

Dans les élevages ovins, les agneaux consomment des céréales et des protéagineux riches en phosphore qui favorisent la formation de minuscules cristaux dans l'urine de ces animaux. Ces cristaux sont à l'origine d'une maladie appelée lithiase urinaire ou gravelle.

D'après le site *des partenaires de la production ovine en France (inn-ovin.fr)*, l'ajout quotidien de chlorure d'ammonium à l'alimentation des agneaux, à raison de 300 mg (à 10 % près) par kilogramme de masse corporelle, est une solution efficace pour prévenir cette maladie. Le chlorure d'ammonium est en effet un acide qui permet d'abaisser le pH des urines pour le bien-être des animaux.

Un éleveur administre chaque jour, à un agneau de 24 kg, un litre de solution de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ qu'il a préparé lui-même.

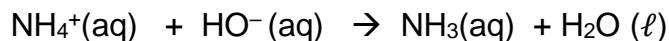
On souhaite vérifier que la préparation de l'éleveur est conforme à la préconisation du site *des partenaires de la production ovine en France*.

Donnée : masse molaire du chlorure d'ammonium solide NH_4Cl (s) : $M = 53,5 \text{ g.mol}^{-1}$

A.Réalisation du titrage

On réalise le titrage conductimétrique d'un volume $V_A = 10,00 \text{ mL}$ de la solution préparée par l'éleveur, diluée avec $V_{\text{eau}} = 200 \text{ mL}$ d'eau distillée, par une solution titrante d'hydroxyde de sodium de concentration apportée en quantité de matière $C_B = (0,100 \pm 0,002) \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique mise en jeu lors du titrage est la suivante :

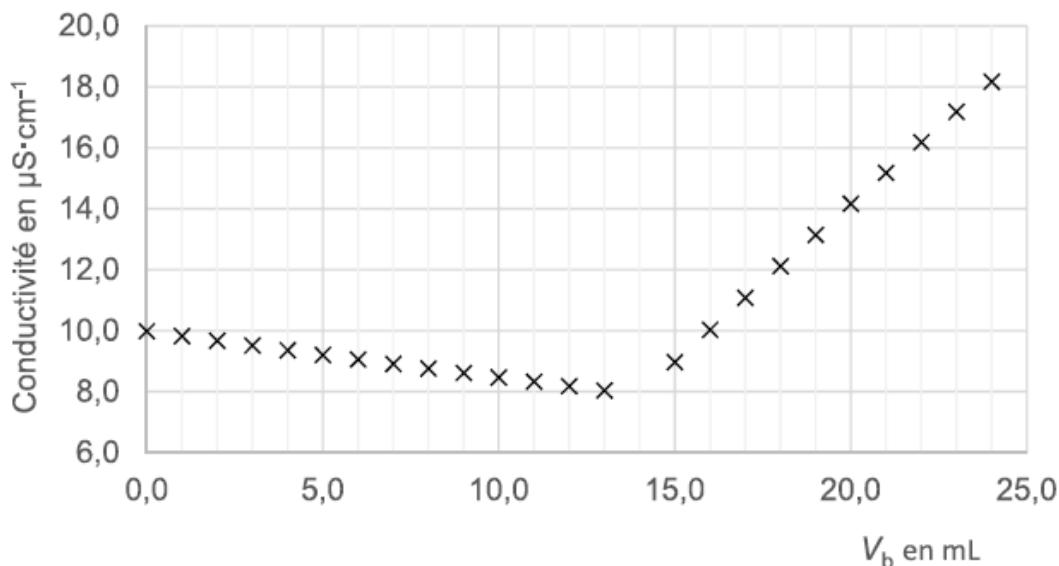


A.1. Indiquer en justifiant, si la transformation chimique mise en jeu lors du titrage est une réaction acido-basique ou d'oxydo-réduction.

A.2. Réaliser un schéma légendé du dispositif de titrage conductimétrique, en nommant la verrerie et les solutions.

On obtient la courbe suivante :

Titrage conductimétrique de la solution de chlorure d'ammonium par la solution d'hydroxyde de sodium



A.3. Exprimer, en fonction des données, la concentration C_A en quantité de matière apportée de chlorure d'ammonium de la solution préparée par l'éleveur, puis calculer sa valeur.

L'incertitude type sur la valeur de la concentration obtenue satisfait à la relation :

$$U(C_A) = C_A \times \sqrt{\left(\frac{U(C_B)}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_A)}{V_A}\right)^2}$$

L'incertitude type sur le volume à l'équivalence est estimée à $U(V_{eq}) = 0,1$ mL.
Les incertitudes notées sur la verrerie sont :

- burette de 25 mL : $\pm 0,05$ mL
- pipette jaugée de 10 mL : $\pm 0,02$ mL
- éprouvette graduée de 250 mL : ± 1 mL

A.4. Proposer un encadrement de la concentration de la solution préparée par l'éleveur.

A.5. Déterminer la masse de chlorure d'ammonium apportée par l'éleveur quotidiennement à l'agneau et comparer ce résultat à la valeur préconisée par le site *des partenaires de la production ovine en France*.

B.Simulation du titrage.

Pour simuler l'évolution des quantités de matières de cinq espèces chimiques présentes en solution lors du titrage précédent : NH_4^+ ; HO^- ; Cl^- ; Na^+ et NH_3 on utilise un programme en langage Python.

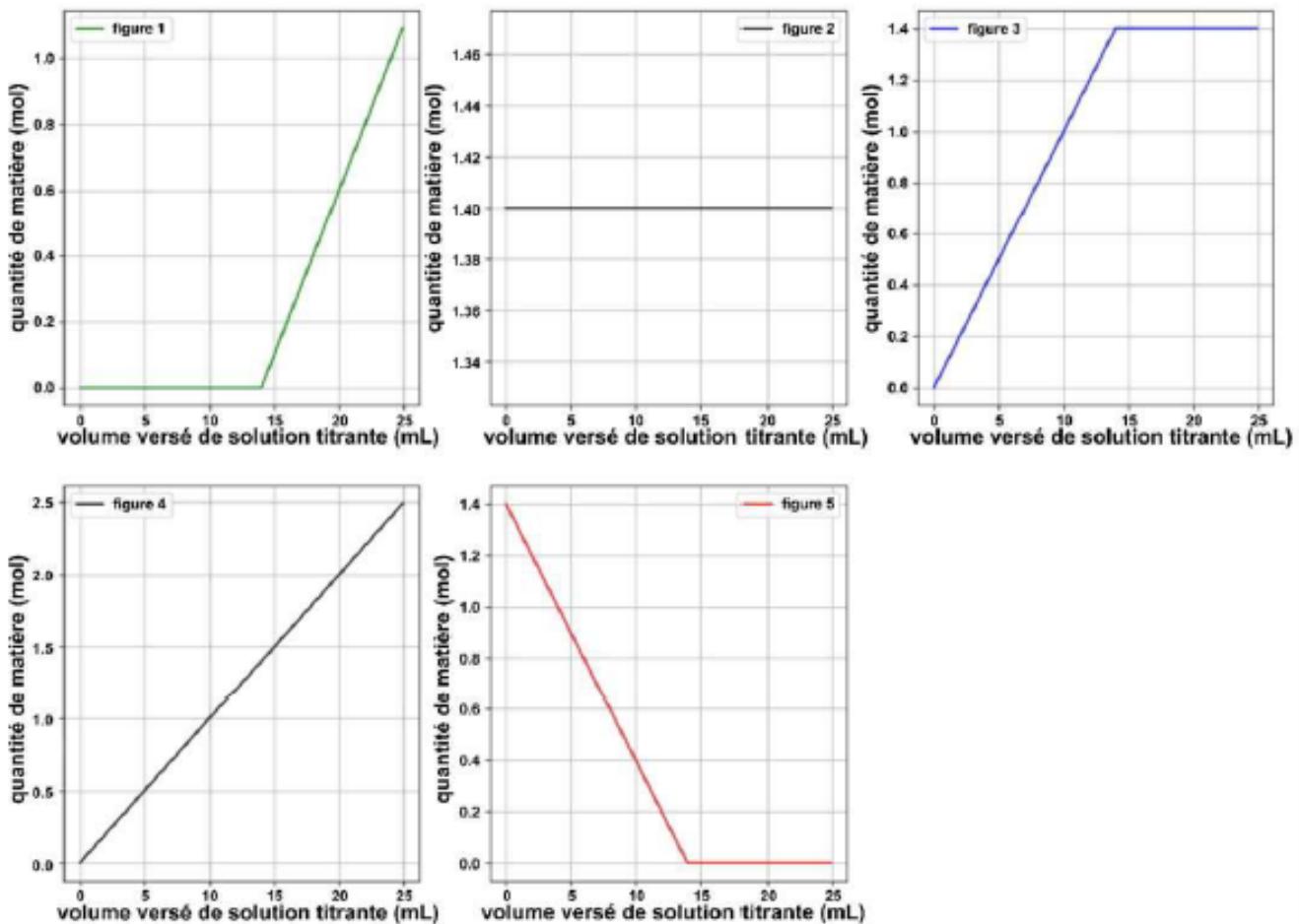
Dans ce programme, les quantités de matière sont notées nA, nB, nC, nS_A et nS_B.

```
1 # Simulation du titrage dont la réaction support est de la forme
2 # a A + b B -> c C + H2O
3 # a, b, c et d sont les coefficients stoechiométriques
4 from matplotlib import pyplot as plt
5
6 a=      # nombre stoechiométrique de l'espèce à titrer A COMPLETER
7 b=      # nombre stoechiométrique de l'espèce titrante A COMPLETER
8 c=      # nombre stoechiométrique du produit de la réaction A COMPLETER
9 Ca=0.14 # concentration de la solution à titrer (mol/L)
10 Va=10.0 # volume de la solution à titrer (mL)
11 Cb=0.10 # concentration de la solution titrante (mol/L)
12 Veq=   # Calcul du volume à l'équivalence (mL) A COMPLETER
13 pasVb=0.1
14 nA,nB,nC,nS_A,nS_B=[],[],[],[],[]
15 v=[i/10 for i in range(250)]
16 for Vb in v:
17     if Vb<Veq:
18         nA.append(Ca*Va-Cb*Vb*a/b)
19             # A COMPLETER AVEC LE CALCUL DE nB
20         nC.append(c/b*Cb*Vb)
21         nS_A.append(Ca*Va)
22         nS_B.append(Cb*Vb)
23     else:
24         nA.append(0)
25         nB.append(Cb*Vb-Cb*Veq)
26         nC.append(c/b*Cb*Veq)
27         nS_A.append(Ca*Va)
28         nS_B.append(Cb*Vb)
```

