de phénol	7,9	jaune	6,8 – 8,4	rouge
Phénolphtaléine	9,4	incolore	8,2 – 10,0	violet

d. Equivalence en pH-métrie

- Méthode des tangentes

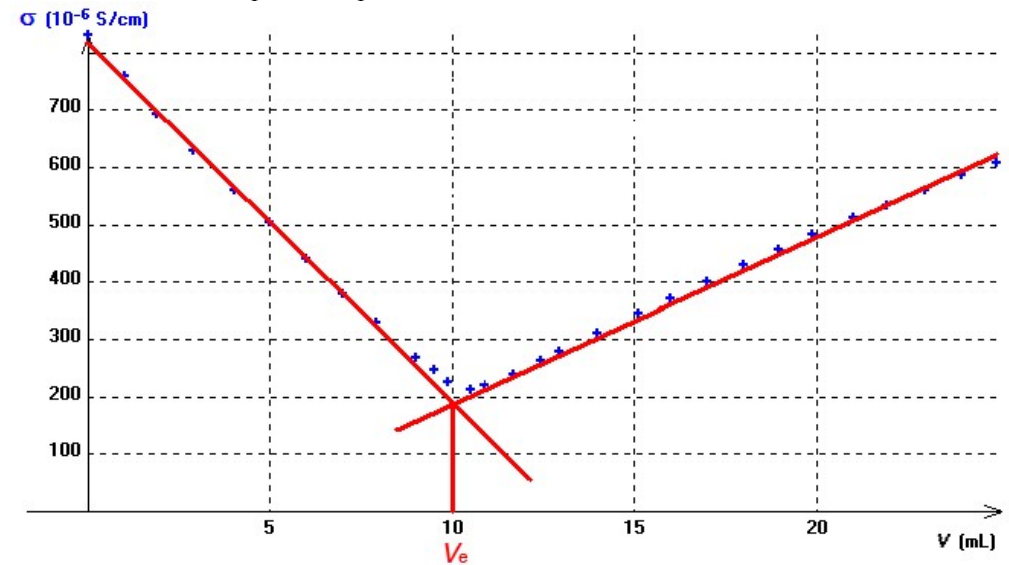


- Méthode de la courbe dérivée



e. Equivalence en conductimétrie

- Méthode de rupture de pente



- Tableau de concentration d'ions

Pour des solutions titrantes et titrées du même ordre de grandeur en concentration, on évalue la pente de la droite (avant et après équivalence) avec un tableau de concentration des ions présents en solution.

- lorsque $[X_i] \nearrow$ on ajoute $+a \cdot \lambda_i$ (a coefficient stoechiométrique)
- lorsque $[X_i] \rightarrow$ on ajoute 0 (la dilution de l'ion spectateur associé à l'espèce à titrer est négligée ; sa concentration est constante)
- lorsque X_i est réactif limitant, on ajoute 0
- lorsque $[X_i] \searrow$ on ajoute $-a \lambda_i$ (a coefficient stoechiométrique)

Nom des ions	Pente $k\sigma(V)$ avec $k>0$
Avant équivalence				
Après équivalence				

Suivi d'un titrage – Exercices - Devoirs

Exercice 1 corrigé disponible

La vitamine C est une espèce chimique hydrosoluble, dotée de propriétés antioxydantes. L'organisme humain la puise dans les aliments tels que les fruits et légumes. Une carence prolongée provoque des pathologies qui conduisent le médecin à prescrire un complément sous forme de comprimés. Dans cet exercice, on étudie la molécule de vitamine C dans une première partie, puis on vérifie l'indication apposée sur l'emballage d'une boîte de comprimés de vitamine C dans le cadre d'un contrôle.

Extrait de l'emballage de la boîte de comprimés de vitamine C

La vitamine C est commercialisée sous forme de comprimés à croquer.

Composition d'un comprimé de « Vitamine C UPSA® » :

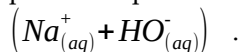
- Acide ascorbique : 250 mg
- Ascorbate de sodium : 285 mg
- Excipients : sucres, arômes artificiels

Données :

- l'acide ascorbique, de formule brute $C_6H_8O_6$, sera noté HA et sa base conjuguée A^-
- $pK_A(HA/A^-) = 4,1$ à $37^\circ C$
- masse molaire de l'acide ascorbique $M = 176,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- masse molaire de l'ascorbate de sodium $M = 198,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- conductivités molaires ioniques à $25^\circ C$:
 $\lambda(Na^+) = 5,01 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda(HO^-) = 19,9 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda(A^-) = 3,42 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

1. Vérification de la masse d'acide ascorbique dans un comprimé

On souhaite vérifier l'indication portée sur la boîte concernant la masse d'acide ascorbique présente dans un comprimé, à l'aide d'un titrage acidobasique suivi par conductimétrie. Une solution aqueuse S_A de volume $V = 200,0 \text{ mL}$ est préparée à partir d'un comprimé entier. On prélève un volume $V_A = (20,0 \pm 0,1) \text{ mL}$ de la solution aqueuse S_A que l'on titre par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

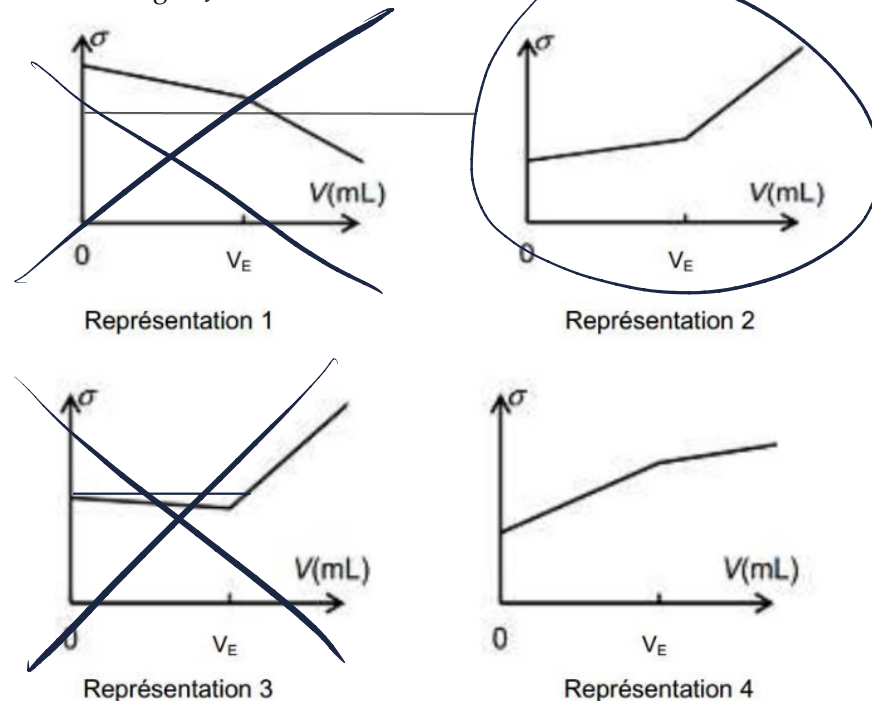


1.1. Rédiger le protocole de préparation de la solution aqueuse S_A .

1.2. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

1.3. Au laboratoire, on dispose d'une solution aqueuse étalonnée d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On souhaite obtenir un volume V_{BE} à l'équivalence proche de 10 mL . La solution aqueuse d'hydroxyde de sodium disponible au laboratoire convient-elle ? Si non, que peut-on faire pour obtenir l'ordre de grandeur du volume à l'équivalence souhaité ?

