

Nom et Prénom :

Exercice 1 : Détartrant pour cafetière (7,5 points)

Les détartrants pour cafetière vendus dans le commerce contiennent principalement de l'acide sulfamique de formule $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

La réaction entre l'acide sulfamique et l'eau peut être considérée comme totale.

Les ions oxonium formés "éliminent" le tartre des cafetières.

Masse volumique de la solution d'acide sulfamique : $\rho = 1,02 \text{ kg/L}$

Sur l'étiquette d'une solution détartrante, on peut lire :
« Solution d'acide sulfamique à 6,0 % »,



On souhaite vérifier cette indication. Pour cela, on prépare cinq solutions étalons à partir d'une solution mère S_0 d'acide sulfamique et on mesure la conductivité pour chaque solution étalon.

La concentration en soluté apporté de la solution S_0 est $C_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les solutions étalons ont toutes le même volume $V = 50,0 \text{ mL}$.

Données :

Masse molaire : $M(\text{H}) = 1,00 \text{ g/mol}$; $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g/mol}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g/mol}$; $M(\text{S}) = 32,0 \text{ g/mol}$

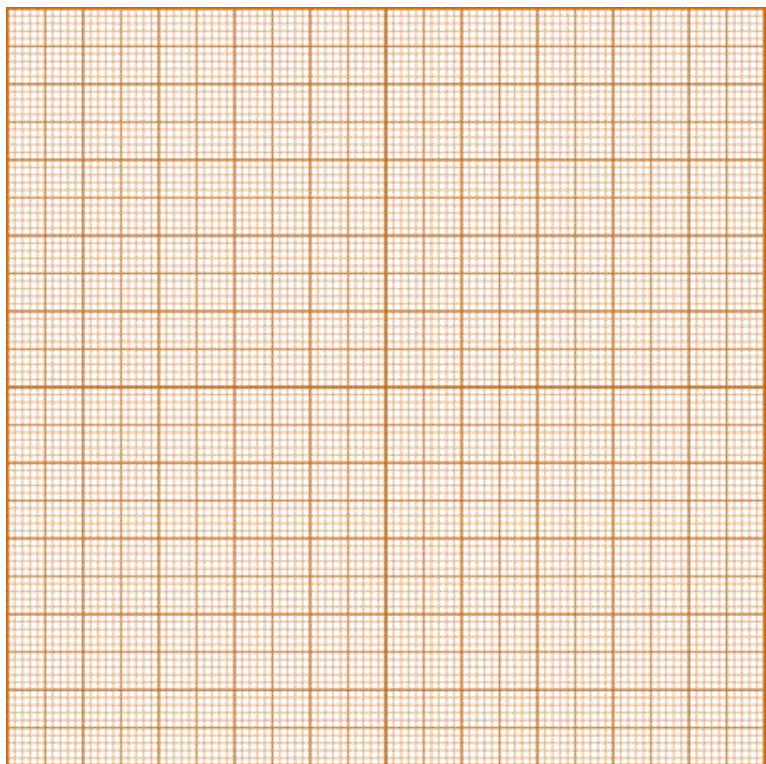
Solution S_i	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Volume V_i (mL)					
c_i (mmol.L ⁻¹)	1,00	3,00	5,00	7,00	9,00
σ (mS.m ⁻¹)	24,8	77,8	122,5	172,7	227,6

- 1/ Proposer un protocole pour préparer la solution étalon S_3 dont la concentration est indiquée dans le tableau ci-dessus.
- 2/ Compléter la deuxième ligne du tableau. (sans rédiger les calculs)
- 3/ Tracer la courbe $\sigma = f(C)$:

2

0,5

1



4/ La solution d'acide sulfamique, que l'on note S est trop concentrée pour un tel dosage: on la dilue donc 100 fois. La solution obtenue est notée S' et sa conductivité vaut: $\sigma' = 149 \text{ mS.m}^{-1}$.

a/ Indiquer la formule des espèces chimiques responsables de la conductivité de la solution ?