B.1. Compléter le code à écrire aux lignes 6, 7 et 8.

B.2. Identifier les espèces qui correspondent aux variables nS_A et nS_B.

Chacun des cinq graphiques suivants, obtenus à l'aide du programme en langage Python représente l'évolution de la quantité de matière d'une des espèces chimiques en fonction du volume versé de solution titrante.



B.3. En justifiant explicitement le raisonnement, indiquer pour chaque graphe l'espèce chimique correspondante.

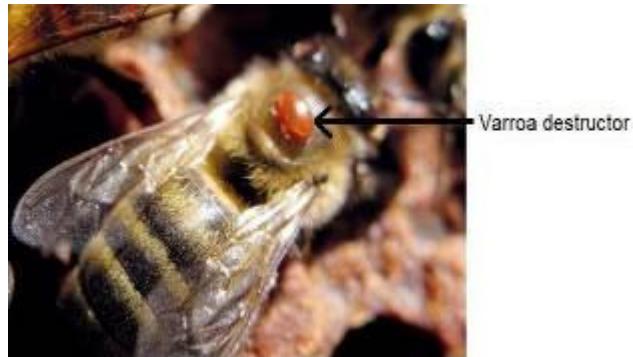
B.4. Compléter le code des lignes 12 et 19.

Mots-clés : couple acide-base, titrage suivi par spectrophotométrie, spectroscopie infrarouge.

Le varroa (destructor) est un acarien qui parasite les abeilles et entraîne la destruction de très nombreuses colonies d'abeilles dans le monde.

L'utilisation d'un diffuseur contenant une solution d'acide méthanoïque permet de l'éradiquer.

Cet exercice porte sur l'étude de quelques propriétés de l'acide méthanoïque, puis sur la détermination de la concentration en acide méthanoïque d'une solution commerciale pour la comparer à l'indication donnée par le fabricant : solution aqueuse contenant 65,0 g d'acide méthanoïque pour 100 mL de solution.



Source <https://www.inrae.fr>

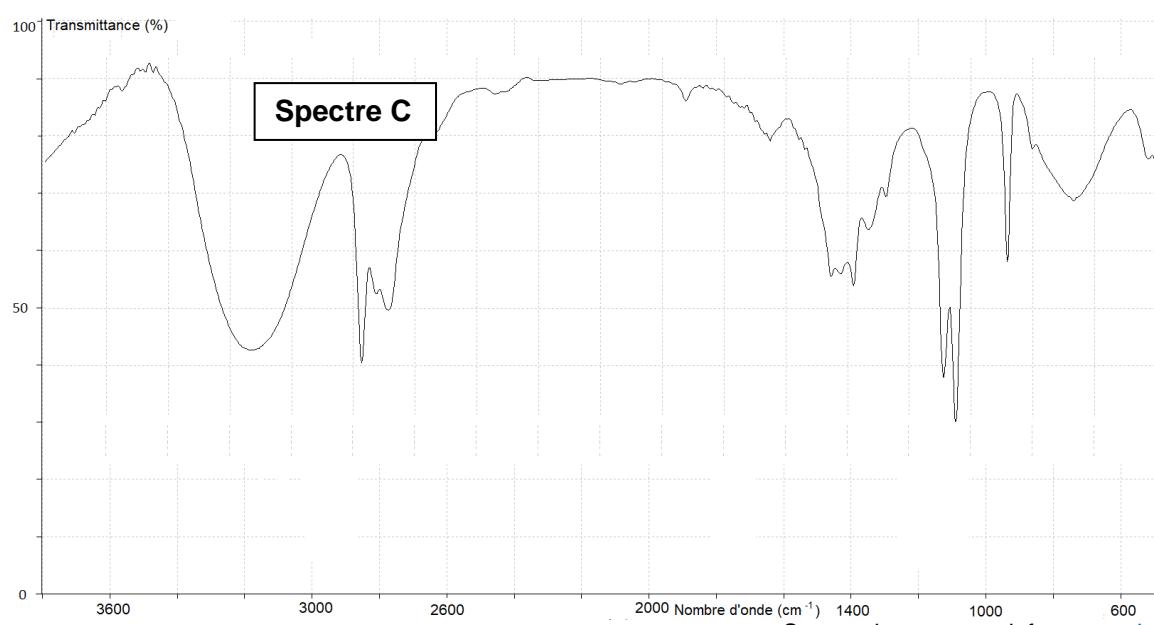
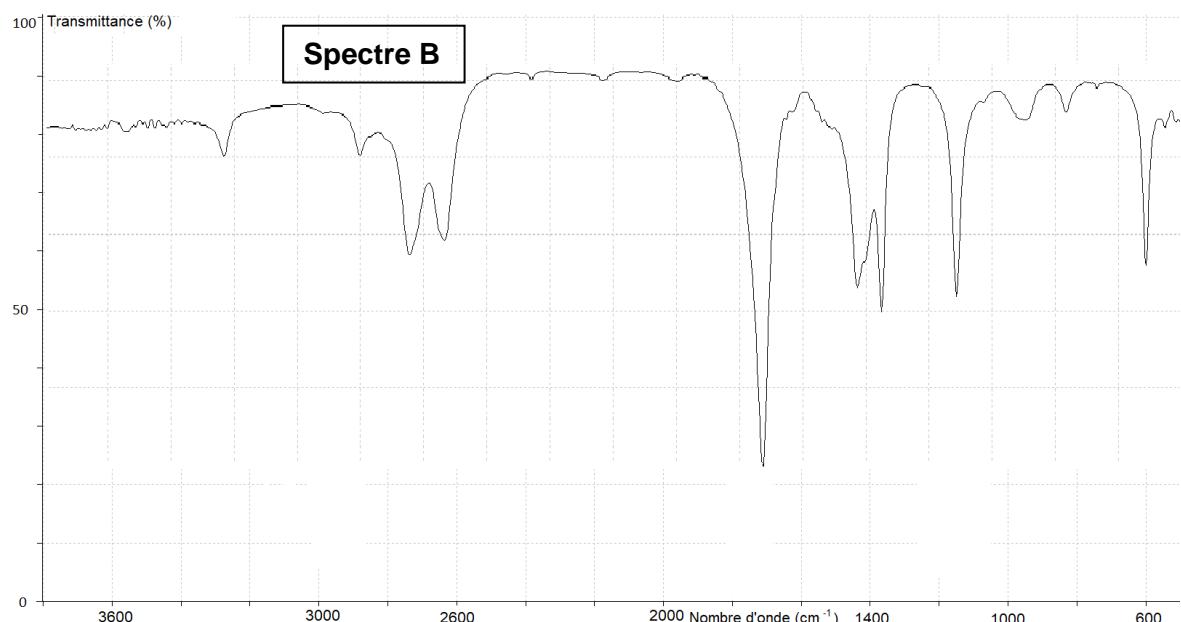
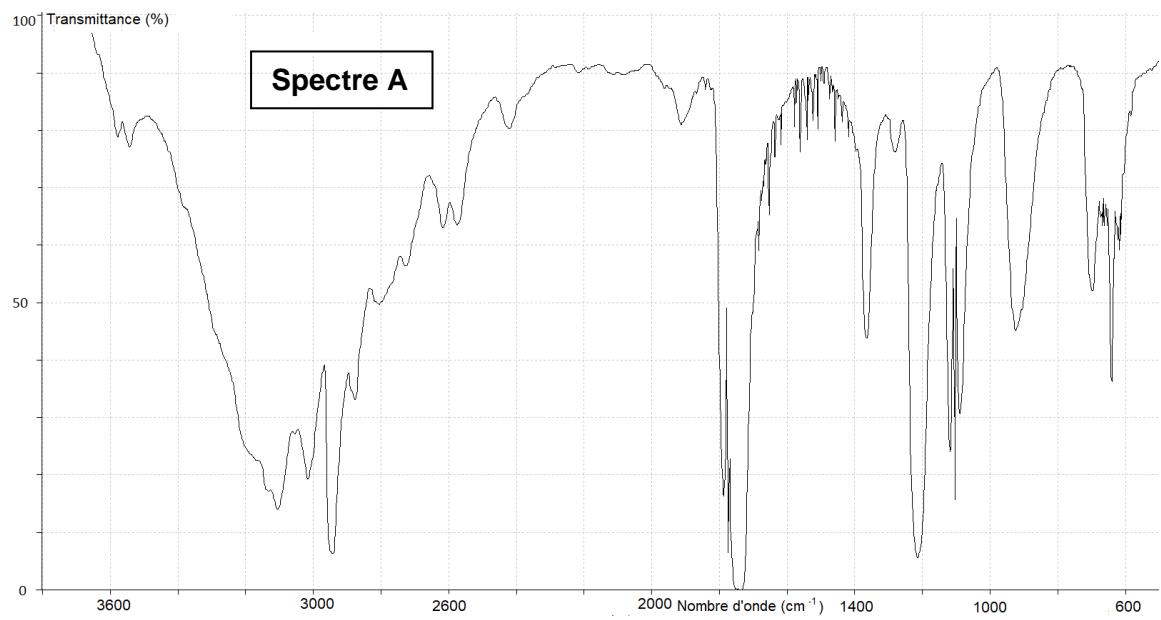
Données :