1.4. Parmi les quatre graphiques suivants, lequel représente l'allure de l'évolution de la conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution d'hydroxyde de sodium versé lors de ce titrage ? Justifier.



1.5. Avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $(Na_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-)$ de concentration molaire $C_B = (1,50 \pm 0,02) \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le volume versé à l'équivalence vaut $V_{BE} = (9,70 \pm 0,20) \text{ mL}$.

1.5.1. Calculer la masse expérimentale d'acide ascorbique du comprimé.

1.5.2. Déterminer l'incertitude relative $\frac{\Delta(m_{\text{exp}})}{m_{\text{exp}}}$ dont on admet que, dans les conditions

de l'expérience, la valeur est donnée par la relation :

$$\left(\frac{\Delta m_{\text{exp}}}{m_{\text{exp}}}\right)^2 = \left(\frac{\Delta V_{BE}}{V_{BE}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_B}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_A}{V_A}\right)^2$$

1.5.3. Le résultat expérimental est-il en accord avec la mention portée sur la boîte de comprimés de vitamine C ?

2. Vérification de la masse d'ion ascorbate dans un comprimé

2.1. Pour vérifier par titrage la masse d'ascorbate de sodium contenue dans un comprimé, que faut-il choisir comme réactif titrant ?

A - une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$

B - une solution aqueuse d'acide chlorhydrique $(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$

C - une solution aqueuse de chlorure de sodium $(Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$

Choisir la ou les propositions exactes en justifiant votre choix.

2.2. La masse d'ascorbate de sodium trouvée après titrage correspond à celle indiquée sur l'emballage. L'étiquette précise également que la masse totale d'acide ascorbique est équivalente à 500 mg. Vérifier cette information par un calcul.

2.3. Quel intérêt présente cette formulation du comprimé de vitamine C par rapport à un comprimé qui contiendrait uniquement 500 mg d'acide ascorbique ?

Exercice 2 corrigé disponible

Le lait de vache est un liquide biologique de densité 1,03. Il est constitué de 87% d'eau, 4,7% de lactose et de 3,5 à 4% de matières grasses (proportions en masse). Il renferme aussi de la caséine, des vitamines A et D, et des ions minéraux : calcium, sodium, potassium, magnésium, chlorure...

L'industrie laitière met en œuvre divers contrôles de qualité du lait, avant de procéder à sa transformation (production de yaourts par exemple) ou à sa commercialisation. Cet exercice est consacré à deux de ces tests: la détermination de l'acidité Dornic et le dosage de la teneur en ions chlorure.

Données

✓ pKa du couple acide lactique / ion lactate : $pK_a(C_3H_6O_3 / C_3H_5O_3^-) = 3,9$ à 25 °C

✓ Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14,0$ à 25 °C

✓ Masses molaires : $M_{\text{acide lactique}} = 90 \text{ g.mol}^{-1}$

Atome	H	C	N	O	Na	Cl	Ag
$M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	35,5	107,9

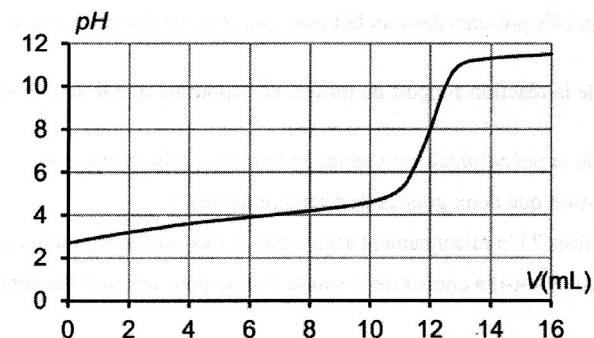
✓ Conductivités molaires ioniques à 25 °C

Ion	Ag^+	Cl^-	NO_3^-
$\lambda \text{ (mS.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$	6,19	7,63	7,14

✓ Couleurs et zone de virage d'indicateurs colorés acido-basiques usuels :

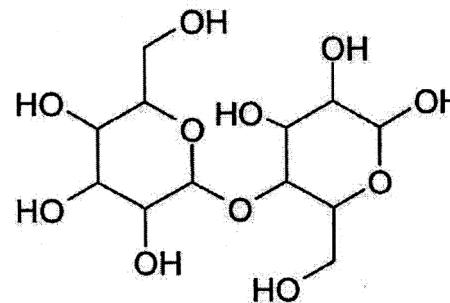
Indicateur coloré	Teinte de la forme acide	Zone de virage	Teinte de la forme basique
Hélianthine	rouge	$3,1 < pH < 4,4$	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	$6,0 < pH < 7,6$	bleu
Phénolphtaléine	incolore	$8,0 < pH < 10$	rosé

✓ Courbe de titrage suivi par pH-métrie de 20,0 mL de solution d'acide lactique de concentration molaire $3,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

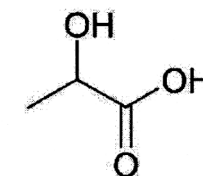


Document : l'échelle d'acidité Dornic

Un lait frais est légèrement acide, son pH est compris entre 6,6 et 6,8. Cependant, le lactose subit naturellement une dégradation biochimique progressive sous l'effet des bactéries, et il se transforme en acide lactique. En conséquence, plus le pH du lait est faible et moins il est frais.



Lactose $C_{12}H_{22}O_{11}$



Acide lactique $C_3H_6O_3$

L'industrie laitière utilise le degré Dornic pour quantifier l'acidité d'un lait. Cette unité doit son nom à Pierre Dornic (1864 – 1933), ingénieur agronome français. Un degré Dornic (1°D) correspond à 0,1g d'acide lactique par litre de lait.

Pour être considéré comme frais, un lait doit avoir une acidité inférieure ou égale à 18°D. Entre 18°D et 40°D, le lait caille (il « tourne ») lorsqu'on le chauffe ; c'est la caséine qui floccule. Au-delà de 40°D, il caille à température ambiante.

Les yaourts ont une acidité Dornic généralement comprise entre 80°D et 100°D.

Tableau de correspondance entre acidité Dornic et pH du lait :

Acidité Dornic (°D)	pH
Inférieure à 18	Entre 6,6 et 6,8
20	6,4
24	6,1
Entre 55 et 60	5,2

1. Méthode Dornic

Un technicien dose l'acidité d'un lait selon la méthode Dornic. C'est-à-dire qu'il réalise le titrage à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) à $0,111 \text{ mol.L}^{-1}$, appelée soude Dornic. Il prélève 10,0 mL de lait, y ajoute deux gouttes de phénolphtaléine et verse la soude Dornic goutte à goutte en agitant le mélange, jusqu'à obtenir une couleur rose pâle. Le volume de soude versée est alors de $2,1 \pm 0,1 \text{ mL}$.

On admettra que l'acidité du lait est uniquement due à l'acide lactique.

- Des ions lactate sont-ils présents dans un lait quel que soit son état de fraîcheur ? Justifier.
- Écrire l'équation de la réaction support du titrage, en supposant que le seul acide présent dans le lait est l'acide lactique.
- Justifier le choix de la phénolphthaléine comme indicateur de fin de réaction.
- Pourquoi n'ajoute-t-on que deux gouttes de phénolphthaléine ?
- Le lait dosé est-il frais ? Un raisonnement argumenté et des calculs rigoureux sont attendus.
- Quel intérêt pratique y-a-t-il à choisir de la soude Dornic pour mesurer l'acidité d'un lait ?