0,5

b/ Pourquoi peut-on dire que la loi de Kohlrausch est vérifiée ?

0,5

c/ Déterminer la concentration C' en soluté apporté de la solution S'.

0,5

5/ En déduire la concentration C en soluté apporté de la solution S.

0,5

6/ Exprimer puis calculer la concentration théorique en soluté de la solution d'atartrante.

1,5

7/ Calculer l'écart relatif de cette valeur et exprimer le résultat en pourcentage. Conclure.

0,5

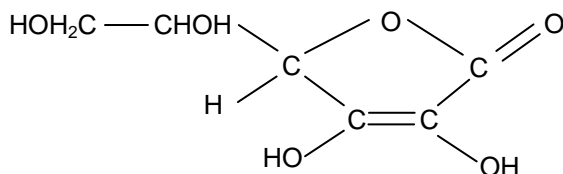
Écart relatif entre une valeur expérimentale G_{exp} et une valeur attendue G_a d'une grandeur quelconque G :

$$\frac{|G_a - G_{exp}|}{G_a}$$

Exercice 2 : De la vitamine C dans la rose. (7,25 points)

Le fruit de la rose ou de l'églantier est nommé cynorhodon. Il est très utilisé en phytothérapie pour prévenir la fatigue et renforcer les défenses immunitaires. Il contient des tanins, les vitamines A et B et il est aussi très riche en vitamine C (acide ascorbique). On trouve en pharmacie de l'extrait de cynorhodon sous forme de gélules.

La formule de l'acide ascorbique est :



Dans la suite de l'exercice, on notera l'acide ascorbique sous la forme AH, acide du couple AH/A⁻.

On désire comparer l'apport en vitamine C d'une gélule de cynorhodon, produit naturel, avec celui d'un comprimé de type Laroscorbine 500[®], produit de synthèse.

Pour cela, on détermine par titrage, la quantité d'acide ascorbique présente dans une gélule.

Protocole expérimental

On dissout le contenu d'une gélule de cynorhodon dans une fiole jaugée de 100,0 mL que l'on complète avec de l'eau distillée.

Puis, on réalise le titrage pH-métrique du contenu de la fiole à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données

Masses molaires atomiques : $M(\text{H}) = 1,00 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

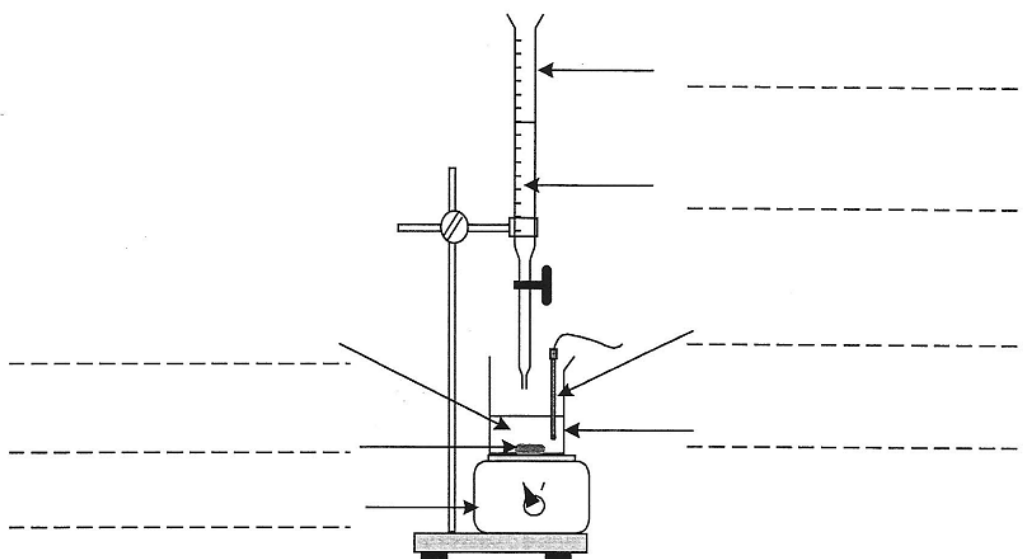
Indicateurs colorés

	couleur de la forme acide	zone de virage	couleur de la forme basique
Thymolphtaléine	incolore	9,3 – 10,5	bleu
Rouge de crésol	jaune	7,2 – 8,8	rouge
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu

