Exercice 1 : Le « soleil couchant »

10 points

1) **a.** Pour chaque couple, on équilibre d'abord l'élément soufre, puis l'oxygène avec des molécules d'eau, puis l'hydrogène avec des ions H^+, et enfin les charges avec des électrons.

- Couple $S_2O_3^{2-}(aq)/S(s)$: $S_2O_3^{2-}(aq) + 6\,H^+(aq) + 4\,e^- = 2\,S(s) + 3\,H_2O(l)$
- Couple $S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$: $S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,e^- = 2\,S_2O_3^{2-}(aq)$

Contrôle des charges : à gauche de la première, $-2+6-4=0$, comme à droite ; dans la seconde, $-2-2=-4=2\times(-2)$.

b. Un oxydant est une espèce capable de capter des électrons, un réducteur une espèce capable d'en céder.

- Dans le couple $S_2O_3^{2-}/S$, l'ion thiosulfate est écrit à gauche du signe « / » et capte des électrons pour donner du soufre : c'est **l'oxydant**.
- Dans le couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$, il est écrit à droite et cède des électrons pour donner l'ion tétrathionate : c'est **le réducteur**.

Dans cette transformation, l'ion thiosulfate réagit donc à la fois comme oxydant et comme réducteur.

2) On écrit chaque demi-équation dans le sens où elle se produit : une partie des ions thiosulfate est réduite en soufre, une autre est oxydée en ions tétrathionate.

$$\text{réduction :}\quad S_2O_3^{2-} + 6\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,S + 3\,H_2O$$
$$\text{oxydation :}\quad 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,e^- \qquad (\times 2)$$

Tous les électrons cédés lors de l'oxydation sont captés lors de la réduction : on multiplie la seconde demi-équation par 2 pour que 4 électrons soient échangés de part et d'autre, puis on additionne membre à membre :

$$S_2O_3^{2-} + 4\,S_2O_3^{2-} + 6\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,S + 3\,H_2O + 2\,S_4O_6^{2-} + 4\,e^-$$

Les électrons se simplifient et l'on regroupe les ions thiosulfate ($1+4=5$) :

$$5\,S_2O_3^{2-}(aq) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,S(s) + 2\,S_4O_6^{2-}(aq) + 3\,H_2O(l)$$

On retrouve l'équation proposée. Elle conserve les éléments (de chaque côté : 10 atomes S, 15 atomes O et 6 atomes H) et la charge ($-10+6=-4$ à gauche, $2\times(-2)=-4$ à droite).

3) Quantités de matière en mol :

Équation	Avancement	$5\,S_2O_3^{2-}$	$6\,H^+$	$2\,S$	$2\,S_4O_6^{2-}$	$3\,H_2O$
État initial	0	$8{,}00\times10^{-3}$	$6{,}00\times10^{-3}$	0	0	solvant
En cours	x	$8{,}00\times10^{-3}-5x$	$6{,}00\times10^{-3}-6x$	$2x$	$2x$	solvant
État final	x_f	$8{,}00\times10^{-3}-5x_f$	$6{,}00\times10^{-3}-6x_f$	$2x_f$	$2x_f$	solvant

4) On cherche quel réactif disparaîtrait le premier si la transformation était totale :

- si les ions thiosulfate étaient épuisés : $8{,}00 \times 10^{-3} - 5x = 0$ donne $x = 1{,}60 \times 10^{-3}\,\text{mol}$;
- si les ions hydrogène étaient épuisés : $6{,}00 \times 10^{-3} - 6x = 0$ donne $x = 1{,}00 \times 10^{-3}\,\text{mol}$.