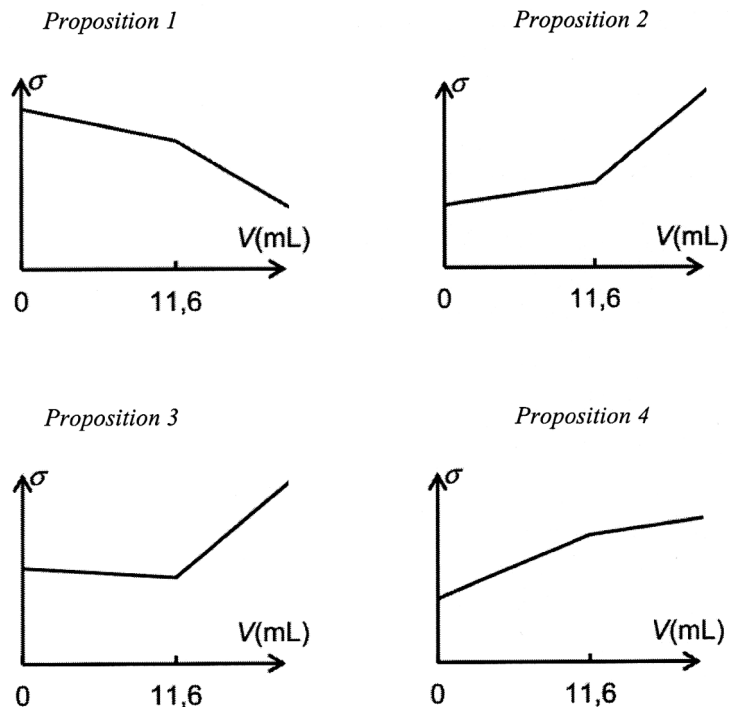
2. Détermination de la teneur en ions chlorure

La mammite est une maladie fréquente dans les élevages de vaches laitières. Il s'agit d'une inflammation de la mamelle engendrant la présence de cellules inflammatoires et de bactéries dans le lait. La composition chimique et biologique du lait est alors sensiblement modifiée. La concentration de lactose diminue, tandis que la concentration en ions sodium et en ions chlorure augmente. Cette altération du lait le rend impropre à la consommation. Dans le lait frais normal, la concentration massique en ions chlorure est comprise entre $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ et $1,2 \text{ g.L}^{-1}$. Pour un lait « mammiteux », cette concentration est égale ou supérieure à $1,4 \text{ g.L}^{-1}$.

Dans un laboratoire d'analyse, une technicienne titre 20,0 mL de lait mélangé à 200 mL d'eau déminéralisée par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les ions argent réagissent avec les ions chlorure pour former un précipité de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(\text{s})}$. Le titrage est suivi par conductimétrie. Le volume équivalent déterminé par la technicienne est $11,6 \pm 0,1 \text{ mL}$.

2.1. Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

2.2. Parmi les représentations graphiques suivantes, quelle est celle qui représente l'allure de l'évolution de la conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent versé ? Justifier.



2.3. Le lait analysé est-il « mammiteux » ? Une réponse argumentée et des calculs rigoureux sont attendus.

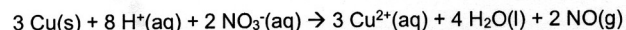
Exercice 3 corrigé disponible



La pièce de 5 centimes d'euro est composée d'un centre en acier (constitué essentiellement de fer et de carbone) entouré de cuivre. Elle a un diamètre de 21,25 mm, une épaisseur de 1,67 mm et une masse de 3,93 g.

On cherche par une méthode spectrophotométrique à déterminer la teneur en cuivre d'une telle pièce.

Le cuivre, de masse molaire $63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, est un métal qui peut être totalement oxydé en ions cuivre (II) par un oxydant puissant tel que l'acide nitrique selon la réaction d'équation :



Les ions cuivre (II) formés se retrouvent intégralement dissous en solution ; le monoxyde d'azote NO est un gaz peu soluble.

En pratique, on dépose une pièce de 5 centimes dans un erlenmeyer de 100 mL, on place cet erlenmeyer sous la hotte et on met en fonctionnement la ventilation.

Équipé de gants et de lunettes de protection, on verse dans l'erlenmeyer 20 mL d'une solution d'acide nitrique d'une concentration environ égale à $7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La pièce est alors assez vite oxydée et on obtient une solution notée S_1 .

On transfère intégralement cette solution S_1 dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète cette dernière avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution S_2 qui contient également des ions fer (III) provenant de la réaction entre l'acide nitrique et le fer contenu dans le centre d'acier de la pièce.

L'absorbance de la solution S_2 à 800 nm est mesurée, elle vaut 0,575.

1. Étalonnage.

1.1. Déterminer, en argumentant votre réponse, les couleurs attendues pour une solution d'ions cuivre(II) et pour une solution d'ions fer (III). Pour quelle raison choisit-on de travailler à une longueur d'onde de 800 nm ?

1.2. On fait subir à différents échantillons de métal cuivre pur le même traitement que celui décrit ci-dessus pour la pièce. On obtient alors des solutions d'ions cuivre (II) dont on mesure l'absorbance à 800 nm.

Montrer, en utilisant le document 2 et en complétant l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour ces solutions d'ions cuivre (II).

2. Détermination de la teneur en cuivre dans la pièce.

2.1. Déterminer la masse de cuivre contenue dans la pièce de 5 centimes d'euro.

2.2. En déduire la teneur (ou « pourcentage massique ») en cuivre dans la pièce.

3. Incertitude.

10 groupes d'élèves ont déterminé expérimentalement la masse de cuivre présente dans 10 pièces de 5 centimes de même masse. Leurs résultats sont les suivants :

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Masse de cuivre (mg)	260	270	265	263	264	265	262	261	269	267

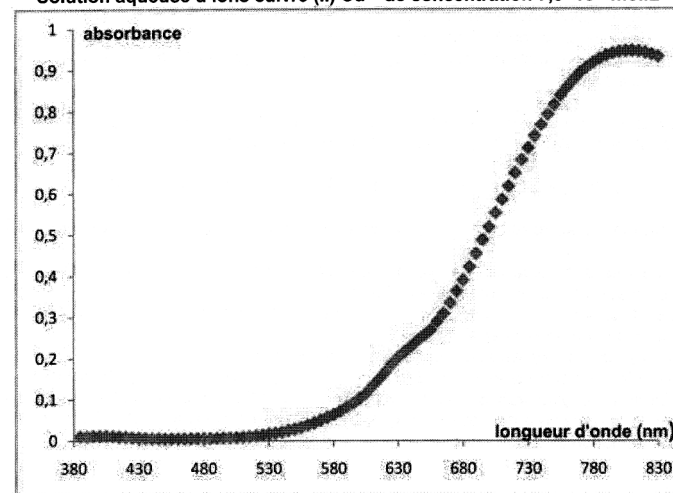
3.1. Déterminer, grâce aux valeurs trouvées par les élèves, l'incertitude élargie (pour un niveau de confiance de 95 %) sur la mesure de la masse de cuivre dans une pièce.

3.2. En déduire l'intervalle dans lequel devrait se situer le résultat du mesurage de la masse de cuivre avec un niveau de confiance de 95 %.