Questions

1. Calculer la masse molaire moléculaire de l'acide ascorbique notée M_{AH} .

2. Légender le dispositif de titrage ci-dessous.



3. Préciser les caractéristiques d'une réaction de titrage

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

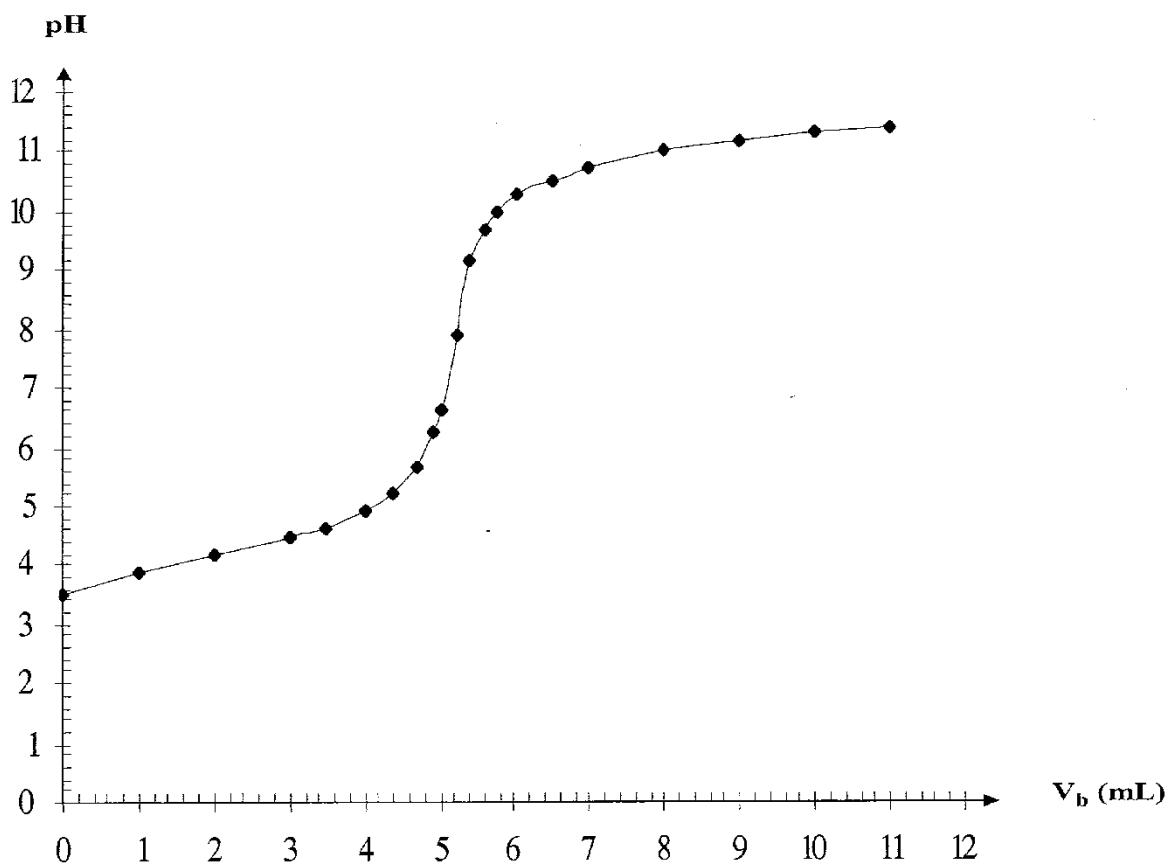
5. L'équivalence acido-basique :

a/ Définir par une phrase l'équivalence.

b/ Donner la relation entre les quantités de matière des réactifs introduits à l'équivalence.