- Formule développée de l'acide méthanoïque :
- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$
- Masse molaire moléculaire de l'acide méthanoïque : $M = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- pK_A , à 25 °C, du couple **acide méthanoïque / ion méthanoate** : 3,8.
- Extrait de table de spectroscopie infrarouge :

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Caractéristiques de la bande d'absorption
O – H alcool	3200 – 3700	forte, large
O – H acide carboxylique	2600 – 3200	forte à moyenne, large
C – H	2800 – 3100	forte ou moyenne
C = O	1650 – 1740	forte, fine

Propriétés de l'acide méthanoïque

1. Citer la définition d'un acide selon la théorie de Brönsted et donner les noms de deux acides usuels.
2. Donner la formule de l'ion méthanoate, base conjuguée de l'acide méthanoïque.
3. Représenter le diagramme de prédominance de l'acide méthanoïque et de sa base conjuguée. Justifier.
4. Parmi les trois spectres infrarouge A, B et C ci-après, identifier celui pouvant être attribué à l'acide méthanoïque. Justifier la réponse.



Source des spectres infrarouge : <http://www.sciences-edu.net>

Titrage de l'acide méthanoïque contenu dans la solution commerciale de traitement anti-acarien

Un titrage de l'acide méthanoïque contenu dans une solution commerciale de traitement anti-acarien par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est réalisé en mettant en œuvre le protocole suivant.

Protocole du titrage :

- Diluer 1 000 fois la solution commerciale.
- Prélever un volume $V_a = 20,0 \text{ mL}$ de la solution diluée S_a de concentration C_0 .
- Titrer le prélèvement par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $C_b = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le suivi du titrage est effectué par pH-métrie.
- Utiliser un tableur-grapheur dans lequel sont entrées les différentes valeurs du pH mesurées en fonction du volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée.

La courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$, ainsi que la courbe $\frac{dpH}{dV_b} = g(V)$ obtenues à l'aide des données du tableur-grapheur sont présentées sur la **figure 1**

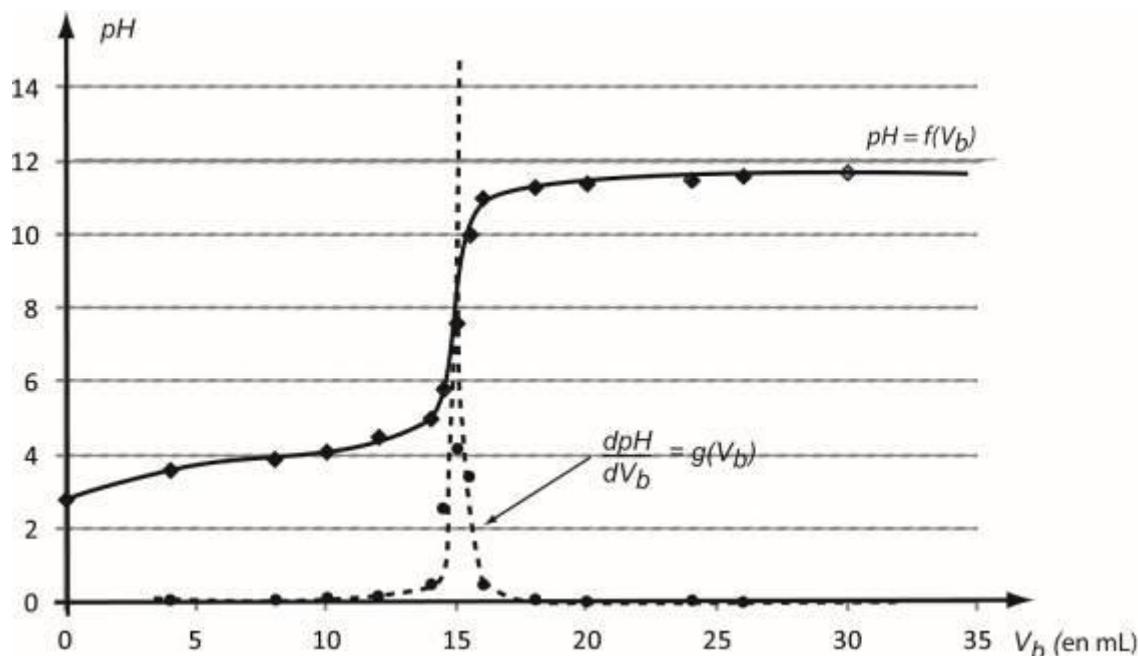


figure 1 – Courbes de suivi du titrage de l'acide méthanoïque par l'hydroxyde de sodium

5. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour réaliser le titrage.
6. Écrire, en la justifiant, l'équation de la réaction support du titrage.
7. Montrer que la concentration d'acide méthanoïque de la solution diluée déterminée expérimentalement est égale à $C_0 = 15,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dans les conditions de l'expérience, les incertitudes-type sur la concentration C_b et sur les volumes V_a , $V_{\text{éq}}$ (volume à l'équivalence) sont les suivantes :

$$u(C_b) = 0,02 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad u(V_a) = 0,2 \text{ mL} \quad u(V_{\text{éq}}) = 0,5 \text{ mL}$$

L'incertitude-type sur la concentration C_0 d'acide méthanoïque dans la solution diluée est déterminée à partir des valeurs et incertitudes-type sur C_a , V_a et $V_{\text{éq}}$ à partir de l'expression suivante :

$$u(C_0) = C_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{u(C_b)}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{u(V_a)}{V_a}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

8. Écrire le résultat de la mesure de la concentration expérimentale C de la solution commerciale assortie de son incertitude, sachant que dans les conditions expérimentales :

$$\frac{u(C)}{C} = \frac{u(C_0)}{C_0}$$

9. Confronter la concentration C obtenue expérimentalement à la concentration indiquée par le fabricant C_{fab} en calculant le quotient ci-dessous. Conclure.

$$\frac{|C - C_{fab}|}{u(C)}$$

EXERCICE A – ARÔME DE VANILLE (5 points)

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.