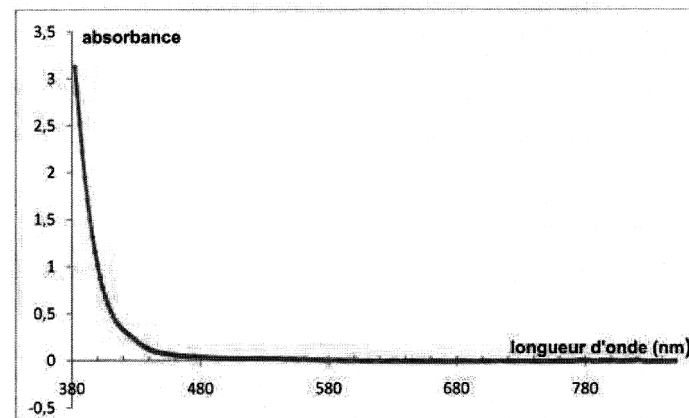
Document 1 : Spectres d'absorption des ions cuivre (II) et fer (III) dans l'eau.

On donne ci-dessous les spectres d'absorption d'une solution d'ions cuivre (II) et d'une solution d'ions fer (III), ainsi qu'un tableau reliant longueur d'onde d'absorption et couleur complémentaire. Le « blanc » a été fait avec de l'eau pure.

Solution aqueuse d'ions cuivre (II) Cu^{2+} de concentration $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



Solution aqueuse d'ions fer (III) Fe^{3+} de concentration $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



couleur absorbée	violet	bleu	vert	jaune	orange	Rouge
longueur d'onde d'absorption (nm)	400-424	424-491	491-575	575-585	585-647	647-850
couleur complémentaire	jaune-vert	jaune	pourpre	bleu	vert-bleu	bleu-vert

Document 2 : Courbe d'étalonnage.

Tableau donnant l'absorbance A à 800 nm de solutions aqueuses contenant des ions cuivre (II), obtenues à partir de divers échantillons de métal cuivre pur :

Masse de l'échantillon de cuivre (mg)	0	25,1	50,6	103,8	206,2	300,6
Concentration (mol.L ⁻¹)	0	$3,95 \times 10^{-3}$	$7,97 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-2}$	$3,25 \times 10^{-2}$	$4,74 \times 10^{-2}$
Absorbance	0	0,055	0,121	0,231	0,452	0,649

Document 3 : Incertitude sur un mesurage.

On rappelle les différentes formules intervenant dans la détermination de l'incertitude sur le résultat du mesurage d'un ensemble de n valeurs $\{x_1, x_2 \dots x_n\}$:

$$\text{Écart-type : } \sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\text{Incertitude-type sur la moyenne : } u(\bar{x}) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

$$\text{Incertitude élargie sur la moyenne : } U(\bar{x}) = k \cdot u(\bar{x}),$$

avec : $k = 1$ pour un niveau de confiance de 68% ;
 $k = 2$ pour un niveau de confiance de 95% ;
 $k = 3$ pour un niveau de confiance de 98% ;

Exercice 4

On peut lire dans *le code de la santé publique* depuis juin 2000 : catégorie *Vins doux* : vins, apéritifs à base de vin ne titrant pas plus de 18 degrés.

On se propose de vérifier en laboratoire si un vin obéit à cette législation.

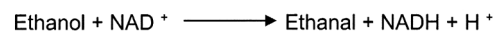
Définition : Le titre alcoométrique, exprimé en degré, est égal au nombre de litres d'éthanol contenus dans 100 litres de vin.

Données : $M(\text{éthanol}) = 46,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $\mu(\text{éthanol}) = 0,78 \text{ g.mL}^{-1}$

Afin de procéder au contrôle, on réalise le titrage par spectrophotométrie du vin en suivant le protocole suivant :

Première étape : On recueille l'éthanol du vin par distillation.

Deuxième étape : L'éthanol est oxydé par le NAD^+ dans une réaction catalysée par une enzyme spécifique similaire à celle évoquée dans la partie II. La réaction produit de la nicotinamide- α -adénine-dinucléotide réduite (NADH) en quantité de matière égale à celle de l'éthanol dosé selon l'équation :



Troisième étape : La NADH absorbant dans le domaine UV, on mesure son absorbance par spectrophotométrie.

L'étalonnage du spectrophotomètre avec différentes solutions d'éthanol permet de vérifier la loi de Beer-Lambert : $A = k \cdot C_m$ avec $k = 1,6 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}$ et C_m la concentration massique d'éthanol dans l'échantillon.

Réalisation de la mesure : On distille 10 mL de vin ; le distillat est ensuite ajusté à 100 mL avec de l'eau distillée pour obtenir une solution appelée S.

On prépare l'échantillon à doser par spectrophotométrie en introduisant dans une fiole jaugée de 100 mL :

- 1 mL de solution S,
- le catalyseur,
- NAD^+ en excès,

On complète avec de l'eau distillée.

L'absorbance mesurée pour cet échantillon vaut : $A_e = 0,15$.

3.1. Déterminer à partir de l'absorbance mesurée A_e , la concentration massique C_m en éthanol de l'échantillon étudié.

3.2. En tenant compte des deux dilutions successives, calculer les concentrations massiques en éthanol suivantes :

3.2.1 C_S dans la solution S.

3.2.2 C_V dans le vin.

3.3. Quelle est la valeur du titre alcoométrique exprimé en degrés du vin ?

3.4. Ce vin est-il conforme au code de la santé publique ?

Exercice 5

On envisage d'effectuer le titrage conductimétrique d'une solution S' d'acide ascorbique dont la concentration molaire est de l'ordre de $6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c'_B = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On dispose de pipettes jaugées de 10,0 mL, 20,0 mL et 25,0 mL ainsi que de fioles jaugées de 50,0 mL, 100 mL, 200,0 mL et 250,0 mL.

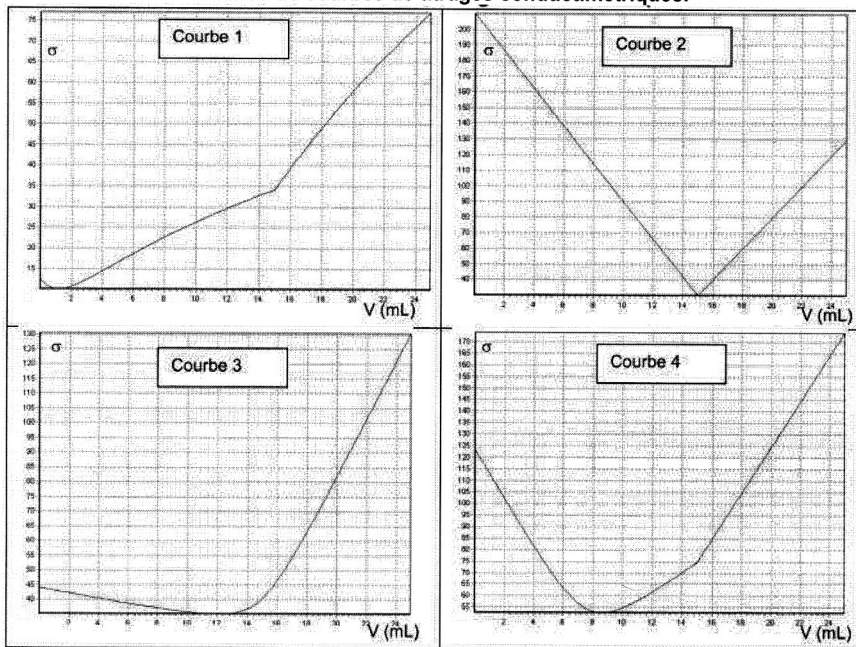
3.2.1. Expliquer pourquoi il n'est pas pertinent de titrer la solution d'acide ascorbique S' par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire c'_B .