6. Le suivi du titrage permet le tracé de la courbe ci-dessous :

Évolution du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté



0,5

1

0,75

0,5

0,5

0,5

- a/ En précisant la méthode employée, déterminer les coordonnées du point d'équivalence de ce titrage.
- b/ En déduire la quantité de matière en acide ascorbique n_{AH} contenue dans une gélule de cynorhodon.
- c/ En déduire la masse m_{AH} d'acide ascorbique présente dans une gélule.
- d/ Un comprimé de Laroscorbine 500[®] contient 500 mg d'acide ascorbique. Comparer la teneur en acide ascorbique d'une gélule de cynorhodon et d'un comprimé de Laroscorbine.
7. Quel indicateur coloré aurait-on du choisir si on avait voulu faire un titrage colorimétrique ? Justifier. Comment sera repérée l'équivalence ?

1
0,5
0,5
0,5
1

Exercice 3 : Titrage du dioxyde de soufre présent dans un échantillon d'air(5,25 points)

Principe du titrage:

Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz qui a des propriétés réductrices et qui est présent dans l'air pollué. Quand on fait barboter un grand volume d'air dans un litre d'eau, le dioxyde de soufre va se dissoudre dans l'eau. Il est possible, par la suite, de le titrer en solution à l'aide d'une solution de permanganate de potassium lors d'une réaction d'oxydoréduction. La concentration massique du dioxyde de soufre dans l'air pollué est ainsi déduite de ce titrage.

On a défini un seuil d'alerte de la population pour une teneur en dioxyde de soufre mesurée supérieure à $500 \mu\text{g par m}^3$.

Protocole expérimental :

Une solution S est préparée en faisant barboter $1,00 \times 10^4 \text{ m}^3$ d'air pollué dans $V_0 = 1,00 \text{ L}$ d'eau. Un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution est placé dans un bécher de 100 mL . La solution violette de permanganate de potassium (KMnO_4) de concentration $C_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est ensuite versée goutte à goutte. Au cours de ce titrage, l'ion permanganate MnO_4^- (aq) est la seule espèce chimique colorée.

Données :

Masse molaire (en g.mol^{-1}) : $M(\text{H}) = 1,00$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{S}) = 32,0$; $M(\text{Mn}) = 54,9$.

Couples oxydant / réducteur : SO_4^{2-} (aq) / SO_2 (aq) et MnO_4^- (aq) / Mn^{2+} (aq)

- Quelle verrerie choisiriez-vous pour prélever avec précision $10,0 \text{ mL}$ de solution S ?
- Montrer que l'équation de la réaction entre les ions permanganate et le dioxyde de soufre est :

$$2 \text{MnO}_4^- \text{ (aq)} + 5 \text{SO}_2 \text{ (aq)} + 2 \text{H}_2\text{O} \text{ (l)} \rightarrow 4 \text{H}^+ \text{ (aq)} + 5 \text{SO}_4^{2-} \text{ (aq)} + 2 \text{Mn}^{2+} \text{ (aq)}$$
- Comment repérer l'équivalence du titrage ?
- Donner la relation entre la quantité de matière n_1 de dioxyde de soufre initialement présente dans la solution S et la quantité de matière n_2 d'ions permanganate introduite pour atteindre l'équivalence. Justifier la réponse.
- Sachant que le volume équivalent du titrage est $V_E = 8,00 \text{ mL}$, en déduire la concentration molaire C_1 en dioxyde de soufre dissous de la solution S.
- Le seuil d'alerte est-il atteint ?