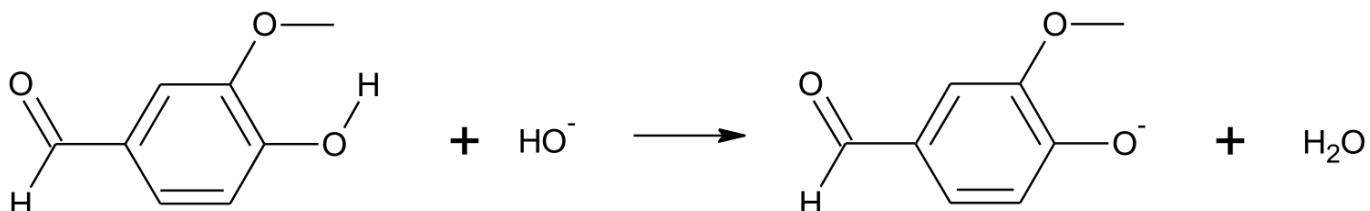
Données :

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

Ion	H_3O^+	HO^-	Cl^-	Na^+	Vanillinate (V^-)
$\lambda^0 (\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	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 :



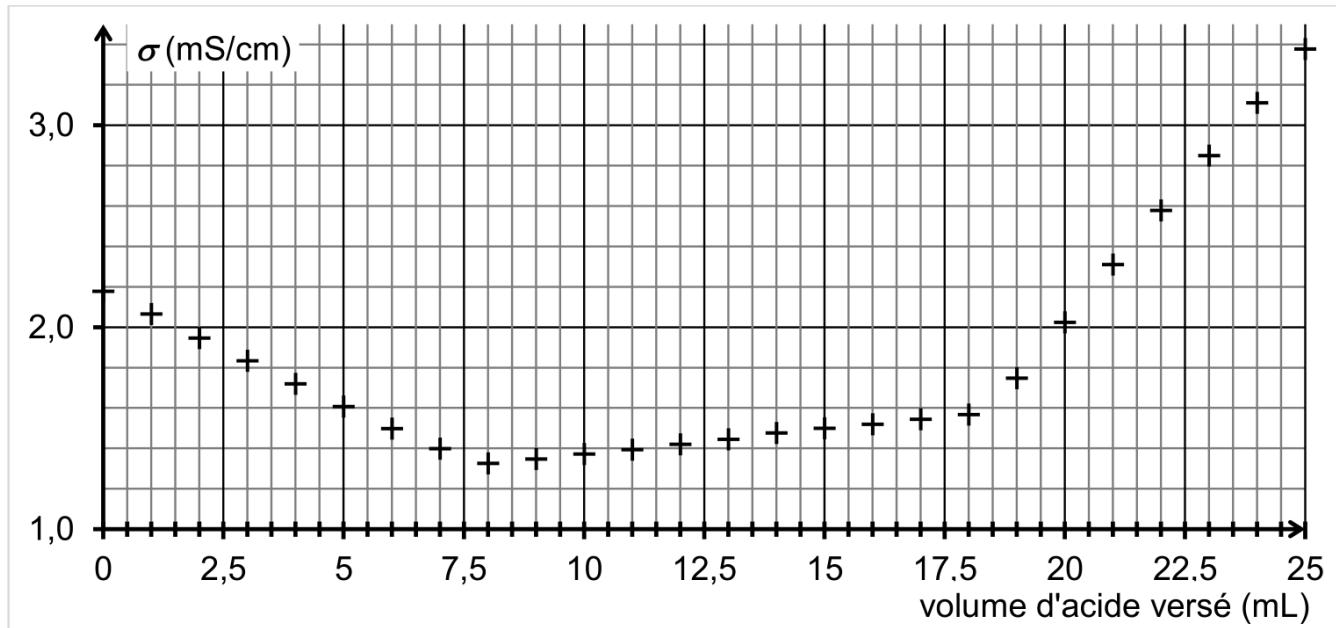
1.1. Écrire la formule brute de la vanilline.

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 $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ 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 :

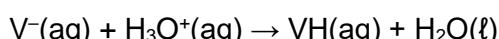
- première phase : titrage de l'excès des ions hydroxyde ;
- deuxième phase : titrage de la base conjuguée de la vanilline ;
- troisième phase : ajout d'acide en excès dans le milieu.

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

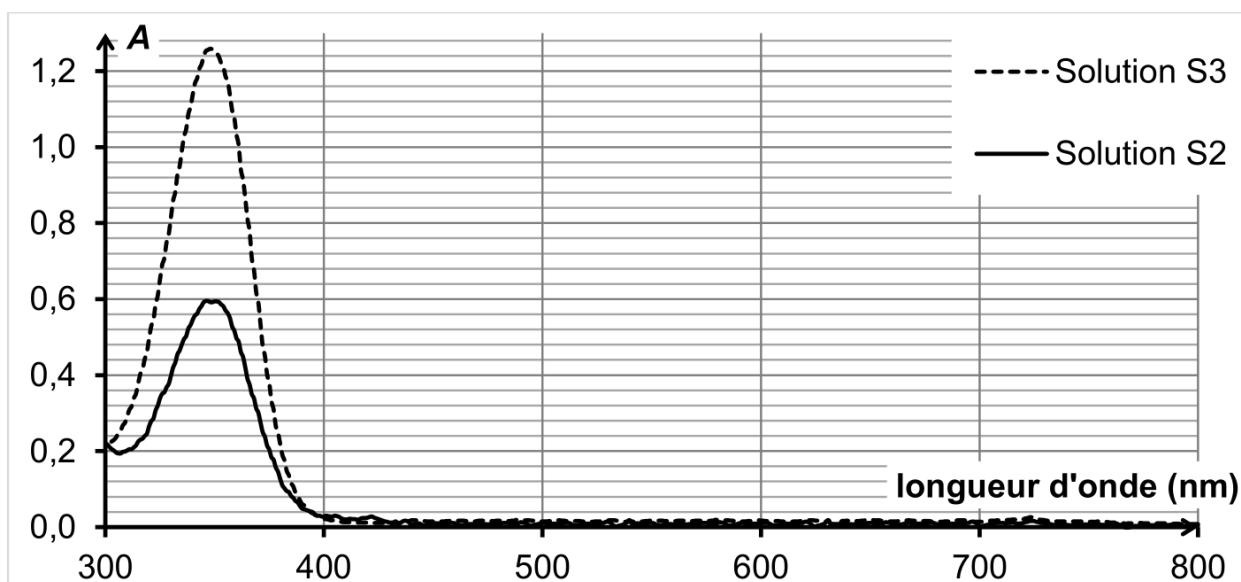
- Placer 1,0 mL d'arôme alimentaire de vanille Bourbon dans une ampoule à décanter avec un peu d'eau.
- Extraire la vanilline présente dans la phase aqueuse à l'aide d'éthanoate d'éthyle et conserver la phase organique obtenue dans l'ampoule à décanter.
- Extraire la vanilline présente dans la phase 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 S₂ cette solution.

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

- de la solution S₂ obtenue à l'aide du protocole ci-dessus ;
- d'une solution S₃ obtenue en diluant 1000 fois la solution de référence S₁ étudiée dans la deuxième partie.

La concentration en vanilline dans la solution S₃ est $C_{val} = 5,3 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹.

On obtient les spectres ci-dessous.



3.1. Les solutions S₂ et S₃ 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.

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.

Mots-clés : *dissolution, concentration en masse, titrage conductimétrique*

Les eaux souterraines du littoral contenues dans les nappes phréatiques sont essentielles tant pour les activités humaines que pour l'environnement, mais les intrusions d'eau de mer dans ces nappes peuvent engendrer des pollutions irréversibles. Ce risque d'intrusion saline augmente en raison d'une exploitation excessive par pompage des eaux souterraines afin de faire face à une population qui ne cesse d'augmenter sur le littoral.