3.2.2. À partir des réactifs proposés, établir un protocole expérimental permettant d'effectuer le titrage conductimétrique en précisant :

- les éventuelles adaptations effectués au niveau des concentrations ;
- le volume de solution d'acide ascorbique prélevé.

3.2.3. Plusieurs allures de courbes modélisant ce titrage sont proposées ci-dessous. En argumentant, identifier la courbe qui peut correspondre au titrage conductimétrique de l'acide ascorbique par la solution d'hydroxyde de sodium.

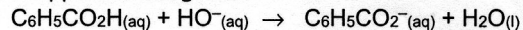
Allures de courbes de titrages conductimétriques.



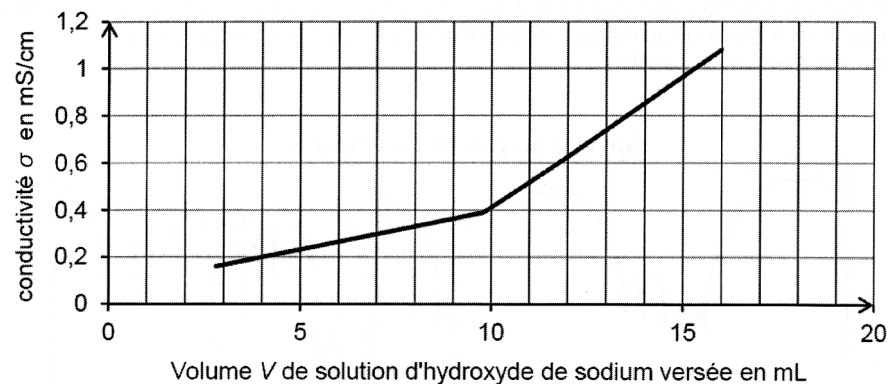
Exercice 6

Une masse de 0,12 g du produit brut est recueillie lors de la synthèse. Elle est dissoute dans environ 200 mL d'eau distillée. La solution obtenue est ensuite titrée par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction support du titrage est :



Le titrage est suivi par conductimétrie et conduit au graphe représenté ci-après.



2.1. Interpréter qualitativement le changement de pente observé sur le graphe.

2.2. Que peut-on dire de la pureté du produit brut obtenu ? Une réponse quantitative est attendue.

Est-ce en accord avec l'analyse des spectres IR ?

Exercice 7

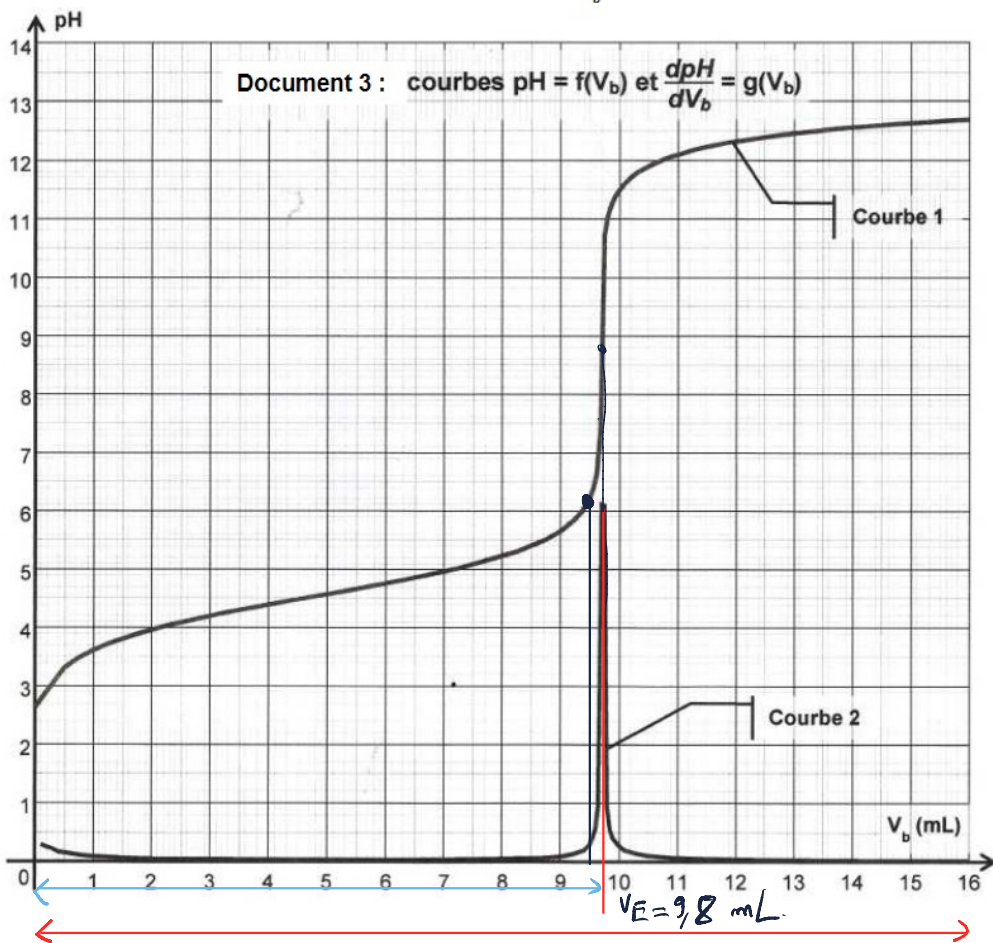
Afin de réaliser le titrage de l'ibuprofène contenu dans un comprimé d'« ibuprofène 400 mg » :

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

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

3.2. Définir l'équivalence d'un titrage.

3.3. On rentre dans un tableur-grapheur les différentes valeurs du pH mesurées en fonction du volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. On utilise les fonctionnalités du tableur-grapheur pour dériver le pH par rapport à V_b , la grandeur obtenue est notée $\frac{dpH}{dV_b}$. Les courbes tracées suite au titrage pH-métrique sont $pH = f(V_b)$ et $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$ (document 3).



12,4 cm \leftrightarrow 16 mL.
7,6 cm \leftrightarrow ?

3.3.1. Parmi les courbes 1 et 2, quelle est celle qui représente $pH = f(V_b)$ et celle qui représente $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$? Justifier.

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

On note, à présent, l'ibuprofène $R-COOH$.

3.4. À quel couple acide/base appartient l'ion hydroxyde HO^- ?

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

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

3.7. Le pK_A du couple auquel appartient l'ibuprofène est, à $25^\circ C$, $pK_A = 4,5$.

Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces du couple $R-COOH/R-COO^-$.

En utilisant le document 3, déterminer quelle espèce prédomine en début de titrage.

3.8. La solution d'hydroxyde de sodium (de concentration c_b) est initialement placée dans la burette. Calculer le pH de cette solution aqueuse dans l'hypothèse d'une solution diluée. Quelles précautions d'utilisation convient-il de prendre ? Justifier.

3.9. À l'aide des questions 3.3.2. et 3.5, déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde $n_e(OH^-)$ versée à l'équivalence et en déduire la quantité de matière $n_i(ibuprofène)$ d'ibuprofène titré.