0,25
1
1
0,5
0,5
2

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Exercice 1 : Dosage d'un produit déboucheur d'évier (5 points)

1. Lors d'une dilution, la quantité de matière du soluté se conserve

$$n_0(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}) = n_3(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})$$

$$C_0 \times V_{m3} = C_3 \times V$$

$$V_{m3} = \frac{C_3 \times V}{C_0} = \frac{5,00 \times 10^{-3} \times 50,0}{1,00 \times 10^{-1}} = 2,50 \text{ mL}$$

- Verser dans un bécher environ 10 mL de solution mère
- Prélever la solution mère à l'aide d'une pipette graduée de 5,0 mL et d'une propipette
- Verser 2,5 mL de solution mère dans une fiole jaugée de 50,0 mL
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'au col. Boucher et agiter
- Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Boucher et agiter

2. On utilise la relation de la question précédente pour déterminer les volumes mère à prélever.

Solution S_i	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Volume V_i (mL)	0,500	1,50	2,50	3,50	4,50
c_i (mmol.L ⁻¹)	1,00	3,00	5,00	7,00	9,00
σ (mS.m ⁻¹)	24,8	77,8	122,5	172,7	227,6

3. On trace la courbe $\sigma = f(C)$

4.a. Les ions H_3O^+ (aq) et NH_2SO_3^- (aq) sont responsables de la conductivité de la solution.

4.b. La loi de Kohlrausch s'écrit :

$$\sigma = \sum_i (\lambda_i \times [X_i])$$

Le nuage de points peut être modélisé par une fonction linéaire (voir graphique) d'équation $\sigma = k \times C$. La loi de Kohlrausch est donc vérifiée.

4.c. Par lecture graphique, on détermine que $C' = 6,0 \text{ mmol.L}^{-1}$

5. La solution S a été diluée 100 fois pour préparer la solution S'.

$$\text{Par conséquent, } C = 100 \times C' = 100 \times 6,0 \times 10^{-3} = 0,60 \text{ mol.L}^{-1}$$

6. Concentration théorique

$$\begin{aligned} C_{th}(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}) &= \frac{n(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})}{V_{sol}} = \frac{m(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})}{V_{sol} \times M(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})} = \frac{\%m \times m_{sol}}{V_{sol} \times M(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})} = \frac{\%m \times \rho}{M(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})} \\ &= \frac{0,060 \times 1,02 \times 10^3}{97,0} = 0,63 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

7. Calcul de l'écart relatif

$$\frac{|C_{th}(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}) - C|}{C_{th}(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})} = \frac{|0,63 - 0,60|}{0,63} = 0,048 = 4,8\%$$

L'écart relatif est inférieur à 5%. Les informations sur l'étiquette sont donc correctes.

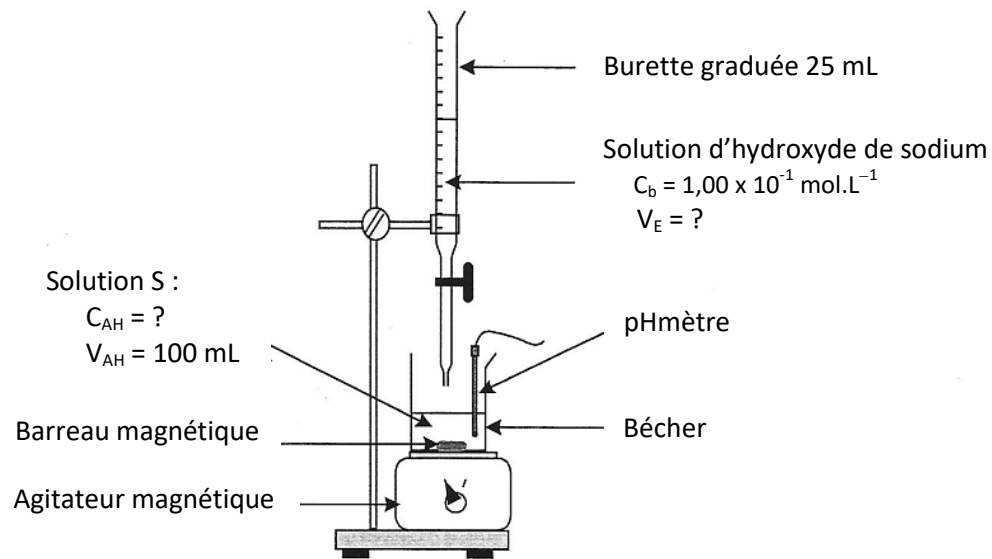
Exercice 2 : De la vitamine C dans la rose