Ainsi, une surveillance de la qualité des eaux souterraines sur la bordure du littoral est nécessaire afin d'éviter ce risque d'intrusion d'eau saline dans la nappe phréatique.

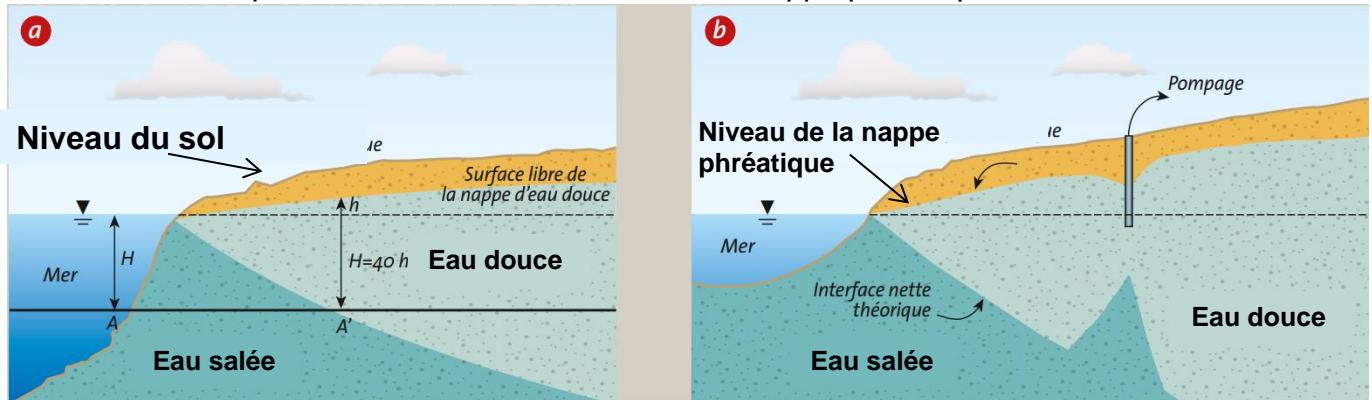


Figure 1 : Lors de l'exploitation d'un forage dans une nappe phréatique côtière, un cône de rabattement se forme au niveau de la surface de la nappe, qui modifie l'interface entre l'eau douce et l'eau salée.

Source : d'après <https://library.ensh.dz/>.

L'objectif de cet exercice est de déterminer la concentration en masse en ion chlorure d'un prélèvement d'eau afin de prévenir une éventuelle intrusion d'eau marine dans la nappe souterraine.

A. L'eau salée de la mer Méditerranée

Des classes de concentrations peuvent être définies en fonction des teneurs en ions chlorure :

Concentration en masse d'ions chlorure (mg.L^{-1})	Inférieure à 50	Entre 50 et 200	Entre 200 et 500	Supérieure à 500
Observations	Absence de contamination	Concentration dite « naturelle », l'eau est potable	L'eau ne peut pas être utilisée pour la production d'eau potable. Sauf cas exceptionnel, de telles concentrations ne sont pas naturelles	Importante contamination de l'ouvrage par les ions chlorure

- A.1.** Citer la valeur de la concentration minimale en masse c_m en ion chlorure $\text{Cl}^{-\text{(aq)}}$ à partir de laquelle on peut considérer que l'eau souterraine est contaminée par une intrusion d'eau de mer la rendant non potable.

A.2.

Données :

Masses molaires atomiques (en g.mol⁻¹)

Cl ⁻ _(aq)	Na ⁺ _(aq)	Mg ²⁺ _(aq)
35,5	23,0	24,3

Nous allons, dans un premier temps, déterminer la concentration en masse en ion chlorure de l'eau de la mer Méditerranée. La présence des ions chlorure Cl⁻ est principalement due à la dissolution du chlorure de sodium NaCl_(s) dans l'eau mais le chlorure de magnésium participe aussi à la salinité de l'eau de mer.

L'équation de la réaction modélisant la dissolution du chlorure de magnésium MgCl_{2(s)} dans l'eau est : MgCl_{2(s)} → Mg²⁺_(aq) + 2 Cl⁻_(aq)

- A.2.1.** Sachant que la concentration en quantité de matière de chlorure de magnésium MgCl_{2(s)} dans l'eau de mer vaut $c = 4,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, déterminer la concentration en quantité de matière en ions chlorure Cl⁻_(aq) apportés par MgCl_{2(s)}, notée [Cl⁻_(aq)].
- A.2.2.** La concentration en masse en ions chlorure Cl⁻_(aq) apportés par le chlorure de sodium NaCl_(s) dans l'eau a pour valeur $c_m = 16,5$ g.L⁻¹. Déterminer alors la concentration totale en masse en ions chlorure dans la mer Méditerranée.

B. Titrage des ions chlorure de l'eau douce des eaux souterraines

La concentration en masse en ions chlorure de l'eau douce qui se trouve proche de la zone de pompage doit être surveillée. Pour cela, un prélèvement d'eau de 50,0 mL est effectué au niveau du pompage.

On titre ensuite les ions chlorure de cette solution d'eau par une solution de nitrate d'argent (Ag⁺_(aq) + NO₃⁻_(aq)) de concentration en quantité de matière $1,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Le titrage est suivi par conductimétrie. L'équation de la réaction support du titrage est :



Données :

Conductivités molaires ioniques à 25°C (S.m².mol⁻¹)

$\lambda_{\text{Cl}^{-}\text{(aq)}}$	$\lambda_{\text{Ag}^{+}\text{(aq)}}$	$\lambda_{\text{NO}_3^{-}\text{(aq)}}$
$76,3 \times 10^{-4}$	$71,4 \times 10^{-4}$	$61,9 \times 10^{-4}$

- B.1.** Identifier, parmi les trois courbes I, II et III proposées sur le graphique de la **figure 2** suivante, celle qui représente l'évolution simulée de la conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent versé. Justifier votre réponse.

- B.2.** Le volume versé à l'équivalence est $V_E = 13,0$ mL. En déduire si l'eau du prélèvement peut être utilisée pour l'alimentation en eau potable.

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.

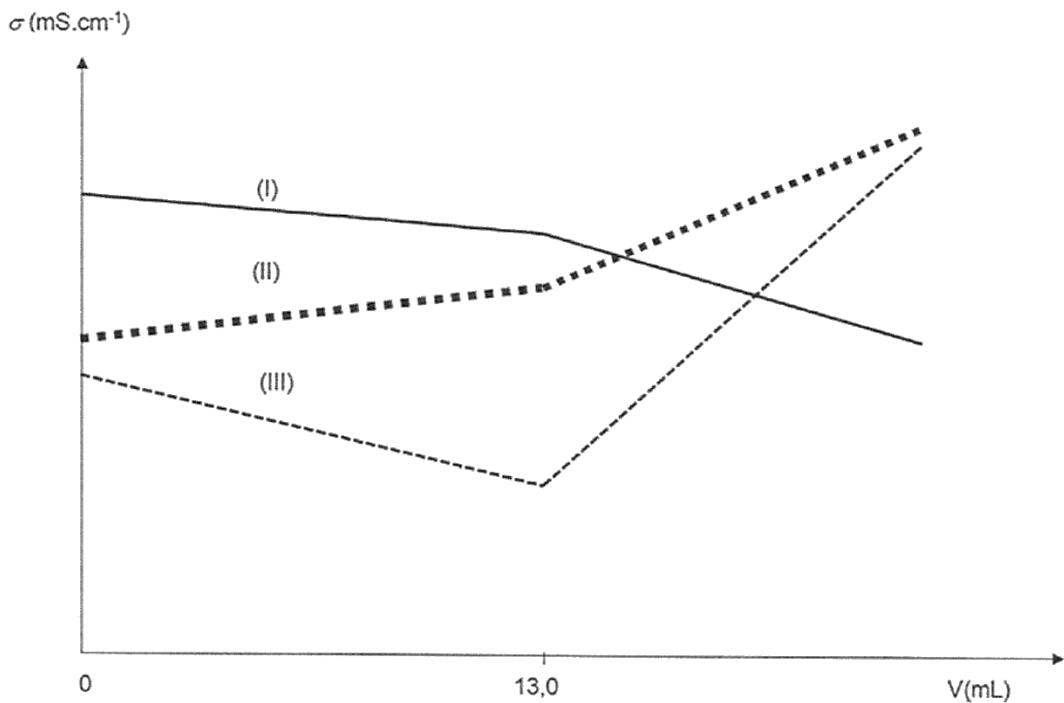


Figure 2 : Évolution simulée de la conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent versé

C. Modélisation d'un titrage

Ce titrage peut être modélisé en utilisant le langage de programmation Python (extrait en **figure 3**). L'objectif est de visualiser l'évolution des quantités de matière des ions $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$, des ions $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$, et du produit $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ au cours du titrage (**figure 4**).