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

3.11. On souhaite évaluer l'incertitude $U(m)$ sur la masse m liée aux différentes sources d'erreurs avec un niveau de confiance de 95%. Dans ces conditions :

- l'incertitude sur la mesure du volume versé par cette burette est $U_{vol} = 0,16 \text{ mL}$;
- l'incertitude sur la concentration en hydroxyde de sodium est $U_{Cb} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'incertitude $U(m)$ sur la masse est alors telle que :
$$\frac{U(m)}{m} = \sqrt{\left(\frac{U_{vol}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U_{Cb}}{C_b}\right)^2}$$

Présenter le résultat de la valeur de la masse m sous la forme $m = m \pm U(m)$.

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

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

Données :

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

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

Exercice 8

La teneur maximale en dioxyde de soufre d'un vin est imposée par une réglementation européenne. Celle-ci précise également la notion d'acidité totale en lien avec la présence d'acide tartrique dans le vin.

Dans cet exercice, on s'intéresse à la détermination de ces deux grandeurs.

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

Les documents utiles à la résolution sont rassemblés en fin d'exercice.

Données :

- Masses molaires atomiques :

Élément	H	C	O	N	S
M (g/mol)	1,00	12,0	16,0	14,0	32,1

- Masse molaire de l'acide tartrique, noté H_2A : $M(\text{H}_2\text{A}) = 150 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Couples acide/base, valeurs de pKa :
 - Couples du dioxyde de soufre :
 $\text{pKa}(\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HSO}_3^-) = 1,9$; $\text{pKa}(\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}) = 7,2$
 - Couples du dioxyde de carbone :
 $\text{pKa}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{pKa}(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
 - Couples de l'acide tartrique noté H_2A :
 $\text{pKa}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) = 3,0$; $\text{pKa}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) = 4,4$
- En présence d'empois d'amidon, le diiode donne à une solution aqueuse une teinte violet foncé.
Les ions iodure I^- , les ions sulfate SO_4^{2-} et le dioxyde de soufre en solution sont incolores.

1. Dosage du dioxyde de soufre dans un vin.

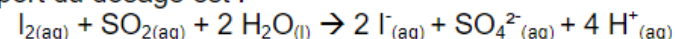
Un laboratoire départemental d'analyse doit déterminer la concentration de dioxyde de soufre $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ dans un vin blanc. Un technicien dose ce dernier à l'aide d'une solution de diiode aqueux $\text{I}_{2(\text{aq})}$.

Pour cela, il introduit dans un erlenmeyer, un volume $V_1 = (20,00 \pm 0,05) \text{ mL}$ de vin blanc limpide très peu coloré en vert pâle, 4 mL d'acide sulfurique incolore et 1 mL d'empois d'amidon également incolore.

La solution titrante, de concentration en diiode $C_2 = (1,00 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est ensuite ajoutée jusqu'à l'équivalence repérée par le changement de couleur du milieu réactionnel.

L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume $V_E = (6,28 \pm 0,05) \text{ mL}$ de solution de diiode.

L'équation support du dosage est :



1.1. Préciser, en justifiant, le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence.

1.2. Déterminer la concentration molaire C_1 en dioxyde de soufre de ce vin et en déduire que sa concentration massique $C_{\text{m exp}}$ en dioxyde de soufre est égale à $0,201 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.3. Déterminer l'incertitude relative $\frac{\Delta C_{\text{m exp}}}{C_{\text{m exp}}}$ dont on admet que, dans les

conditions de l'expérience, elle satisfait à :

$$\left(\frac{\Delta C_{\text{m exp}}}{C_{\text{m exp}}}\right)^2 = \left(\frac{\Delta V_E}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_2}{C_2}\right)^2 .$$

En déduire un encadrement de la concentration massique $C_{\text{m exp}}$ obtenue par le technicien.

1.4. Cette concentration est-elle conforme à la réglementation européenne ? Justifier.

2. Acidité « totale » d'un vin et acide tartrique.

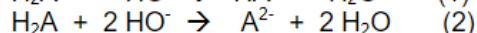
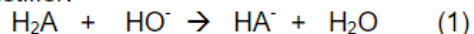
2.1. Molécule d'acide tartrique.

- 2.1.1. Écrire la formule semi-développée de la molécule d'acide tartrique, puis identifier dans cette formule les groupes fonctionnels présents.
- 2.1.2. Recopier la représentation de Cram de l'acide tartrique naturel puis, en justifiant, repérer le(s) carbone(s) asymétrique(s) présents s'ils existent.

2.2. Propriétés acido-basiques de l'acide tartrique.

On ajoute à une solution d'acide tartrique une solution d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ jusqu'à ce que le pH du mélange soit égal à 7.

- 2.2.1. Justifier, qu'à pH = 7, l'espèce chimique prédominante dans le mélange est la forme A^{2-} .
- 2.2.2. Choisir alors parmi les deux propositions suivantes l'équation de la réaction qui se produit dans ces conditions entre l'acide tartrique et les ions HO^- . Justifier.



2.3. Acidité totale d'un vin blanc.

Pour déterminer l'acidité totale d'un vin blanc d'appellation protégée, on introduit 20,0 mL de ce vin dans une fiole à vide et on procède au dégazage du vin. On doit alors ajouter un volume $V = 15,5 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ à cet échantillon pour obtenir un mélange de pH = 7.

- 2.3.1. Quel est l'intérêt du dégazage du vin ?
- 2.3.2. Calculer la quantité de matière n_{HO^-} d'ions HO^- correspondante puis la masse d'acide tartrique pouvant réagir avec cette quantité d'ions HO^- . En déduire « l'acidité totale » du vin étudié.

Document 1 : Extrait de la réglementation sur le vin.

Réglementation européenne :

... « La concentration massique en dioxyde de soufre ne doit pas dépasser 210 mg.L^{-1} dans un vin blanc »...

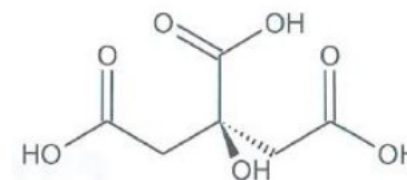
Document 3 : Acidité totale d'un vin.

L'acidité totale du vin se mesure en g/L équivalent d'acide tartrique. Sa détermination se fait en amenant le pH du vin à 7,0 par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ sur un échantillon de vin dont on a extrait le gaz carbonique. Le volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté permettrait de faire réagir une masse d'acide tartrique qui correspond à l'acidité totale du vin.

Exercice 9

L'acide citrique est un triacide présent en abondance dans le citron. La synthèse mondiale approche deux millions de tonnes par an. Il est utilisé dans les boissons, les cosmétiques, en pharmacie, etc.

Dans le commerce, on peut le trouver sous forme de poudre blanche anhydre ou monohydratée. Le but de cet exercice est d'étudier les propriétés acido-basiques de l'acide citrique, de trouver la forme présente dans un détartrant et de déterminer la pureté d'un produit commercial.



Représentation de la molécule d'acide citrique

2. Extraction de l'acide citrique d'un citron

L'acide citrique a été isolé en 1784 par Carl Wilhelm Scheele à partir de jus de citron.

L'extraction se déroule en différentes étapes décrites ci-dessous.