1. Formule brute de la vitamine C : $C_6H_8O_6$

Masse molaire de la vitamine C : $M(C_6H_8O_6) = 6 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 6 \times 16,0$

$$M(C_6H_8O_6) = 176,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

2



3. Une réaction de titrage doit être : rapide, totale et unique.

4. Équation de la réaction de support du titrage : $AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

5.a/ À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation du titrage.

5.b/ À l'équivalence : $n(AH)_{\text{fiolle}} = n(HO^-)_{\text{versée}}$

6.a/ En utilisant la méthode des tangentes on obtient les coordonnées du point équivalent E ($V_{bE} = 5,2 \text{ mL}$; $pH_E = 7,9$)

6.b/ $n_{AH} = n(HO^-)_{\text{versée}}$
 $n_{AH} = C_b \cdot V_{bE}$
 $n_{AH} = 0,10 \times 5,2 \times 10^{-3}$
 $n_{AH} = 5,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$

6.c/ $m_{AH} = n_{AH} \cdot M_{AH}$
 $m_{AH} = 5,2 \times 10^{-4} \times 176$
 $= 0,092 \text{ g} = 92 \text{ mg}$

6.d/ Un comprimé de Laroscorbine 500 contient **500 mg** de vitamine C.

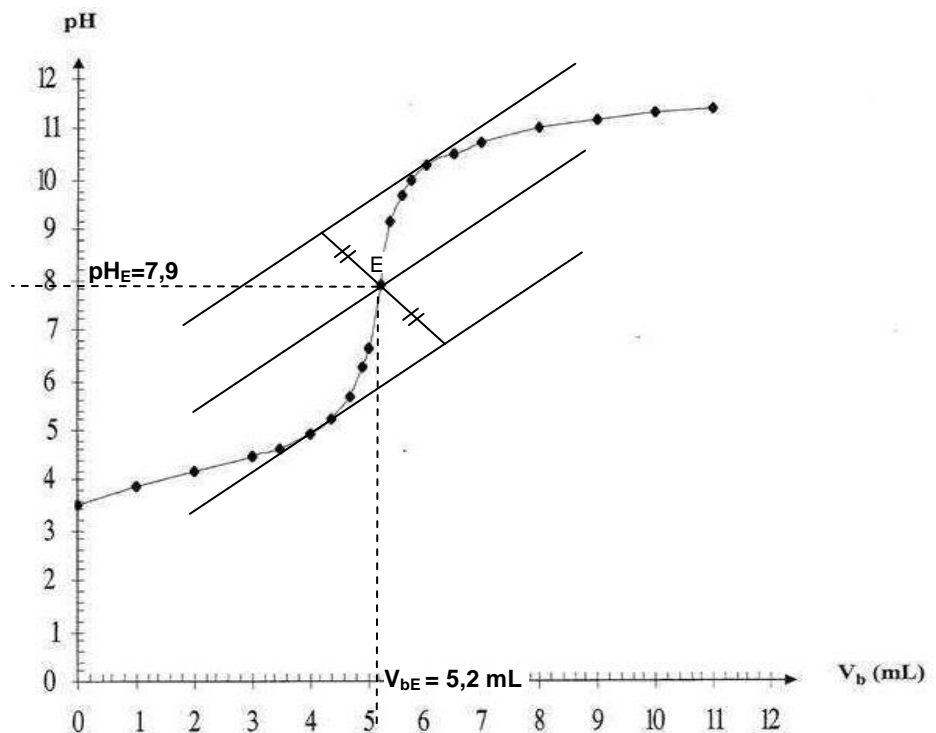
$$\frac{500}{92} = 5,4$$

Le comprimé contient 5,4 fois plus de vitamine C que la gélule de cynorhodon.