- C.1.** Les quantités de matière nA, nB et nC, mentionnées et calculées aux lignes 21, 22, 23, 28, 29 et 30 du programme Python (**figure 3**) sont représentées sur la **figure 4**. Grâce à cette dernière et avec justification, identifier les espèces chimiques A, B et C.
- C.2.** Compléter la ligne 15 du programme Python de la **figure 3** afin qu'il calcule la concentration en quantité de matière en ions chlorure.

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 # Définition des quantités de matière de A, B et C
5 nA=[]
6 nB=[]
7 nC=[]
8
9 # Conditions expérimentales
10 cB = 0.01 # Saisie de la concentration de la solution titrante (mol/L)
11 vA = 50 # Saisie du volume initial de solution titrée (mL)
12 VE = 13 # Saisie du volume équivalent (mL)
13
14 # Calcul de la concentration en quantité de matière en ions chlorure
15 cA = ?
16 print("Concentration en quantité de matière en ions chlorure = ",cA, "mol/L")
17
18 # Calcul des quantités de matière en mmol avant et à l'équivalence
19 # en fonction du volume V de solution titrante versé
20 def avant_Eqv(V) :
21     nA.append(cA*vA - cB*V)
22     nB.append(0)
23     nC.append(cB*V)
24
25 # Calcul des quantités de matière en mmol après l'équivalence
26 # en fonction du volume V de solution titrante versé
27 def apres_Eqv(V) :
28     nA.append(0)
29     nB.append(cB*V - cA*vA)
30     nC.append(cA*vA)

```

Figure 3 : Extrait du programme écrit en langage Python

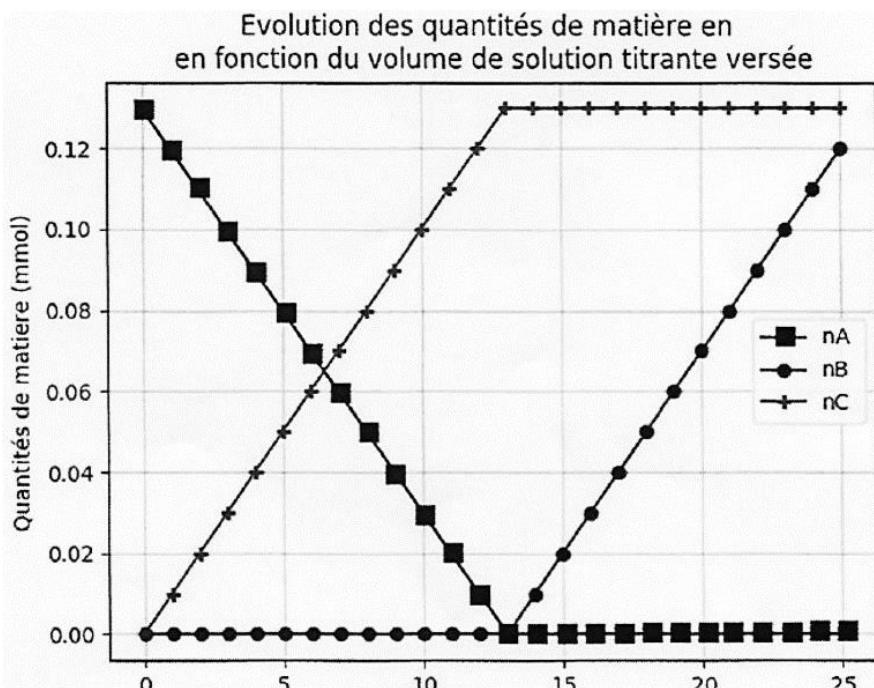
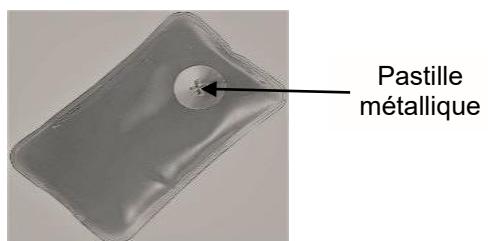


Figure 4 : Évolutions des quantités de matière des ions Ag^{+(aq)}, des ions Cl^{-(aq)}, et du produit AgCl_(s) au cours du titrage obtenues à l'aide du programme écrit en langage Python

EXERCICE 2 – ÉTUDE D'UNE CHAUFFERETTE (4 points)

Les chaufferettes sont de petites pochettes très pratiques à glisser dans les poches d'un manteau ou dans les gants pour se réchauffer en hiver car elles permettent de dégager de l'énergie thermique pendant une durée limitée.

Le dispositif étudié dans cet exercice est constitué d'une pochette en plastique contenant une pastille métallique et une solution aqueuse très concentrée d'éthanoate de sodium. Dans ces conditions, il suffit de tordre la pastille pour que l'éthanoate de sodium précipite. Cette transformation est exothermique.



Photographie d'une chaufferette commerciale

Après utilisation, on peut « régénérer » la chaufferette en la chauffant, au bain-marie par exemple, et en la laissant doucement refroidir sans perturbation pour éviter la précipitation.

Cet exercice a pour objectif de déterminer, à l'aide d'un titrage suivi par conductimétrie, le titre massique en éthanoate de sodium du contenu d'une chaufferette commerciale.

Données :

- masse molaire de l'éthanoate de sodium (Na^+ ; CH_3CO_2^-) : $M = 82,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- concentration maximale de l'éthanoate de sodium dans l'eau (ou solubilité) : $s = 365 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;
- valeurs de la conductivité molaire ionique λ à 25 °C de quelques ions :

Ions	H_3O^+	Cl^-	Na^+	CH_3CO_2^-
λ en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	35,0	7,6	5,0	4,1

À partir de la solution d'éthanoate de sodium (Na^+ ; CH_3CO_2^-) présente dans la chaufferette, on prépare 50,0 mL de solution diluée 25 fois. On note S la solution obtenue.

Q1. Décrire le protocole expérimental permettant de préparer la solution S. Indiquer, en justifiant, les volumes de la verrerie utilisée.

On réalise un titrage avec suivi conductimétrique de la solution S. Pour cela un volume $V_S = 10,0 \text{ mL}$ de solution S est prélevé puis versé dans un bêcher auquel sont ajoutés environ 250 mL d'eau distillée. L'ensemble est alors titré par une solution aqueuse titrante d'acide chlorhydrique de concentration $C = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La réaction support du titrage a pour équation : $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

La conductivité σ de la solution contenue dans le bêcher est mesurée après chaque ajout de solution aqueuse titrante d'acide chlorhydrique. Les résultats expérimentaux obtenus sont reproduits en figure 1 ci-dessous.

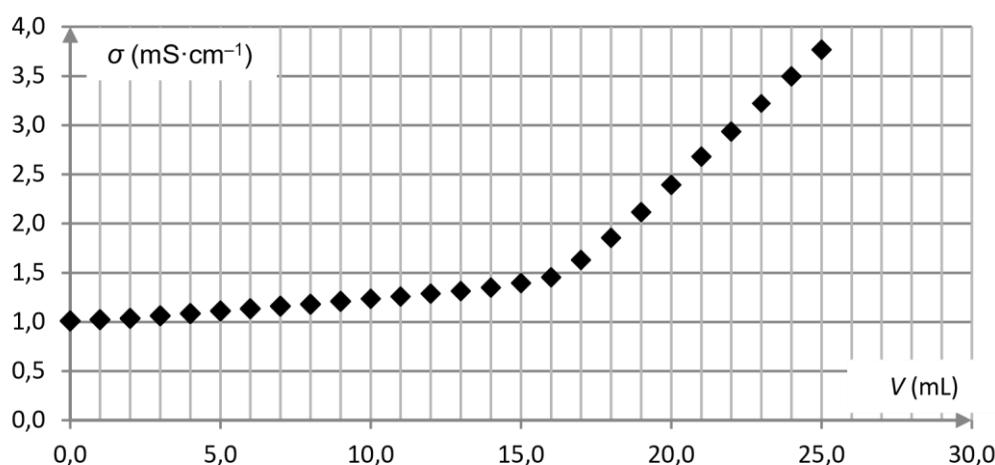


Figure 1. Représentation graphique de la conductivité σ de la solution contenue dans le bêcher en fonction du volume V versé de solution aqueuse titrante d'acide chlorhydrique

Q2. Reproduire sur la copie le tableau ci-dessous. Décrire, dans chacune des cases, l'évolution des concentrations des ions dans le bécher lorsque l'on ajoute de l'acide chlorhydrique en utilisant les termes suivants :

- « reste constante » ;
- « reste négligeable » ;
- « augmente » ;