- 1) Extraire le jus d'un citron, puis le filtrer pour enlever la pulpe.
- 2) Ajuster le pH à environ 9 en ajoutant une solution aqueuse d'ammoniac concentrée.
- 3) Ajouter une solution aqueuse de chlorure de calcium, on observe alors la formation d'un précipité de citrate de calcium.
- 4) Filtrer sous vide pour récupérer le solide formé.
- 5) Amener le pH à une valeur inférieure à 1 en ajoutant une solution aqueuse d'acide sulfurique. Après agitation lente, on obtient une solution laiteuse.
- 6) Filtrer à nouveau cette solution, puis placer le filtrat dans un ampoule à décanter. Ajouter un peu d'éthanoate d'éthyle dans l'ampoule, puis, après agitation et décanter, jeter la phase aqueuse et récupérer la phase organique.
- 7) L'acide citrique est ensuite isolé à l'aide d'un évaporateur rotatif qui va évaporer le solvant organique. Le spectre infra-rouge du produit extrait est réalisé.

Données

	Eau	Éthanoate d'éthyle
Densité	1,0	0,92

Équation de dissolution du chlorure de calcium dans l'eau : $\text{CaCl}_{2(s)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Cl}^{-}_{(aq)}$

Table simplifiée de données pour la spectroscopie IR

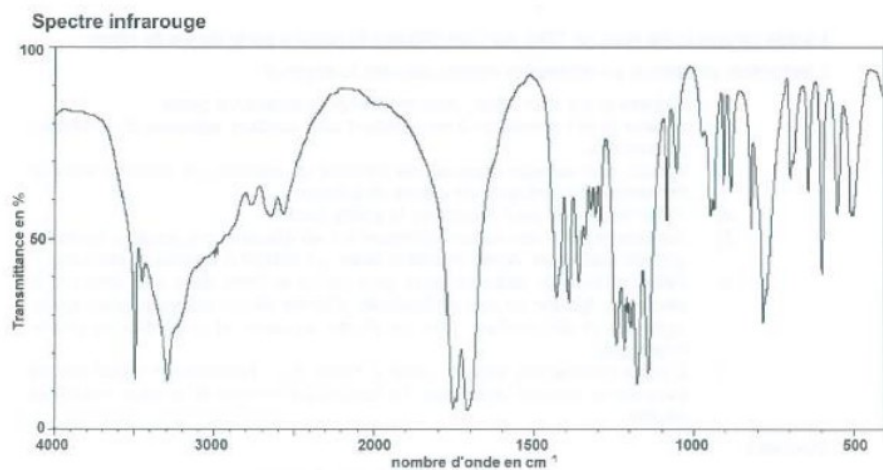
Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
O – H alcool	3200 – 3400
C – H	2800 – 3000
O – H acide carboxylique	2500 – 3200 bande large
C = O acide carboxylique	1700 – 1725
C = O aldéhyde	1720– 1740

2.1. L'acide citrique se trouve sous la forme b (appelée ion citrate) à la fin de l'étape 2 du protocole. Écrire la formule brute de cet ion. En déduire la formule brute du précipité de citrate de calcium formé à l'étape 3.

2.2. Expliquer pourquoi le précipité de citrate de calcium disparaît au cours de l'étape 5.

2.3. Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter utilisée lors de l'étape 6, préciser les positions relatives des phases organique, aqueuse et de l'acide citrique. Justifier la position relative des deux phases.

2.4. Le spectre isolé après évaporation du solvant organique est représenté ci-dessous. Ce spectre confirme-t-il que le produit du citron extrait par ce protocole est de l'acide citrique ?



3. Analyse d'un détartrant à l'acide citrique

Un laboratoire d'analyse met en place un protocole afin de déterminer :

- la forme, anhydre ou monohydratée, de l'acide citrique présente dans un détartrant commercial en poudre ;
- la pureté de l'acide citrique dans le détartrant commercial en poudre.

Données

Indicateur	Couleur		Domaine de virage
	Forme acide	Forme basique	
Jaune d'alizarine	Jaune	Violet	10,1 à 12,1
Thymolphtaléine	Incolore	Bleue	9,3 à 10,5
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	7,2 à 8,8
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleue	6,0 à 7,6
Rouge de méthyle	Rouge	Jaune	4,2 à 6,2
Vert de bromocrésol	Jaune	Bleue	3,8 à 5,4
Hélianthine	Rouge	Jaune	3,1 à 4,4

	Formule brute	Masse molaire	Pictogramme
Acide citrique anhydre	C ₆ H ₈ O ₇	192 g.mol ⁻¹	
Acide citrique monohydraté	C ₆ H ₈ O ₇ , H ₂ O	210 g.mol ⁻¹	

Protocole utilisé au laboratoire :

- poser une coupelle sur le plateau d'une balance et appuyer sur « TARE » ;
- mettre un peu de détartrant dans la coupelle, la balance indique alors ;

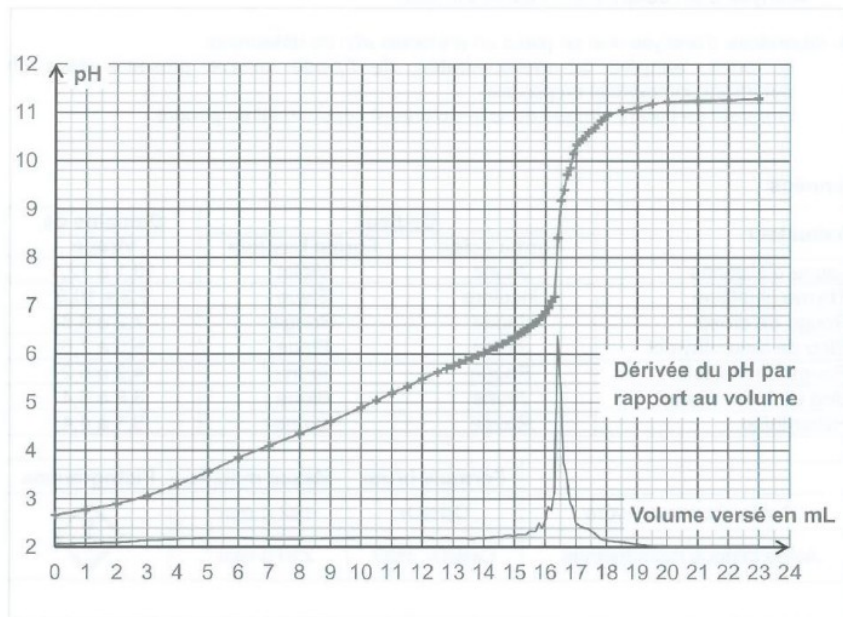


- introduire le contenu de la coupelle dans un bécher, ajouter un peu d'eau distillée puis agiter pour dissoudre complètement le détartrant ;
- mettre le bécher sous une burette graduée remplie avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- placer une électrode de pH-métrie dans le bécher et la relier au pH-mètre ;
- sous agitation magnétique, ajouter progressivement de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en relevant régulièrement la valeur du pH de la solution.

Équation de la réaction support de titrage :



Courbe obtenue en réalisant le protocole.



- 3.1. Expliquer pourquoi le coefficient stœchiométrique dans l'équation support de titrage vaut 3 pour les ions hydroxyde.
- 3.2. En expliquant votre démarche, déterminer la valeur V_E du volume de solution d'hydroxyde de sodium versée à l'équivalence.
- 3.3. Quel indicateur coloré pourrait-on utiliser pour réaliser ce titrage pH-métrique ? Préciser comment serait repéré le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.
- 3.4. En exploitant les résultats expérimentaux de l'analyse :
 - montrer que le détartrant ne peut pas être de l'acide citrique monohydraté ;
 - déterminer le pourcentage massique d'acide citrique anhydre du détartrant ;
 - conclure sur la pureté du détartrant.

Exercice 10

La vanilline est le constituant principal de l'essence de vanille. Elle est extraite de gousses de vanille séchées et fermentées.