7. La zone de virage de l'indicateur coloré doit encadrer le pH à l'équivalence, ici : $pH_E = 7,9$.

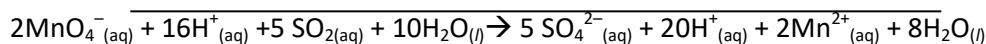
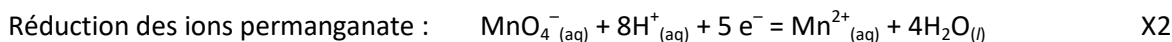
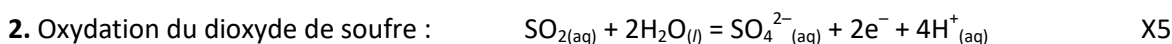
Il faut donc choisir le rouge de crésol.

L'équivalence sera observée lorsque l'indicateur passera du jaune (milieu acide) au rouge (milieu basique)

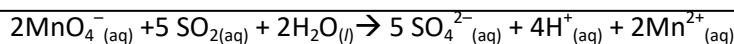


Exercice 3 : Titration du dioxyde de soufre présent dans un échantillon d'air

1. Pour prélever avec précision $V_1 = 10,0$ mL de solution S, on utilise une **pipette jaugée de 10,0 mL**.



soit en simplifiant pour H^+ et H_2O



3. L'équivalence sera repérée par un changement de couleur.

À l'équivalence, il y a changement de réactif limitant, avant ce sont les ions permanganate qui sont limitant et après ils sont en excès car plus de SO_2 pour réagir.

Par conséquent, la solution qui avant l'équivalence est incolore devient violette (présence des ions permanganate).

5. D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique, à l'équivalence :

$$\frac{n_1}{5} = \frac{n_2}{2}$$

6. $\frac{C_1 \times V_1}{5} = \frac{C_2 \times V_E}{2}$ soit $C_1 = \frac{5 \times C_2 \times V_E}{2 \times V_1}$

$$C_1 = \frac{5 \times 1,00 \times 10^{-2} \times 8}{2 \times 10,0} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ dans la solution S de volume } V_1 = 10,0 \text{ mL}$$

La solution S possède la même concentration molaire C_1 quel que soit son volume.

Soit $n(\text{SO}_2)$ la quantité de matière de SO_2 présente dans le volume V_0 , $n(\text{SO}_2) = \frac{m_1}{M(\text{SO}_2)} = C_1 \times V_0$

$$m_1 = C_1 \times V_0 \times M_{\text{SO}_2} = C_1 \times V_0 \times (M_S + 2 M_O)$$

$$m_1 = 2,00 \times 10^{-2} \times 1,00 \times (32,0 + 2 \times 16,0) = 2,00 \times 10^{-2} \times 64,0$$

$$m_1 = 128 \times 10^{-2} = \mathbf{1,28 \text{ g}}$$
 dans $V_0 = 1,00$ L de solution S.

$V = 1,00 \times 10^4 \text{ m}^3$ d'air ont barboté dans la solution S pour obtenir une masse m_1 .

Pour $V_{1\text{m}^3} = 1 \text{ m}^3$, on obtient une masse m_2 telle que :

$$m_1 \text{ et } m_2 \text{ sont proportionnelles : } m_2 \times V = m_1 \times V_{1\text{m}^3}$$

$$m_2 = \frac{m_1 \times V_{1\text{m}^3}}{V} = \frac{1,00 \times 1,28}{1,00 \times 10^4} = 1,28 \times 10^{-4} \text{ g de SO}_2 \text{ pour } 1 \text{ m}^3 \text{ d'air}$$

$$m_2 = 1,28 \times 10^{-4} \times 10^6 = \mathbf{1,28 \times 10^2 \text{ } \mu\text{g}}$$
 pour 1 m^3 d'air

$m_2 < 500 \text{ } \mu\text{g}$ par m^3 donc le **seuil d'alerte n'est pas atteint**.