- « diminue » .

On néglige l'effet de dilution dû à l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique dans le bécher.

Concentrations	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$[\text{Na}^+]$		
$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$		
$[\text{H}_3\text{O}^+]$		
$[\text{Cl}^-]$		

Q3. En utilisant les conductivités molaires ioniques des espèces présentes, justifier sans calcul l'allure de la courbe de la figure 1.

Q4. Déterminer, en justifiant à l'aide d'un schéma, la valeur du volume de solution aqueuse titrante versé à l'équivalence du titrage.

Q5. Justifier que la solution contenue dans la chaufferette est sursaturée, c'est-à-dire que sa concentration en masse de soluté est supérieure à sa solubilité s .

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 doit être correctement présentée.

Afin d'éliminer les verrues simples, lésions cutanées d'origine virale très contagieuses et souvent douloureuses, il est coutume de les « brûler ». Un traitement par le froid ou une brûlure chimique ont l'effet identique de déshydrater les cellules contaminées et de provoquer la destruction du virus. Les lésions peuvent ainsi guérir et la peau cicatriser. Il est possible de se procurer en pharmacie des crayons qui permettent, à la maison, de traiter sélectivement la verrue. Certains, qui provoquent une brûlure chimique, contiennent une solution gélifiée d'acide trichloroacétique à 40,0% en masse.

L'objectif de cet exercice est de vérifier la concentration en quantité de matière d'acide trichloroacétique du crayon utilisé pour traiter les verrues.

Données :

- couple acide trichloroacétique/ion trichloroacétate: $\text{C}_2\text{HO}_2\text{Cl}_3(\text{aq})/\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_3^-(\text{aq})$;
- masse volumique ρ de la solution à 40,0% en masse d'acide trichloroacétique :
 $\rho = 1,50 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
- masse molaire moléculaire de l'acide trichloroacétique : $M = 163,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On souhaite préparer un volume V de valeur égale à 100,0 mL d'une solution S_0 d'acide trichloroacétique à 40,0% en masse.

Q1. Calculer la valeur de la masse m d'acide trichloroacétique à peser pour préparer cette solution S_0 .

Q2. Vérifier que la valeur de la concentration en quantité de matière c_0 de la solution S_0 d'acide trichloroacétique ainsi préparée, est égale à $3,67 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On réalise une dilution au centième de la solution S_0 . Cette solution diluée est notée S_1 . Un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 est dosé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $c_2 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q3. Sur le document réponse à rendre obligatoirement avec la copie, annoter le schéma du dispositif utilisé pour le dosage pH-métrique réalisé.

La courbe de la figure 1 représente le suivi pH-métrique du milieu réactionnel.

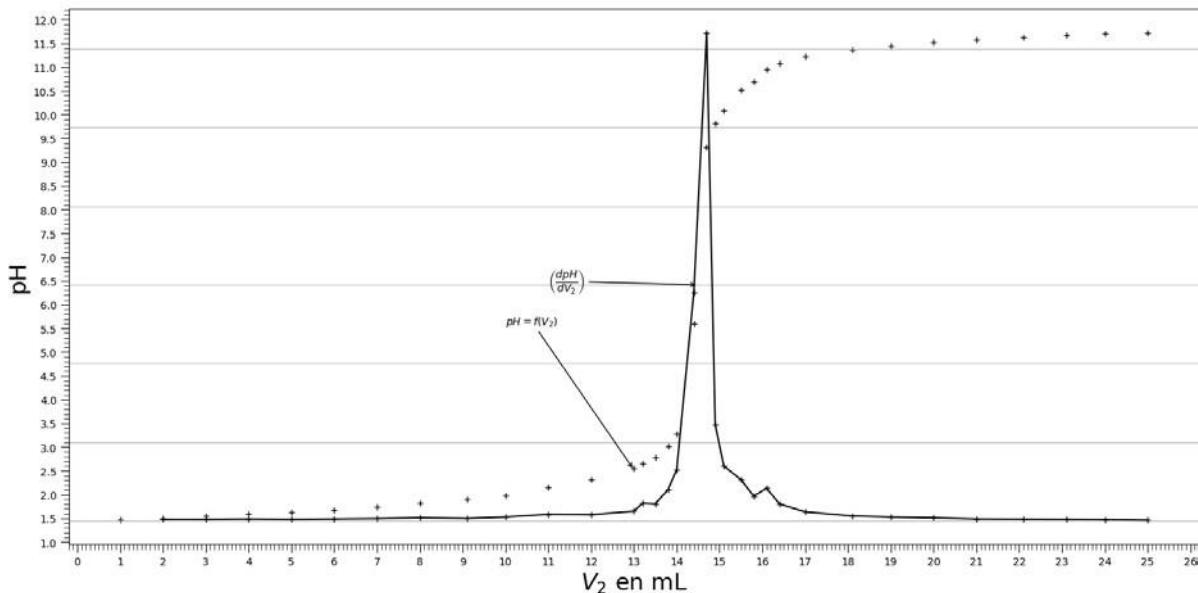


Figure 1. Courbe du dosage de la solution S₁ par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière c₂

Q4. À l'aide de la courbe de la figure 1, déterminer le volume V_{2E} de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. Nommer la méthode utilisée.

On veut modéliser la transformation chimique observée lors de la réalisation du dosage par l'hydroxyde de sodium en solution. L'acide trichloroacétique sera noté AH, tandis que l'ion trichloroacétate sera noté A⁻.

Q5. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation observée durant le dosage.

Q6. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière c₁ de la solution diluée d'acide trichloroacétique S₁.

Q7. En déduire la valeur de la concentration en quantité de matière c_{0exp} de la solution aqueuse d'acide trichloroacétique S₀.

On note u(c_{0exp}) l'incertitude-type sur la valeur de la concentration c_{0exp} de la solution S₀. Une simulation via l'exécution d'un programme Python donne la valeur de u(c_{0exp}) égale à 4×10⁻² mol·L⁻¹.

Donnée :

Le résultat d'une mesure est en accord avec une valeur de référence si la valeur du quotient

$$\frac{|x - x_{\text{réf}}|}{u(x)}$$

est inférieure ou égale à 2, avec :

- x, la valeur expérimentale,
- x_{ref}, la valeur de référence,
- u(x), l'incertitude-type.

Q8. Vérifier la compatibilité de la valeur de $c_{0\text{exp}}$ trouvée à l'issu du dosage à celle de la valeur de référence c_0 de la question Q2.

Pour mettre en place un contrôle qualité rapide et plus systématique, on souhaite remplacer l'usage du pH-mètre dans le dosage par l'emploi d'un simple indicateur coloré acido-basique.

Indicateur coloré	zone de virage	pKa	forme acide	forme basique