On se propose dans cet exercice de déterminer la masse de vanilline présente dans un arôme alimentaire de vanille Bourbon. Pour cela, on commence par préparer une solution de référence dont on détermine la concentration en vanilline par titrage suivi par conductimétrie. Cette solution de référence est ensuite utilisée pour réaliser un dosage par étalonnage utilisant la spectrophotométrie.

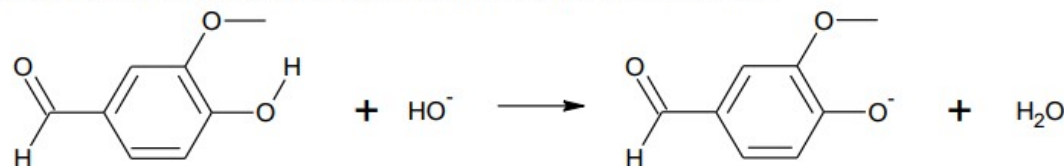
Données :

- masse molaire de la vanilline : $152 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- conductivités ioniques molaires :

Ion	H_3O^+	HO^-	Cl^-	Na^+	Vanillinate (V^-)
$\lambda^0 \text{ (mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	35	20	7,6	5,0	Inconnue

1. Préparation d'une solution de référence

On réalise la dissolution d'une faible quantité de vanilline commerciale, dans une solution aqueuse basique d'hydroxyde de sodium. On obtient une solution, notée S_1 . Dans cette solution S_1 , la vanilline, notée VH, a réagi avec les ions hydroxyde pour former l'ion vanillinate, noté V^- . L'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique est la suivante :

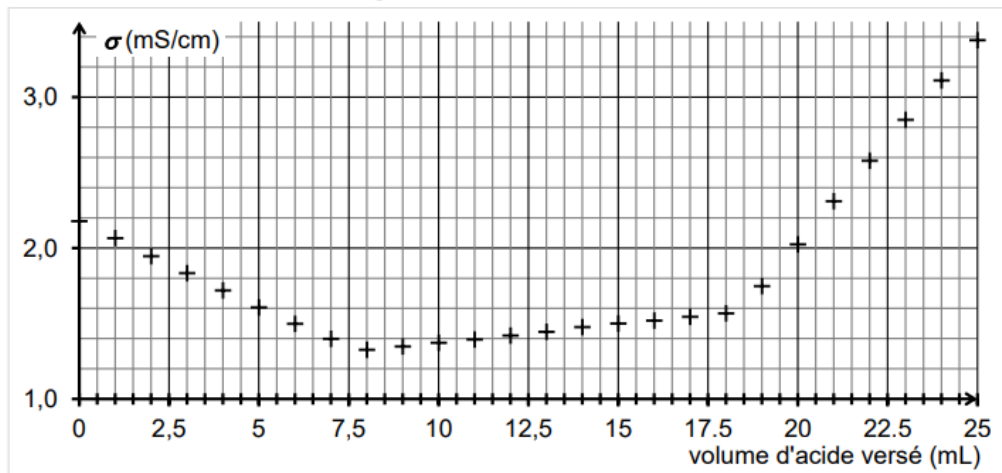


- 1.1. Écrire la formule brute de la vanilline.
- 1.2. Identifier les deux couples acide/base mis en jeu lors de cette réaction.

2. Titrage de la solution de référence S_1

On réalise le titrage d'un volume $V_T = 20,0 \text{ mL}$ de solution S_1 , auquel on ajoute environ 150 mL d'eau distillée, par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par conductimétrie.

On obtient la courbe de suivi du titrage suivante :



Cette courbe fait apparaître trois phases distinctes :

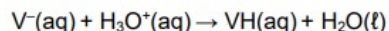
- première phase : titrage de l'excès des ions hydroxyde ;
- deuxième phase : titrage de la base conjuguée de la vanilline ;
- troisième phase : ajout d'acide en excès dans le milieu.

Première phase du titrage

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage qui a lieu lors de la première phase.
- 2.2. Déterminer graphiquement le volume d'acide nécessaire au titrage des ions hydroxyde.
- 2.3. Justifier la pente de la courbe lors de cette première phase.

Deuxième phase du titrage

L'équation de la réaction support du deuxième titrage peut s'écrire :



- 2.4. D'après l'allure de la courbe dans cette deuxième phase du titrage, indiquer si la conductivité ionique molaire de l'ion vanillinate (V^-) est inférieure, supérieure ou égale à celle des ions chlorure. Justifier.
- 2.5. Déterminer le volume d'acide nécessaire au seul titrage de l'ion vanillinate, en explicitant votre démarche.
- 2.6. En déduire la valeur de la concentration C_{V^-} en ions vanillinate dans la solution S_1 .

3. Dosage de la vanilline dans l'arôme alimentaire de vanille Bourbon

Protocole utilisé

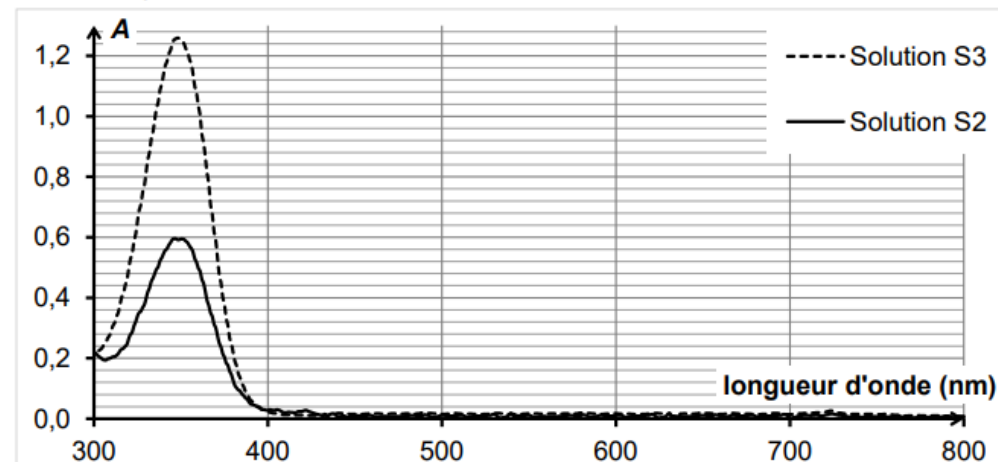
- Placer 1,0 mL d'arôme alimentaire de vanille Bourbon dans une ampoule à décanter avec un peu d'eau.
- Extraire la vanilline présente dans la phase aqueuse à l'aide d'éthanoate d'éthyle et conserver la phase organique obtenue dans l'ampoule à décanter.
- Extraire la vanilline présente dans la phase organique précédente avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
- Transvaser la phase aqueuse obtenue dans une fiole jaugée de 250,0 mL et compléter au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium. On appelle S_2 cette solution.

On réalise alors les spectres d'absorption UV-visible :

- de la solution S_2 obtenue à l'aide du protocole ci-dessus ;
- d'une solution S_3 obtenue en diluant 1000 fois la solution de référence S_1 étudiée dans la deuxième partie.

La concentration en vanilline dans la solution S_3 est $C_{val} = 5,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On obtient les spectres ci-dessous.



- 3.1. Les solutions S_2 et S_3 sont-elles colorées ? Justifier.
- 3.2. Estimer la masse de vanilline présente dans 1 litre d'arôme alimentaire, en supposant la loi de Beer-Lambert vérifiée par les solutions dans les conditions de l'expérience.