Le réactif limitant est celui qui conduit au plus petit avancement : **ce sont les ions hydrogène H^+**, et

$$x_{\text{max}} = \boxed{1{,}00 \times 10^{-3}\,\text{mol}}$$

D'après le tableau, on obtiendrait alors $n_{\text{max}}(\text{S}) = 2x_{\text{max}} = 2{,}00 \times 10^{-3}\,\text{mol}$ de soufre, de masse :

$$m_{\text{max}} = n_{\text{max}}(\text{S}) \times M(\text{S}) = 2{,}00 \times 10^{-3}\,\text{mol} \times 32{,}1\,\text{g·mol}^{-1} = 6{,}42 \times 10^{-2}\,\text{g} = \boxed{64{,}2\,\text{mg}}$$

5) L'état final étant atteint, on calcule la quantité de matière de soufre effectivement obtenue (avec $m_{\text{S}} = 50{,}0\,\text{mg} = 5{,}00 \times 10^{-2}\,\text{g}$) :

$$n_{\text{f}}(\text{S}) = \frac{m_{\text{S}}}{M(\text{S})} = \frac{5{,}00 \times 10^{-2}\,\text{g}}{32{,}1\,\text{g·mol}^{-1}} = 1{,}56 \times 10^{-3}\,\text{mol}$$

(on garde la valeur non arrondie, $1{,}5576 \times 10^{-3}\,\text{mol}$, pour la suite). Le tableau donne $n_{\text{f}}(\text{S}) = 2x_{\text{f}}$, donc :

$$x_{\text{f}} = \frac{n_{\text{f}}(\text{S})}{2} = \frac{1{,}5576 \times 10^{-3}\,\text{mol}}{2} = \boxed{7{,}79 \times 10^{-4}\,\text{mol}}$$

On compare : $x_{\text{f}} = 7{,}79 \times 10^{-4}\,\text{mol} < x_{\text{max}} = 1{,}00 \times 10^{-3}\,\text{mol}$ (de même, $50{,}0\,\text{mg} < 64{,}2\,\text{mg}$). Le réactif limitant n'a pas été entièrement consommé : **la transformation n'est pas totale**. Cette conclusion suppose que tout le soufre formé a bien été récupéré lors de la filtration.

6) On remplace x par x_{f} (valeur non arrondie, $7{,}788 \times 10^{-4}\,\text{mol}$) dans la dernière ligne du tableau :

- ions thiosulfate : $n_{\text{f}}({S_2O_3}^{2-}) = 8{,}00 \times 10^{-3} - 5 \times 7{,}788 \times 10^{-4} = \boxed{4{,}11 \times 10^{-3}\,\text{mol}}$;
- ions hydrogène : $n_{\text{f}}(H^+) = 6{,}00 \times 10^{-3} - 6 \times 7{,}788 \times 10^{-4} = \boxed{1{,}33 \times 10^{-3}\,\text{mol}}$;
- soufre : $n_{\text{f}}(\text{S}) = 2x_{\text{f}} = \boxed{1{,}56 \times 10^{-3}\,\text{mol}}$;
- ions tétrathionate : $n_{\text{f}}({S_4O_6}^{2-}) = 2x_{\text{f}} = \boxed{1{,}56 \times 10^{-3}\,\text{mol}}$;
- eau : solvant, quantité non suivie.

Les deux réactifs sont encore présents à l'état final, ce qui confirme que la transformation n'est pas totale.

Exercice 2 : L'azorubine

10 points

1) D'après le document 1, l'azorubine absorbe fortement dans le domaine 470-$570\,\text{nm}$ environ, et son absorbance culmine à $516\,\text{nm}$; elle n'absorbe presque plus au-delà de $600\,\text{nm}$. Le maximum se situe entre le cyan ($500\,\text{nm}$) et le vert ($530\,\text{nm}$) : la couleur la plus absorbée est le bleu-vert.

Une espèce colorée a la couleur complémentaire de celle qu'elle absorbe le plus. Sur le cercle chromatique, la couleur diamétralement opposée au bleu-vert est le rouge-rosé (le vert a pour complémentaire le magenta, le cyan le rouge). **L'azorubine est rouge** (rouge-rosé), ce qui explique son emploi dans la grenadine. On accepte « rouge », « rouge-rosé » ou « magenta » si la réponse s'appuie sur le spectre et sur le cercle.