Bleu de thymol	1,2 à 2,8	1,6	rouge	jaune
Rouge de phénol	6,0 à 8,0	7,1	jaune	rouge
Thymolphtaléine	9,3 à 10,5	9,9	incolore	bleu

Figure 2. Tableau présentant les caractéristiques de quelques indicateurs colorés acido-basiques disponibles

Q9. À partir de la figure 2, choisir l'indicateur coloré le plus pertinent pour le dosage de l'acide trichloroacétique parmi le choix proposé. Justifier la réponse.

DOCUMENT RÉPONSE À RENDRE OBLIGATOIREEMENT AVEC LA COPIE EXERCICE 3 - ÉTUDE D'UN TRAITEMENT CONTRE LES VERRUES

Q3. Annoter le schéma du dispositif utilisé pour le dosage pH-métrique réalisé.

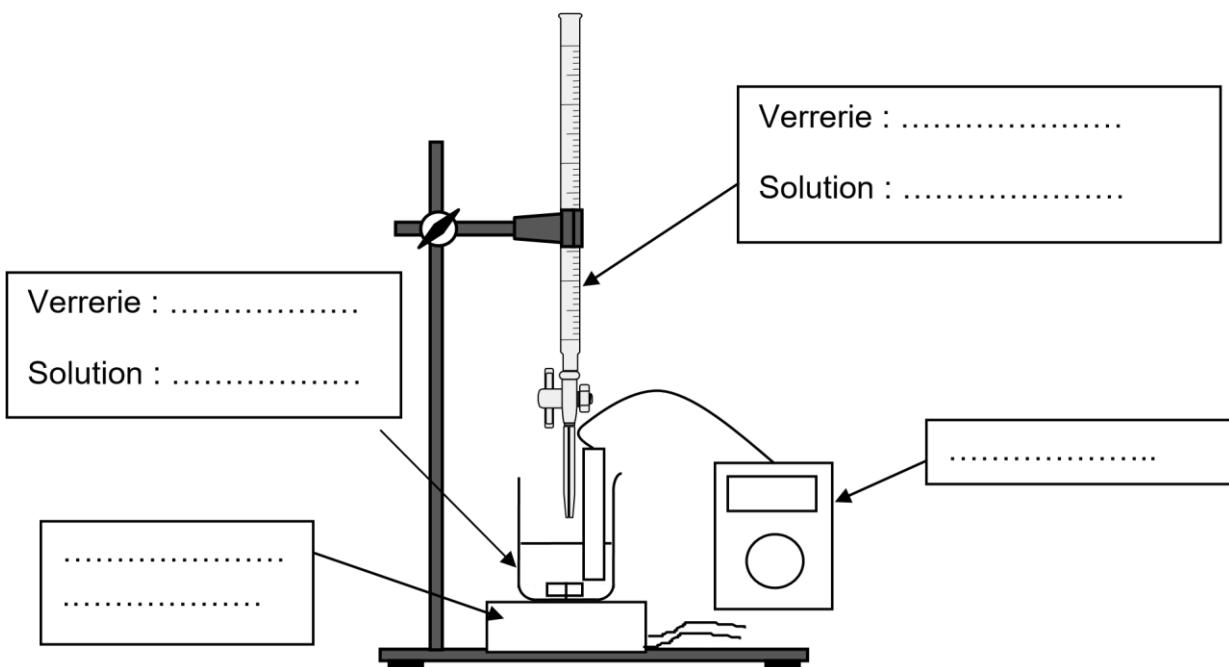


Schéma du dispositif de dosage par titrage pH-métrique

Exercice 2 – Contrôle d'un médicament (5 points)

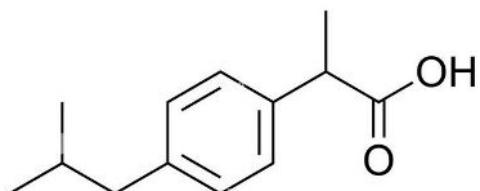
Les médicaments sont des produits très surveillés aussi bien par les fabricants que par les autorités sanitaires. Des contrôles peuvent être réalisés tout au long de la chaîne de fabrication. Ceux-ci visent en premier lieu à vérifier la qualité des produits actifs (qualité de la production elle-même), mais ils peuvent également servir à détecter et corriger des erreurs logistiques telles que des erreurs d'étiquetage.

Dans cet exercice, on s'intéresse à un tel contrôle réalisé sur une boîte d'ibuprofène 200 mg. Dans un premier temps, on vérifie la nature du principe actif contenu dans le cachet puis, dans un second temps, on étudie le dosage du principe actif du cachet.

Identification du principe actif

La molécule d'ibuprofène est la substance active d'un médicament utilisé comme analgésique. Sa structure moléculaire est représentée dans le document 1.

Document 1 – Représentation de la molécule d'ibuprofène

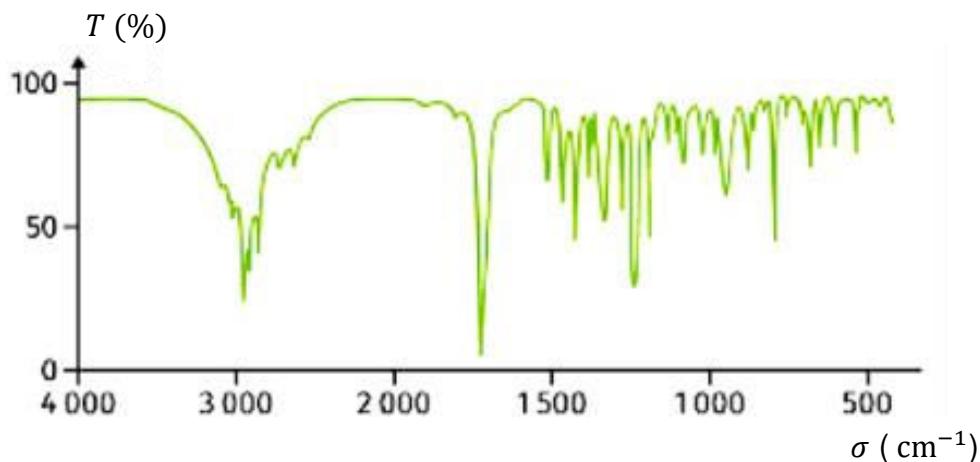


Q1- Écrire la formule semi-développée de l'ibuprofène.

Q2- Sur la formule semi-développée écrite à la question précédente, entourer le groupe caractéristique et nommer la famille fonctionnelle associée.

Pour vérifier la nature du principe actif contenu dans le comprimé, différents contrôles sont effectués parmi lesquels une analyse par spectroscopie infrarouge (IR). Le spectre obtenu est représenté dans le document 2.

Document 2 – Spectre d'absorption IR de l'échantillon



Le document 3 rappelle les caractéristiques d'absorption dans le domaine de l'infrarouge d'un ensemble de liaisons chimiques.

Q3- Justifier que le spectre de l'échantillon peut correspondre à celui de l'ibuprofène.

Document 3 – Table des bandes d'absorption IR

Liaison	σ (cm ⁻¹)	Intensité
O – H alcool libre	3500 – 3700	Forte, fine
O – H alcool lié	3200 – 3400	Forte, large
O – H acide carboxylique	2500 – 3200	Forte à moyenne, large
C = O ester	1700 – 1740	Forte
C = O amide	1650 – 1740	Forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 – 1730	Forte
C = O acide carboxylique	1680 – 1710	Forte

Contrôle du dosage du comprimé

Après s'être assuré de la nature du principe actif, et plus généralement des constituants du comprimé, on contrôle son dosage, c'est-à-dire la quantité de principe actif présente dans un comprimé. On propose ci-après un exemple de protocole possible.

Dans un premier temps, par un procédé non décrit ici, on extrait et isole tout l'ibuprofène d'un comprimé. Ensuite :

- On introduit l'ibuprofène dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Après agitation, on prélève 20 mL de cette solution que l'on introduit dans un erlenmeyer de 250 mL.
- On ajoute 50 mL d'eau distillée.
- On ajoute cinq gouttes de rouge de crésol.
- On procède au titrage de l'ibuprofène contenu dans l'rlenmeyer par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$) de concentration $C_b = 2,5 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹.

Données :

- Masse molaire de l'ibuprofène : $M(\text{ibuprofène}) = 206,28$ g · mol⁻¹
- pK_A du couple formé par l'ibuprofène et sa base conjuguée : 4,91

Q4- Représenter le montage légendé permettant d'effectuer ce titrage.

Q5- Écrire la réaction support du titrage. On utilisera la notation R – COOH pour désigner l'ibuprofène.

Le pH attendu à l'équivalence est voisin de 8,1. La zone de virage du rouge de crésol est comprise entre 7,2 et 8,8.

Q6- Le rouge de crésol est un indicateur coloré. Expliquer son rôle lors du titrage.

Q7- Discuter le choix de cet indicateur coloré.

Le virage de l'indicateur coloré a lieu pour un volume d'hydroxyde de sodium versé :

$$V_{b,eq} = 15,5 \text{ mL}$$

Q8- Déterminer la valeur de la masse d'ibuprofène contenue dans le comprimé.

L'ibuprofène est généralement commercialisé sous trois formes : 100 mg, 200 mg et 400 mg.

Q9- Justifier que la valeur obtenue est compatible avec une erreur d'étiquetage.