2) **a.** Le réglage se fait au sommet du spectre, là où l'absorbance est maximale :

$$\boxed{\lambda_{\max} \approx 516\,\text{nm}}$$ (lecture acceptée entre 510 et $520\,\text{nm}$)

C'est là qu'une concentration donnée produit la plus forte absorbance : l'écart d'absorbance entre deux solutions de concentrations voisines y est le plus grand, et la mesure de la concentration est donc la plus précise.

b. Étapes d'un dosage par étalonnage spectrophotométrique :

- préparer, par dilution d'une solution mère d'azorubine, une gamme de solutions étalons de concentrations connues, qui encadrent la concentration cherchée ;
- régler le spectrophotomètre à $\lambda_{\max}$ et faire le « blanc » avec une cuve remplie de solvant (eau) ;
- mesurer l'absorbance de chaque solution étalon ;
- tracer la courbe d'étalonnage $A = f(C)$: c'est une droite passant par l'origine, conformément à la loi de Beer-Lambert $A = k \times C$;
- mesurer, dans les mêmes conditions, l'absorbance de la solution à doser et en déduire sa concentration par lecture graphique ou par le calcul.

c. *Lecture graphique.* Sur la droite d'étalonnage, l'absorbance $A_{\text{d}} = 0{,}86$ correspond à

$$\boxed{C_{\text{d}} \approx 39\,\mu\text{mol·L}^{-1}}$$

(un petit carreau vaut $1\,\mu\text{mol·L}^{-1}$ en abscisse et $0{,}02$ en ordonnée : on accepte de 38 à $40\,\mu\text{mol·L}^{-1}$).

Par le calcul, on peut aussi utiliser le coefficient directeur de la droite, lu par exemple au point de coordonnées $(50\,\mu\text{mol·L}^{-1}\ ;\ 1{,}10)$: $k = \dfrac{1{,}10}{50\,\mu\text{mol·L}^{-1}} = 2{,}20 \times 10^{-2}\,\text{L·}\mu\text{mol}^{-1}$, d'où

$$C_{\text{d}} = \frac{A_{\text{d}}}{k} = \frac{0{,}86}{2{,}20 \times 10^{-2}\,\text{L·}\mu\text{mol}^{-1}} = 39\,\mu\text{mol·L}^{-1} = 3{,}9 \times 10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1}$$

Le sirop a été dilué 10 fois : sa concentration est 10 fois plus grande que celle de la solution diluée (facteur de dilution $F = \dfrac{C_{\text{sirop}}}{C_{\text{d}}} = 10$).

$$C_{\text{sirop}} = 10 \times C_{\text{d}} = 10 \times 3{,}9 \times 10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1} = \boxed{3{,}9 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}}$$

(de $3{,}8 \times 10^{-4}$ à $4{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}$ selon la lecture).

3) *Masse maximale d'azorubine par jour* pour un enfant de $20\,\text{kg}$:

$$m_{\text{DJA}} = 4\,\text{mg·kg}^{-1} \times 20\,\text{kg} = 80\,\text{mg}$$

Concentration de la boisson. Le sirop est dilué 7 fois :

$$C_{\text{b}} = \frac{C_{\text{sirop}}}{7} = \frac{3{,}9 \times 10^{-4}\,\text{mol·L}^{-1}}{7} = 5{,}57 \times 10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1}$$

(on garde un chiffre de plus dans ce calcul intermédiaire).

Masse d'azorubine dans un verre de volume $V = 200\,\text{mL} = 0{,}200\,\text{L}$:

$$m_{\text{verre}} = C_{\text{b}} \times V \times M = 5{,}57 \times 10^{-5}\,\text{mol·L}^{-1} \times 0{,}200\,\text{L} \times 502{,}4\,\text{g·mol}^{-1} = 5{,}6 \times 10^{-3}\,\text{g} = 5{,}6\,\text{mg}$$

Nombre de verres :

$$N = \frac{m_{\text{DJA}}}{m_{\text{verre}}} = \frac{80\,\text{mg}}{5{,}6\,\text{mg}} \approx 14{,}3$$

Pour ne pas dépasser la DJA, on prend l'entier inférieur : l'enfant peut boire au plus $\boxed{14\text{ verres}}$ par jour (13 verres si l'on a lu $C_{\text{d}} = 40\,\mu\text{mol·L}^{-1}$).

Cela représente environ $2{,}8\,\text{L}$ de boisson : une consommation habituelle de sirop reste nettement en dessous de la DJA, à condition que l'enfant ne consomme pas d'azorubine dans d'autres aliments (bonbons, desserts colorés…).