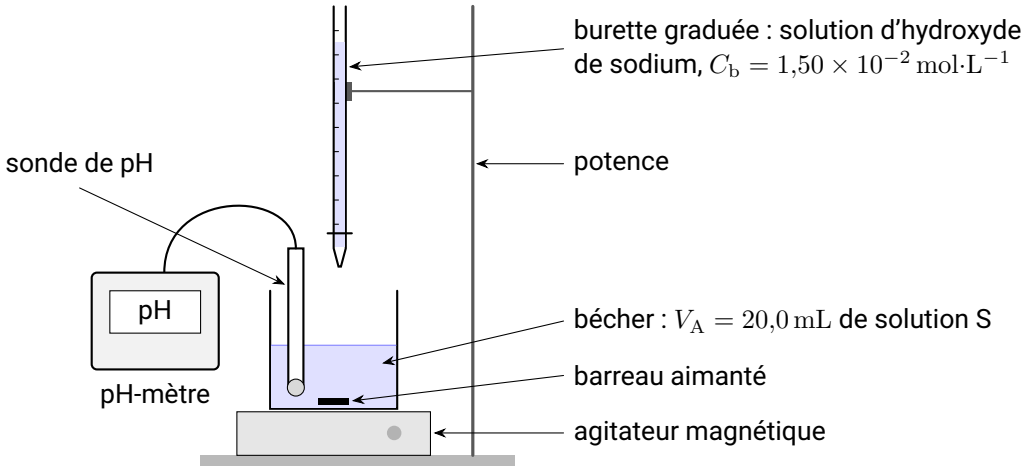
Exercice 1 : Titrages de l'acide ascorbique

7 points

Partie A : titrage par suivi pH-métrique

1) Schéma du montage de titrage pH-métrique :

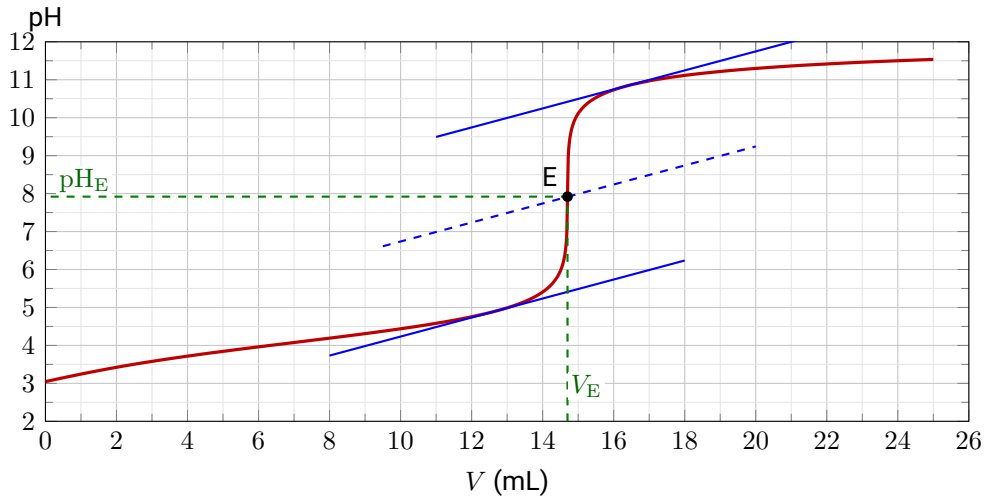


2) Le réactif titré est l'acide AH, le réactif titrant est la base HO^-. Équation de la réaction support du titrage (transfert d'un ion H^+) :

$$AH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow A^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

3) L'**équivalence** est atteinte lorsque le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de l'équation de titrage : ils sont alors entièrement consommés tous les deux, et le réactif limitant change.

4) Méthode des tangentes : on trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles, de part et d'autre du saut de pH, puis la droite parallèle équidistante de ces deux tangentes. Son intersection avec la courbe est le point d'équivalence E.



On lit : $\boxed{V_E = 14{,}7\,\text{mL}}$ et $pH_E \approx 7{,}9$ (une lecture entre $14{,}5\,\text{mL}$ et $14{,}9\,\text{mL}$ est acceptée).

5) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (coefficients 1 et 1) :

$$n(\mathrm{AH})_{\text{titré}} = n(\mathrm{HO^-})_{\text{versé}} = C_\mathrm{b}\, V_\mathrm{E}$$

$$n(\mathrm{AH})_{\text{titré}} = 1{,}50 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}} \times 14{,}7 \times 10^{-3}\,\mathrm{L} = 2{,}205 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol}$$

Cette quantité est contenue dans la prise d'essai $V_\mathrm{A} = 20{,}0\,\mathrm{mL}$. La fiole de $V_\mathrm{S} = 250{,}0\,\mathrm{mL}$ contient tout le comprimé, soit $\dfrac{V_\mathrm{S}}{V_\mathrm{A}} = \dfrac{250{,}0}{20{,}0} = 12{,}5$ fois plus d'acide :

$$n(\mathrm{AH})_{\text{comprimé}} = C_\mathrm{b}\, V_\mathrm{E} \times \frac{V_\mathrm{S}}{V_\mathrm{A}} = 2{,}205 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol} \times 12{,}5 = 2{,}76 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

Masse molaire de l'acide ascorbique : $M(\mathrm{C_6H_8O_6}) = 6\times12{,}0+8\times1{,}0+6\times16{,}0 = 176{,}0\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$. On garde la valeur non arrondie de la quantité de matière :

$$m(\mathrm{AH})_{\text{comprimé}} = n(\mathrm{AH})_{\text{comprimé}} \times M(\mathrm{C_6H_8O_6}) = 2{,}7563 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \times 176{,}0\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$$

$$m(\mathrm{AH})_{\text{comprimé}} \approx \boxed{0{,}485\,\mathrm{g} = 485\,\mathrm{mg}}$$

(Avec une lecture de V_E entre $14{,}5\,\mathrm{mL}$ et $14{,}9\,\mathrm{mL}$, on trouve une masse entre $479\,\mathrm{mg}$ et $492\,\mathrm{mg}$.)

6) Écart relatif entre la masse annoncée $m_{\text{réf}} = 500\,\mathrm{mg}$ et la masse mesurée :

$$\frac{|m_{\text{mes}} - m_{\text{réf}}|}{m_{\text{réf}}} = \frac{|485 - 500|}{500} \approx \boxed{3{,}0\,\%}$$

Commentaire : un écart de quelques pour cent est faible pour un titrage réalisé en classe ; la teneur annoncée par le fabricant est donc vérifiée. La masse trouvée est un peu inférieure à $500\,\mathrm{mg}$: une partie de l'acide a pu ne pas arriver dans la fiole (poudre restée dans le mortier), le comprimé lui-même peut s'écarter un peu de la valeur nominale (tolérance de fabrication), et le volume équivalent lu sur la courbe n'est connu qu'à quelques dixièmes de millilitre près.

Partie B : titrage colorimétrique

7) Un indicateur coloré convient si sa **zone de virage contient le pH à l'équivalence** (elle doit être comprise dans le saut de pH). Ici $\mathrm{pH_E} \approx 7{,}9$: on choisit le **rouge de crésol** (zone de virage 7,2 – 8,8).

Avant l'équivalence, le pH est inférieur à 7,2 : le mélange est **jaune** (teinte acide). L'équivalence est repérée par le passage au **rouge** (teinte basique), à la goutte près : on note le volume versé quand la teinte rouge persiste.

Remarque : la phénolphtaléine (8,2 – 10,0) et le bleu de bromothymol (6,0 – 7,6) ont une zone de virage située dans le saut de pH, mais qui ne contient pas $\mathrm{pH_E}$: ils donneraient une erreur faible et sont acceptés si le choix est justifié par le saut de pH. L'hélianthine, le vert de bromocrésol, le rouge d'alizarine et le carmin d'indigo virent en dehors du saut et ne conviennent pas.

8) À la demi-équivalence, $V = \dfrac{V_\mathrm{E}}{2} \approx 7{,}35\,\mathrm{mL}$: la moitié de l'acide AH initial a réagi, donc $[\mathrm{AH}] = [\mathrm{A^-}]$. D'après la relation $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{A} + \log\dfrac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{AH}]}$, on a alors $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{A}$.

Sur la figure 1, pour $V \approx 7{,}35\,\mathrm{mL}$, on lit $\mathrm{pH} \approx 4{,}1$: $\boxed{\mathrm{p}K_\mathrm{A} \approx 4{,}1}$.

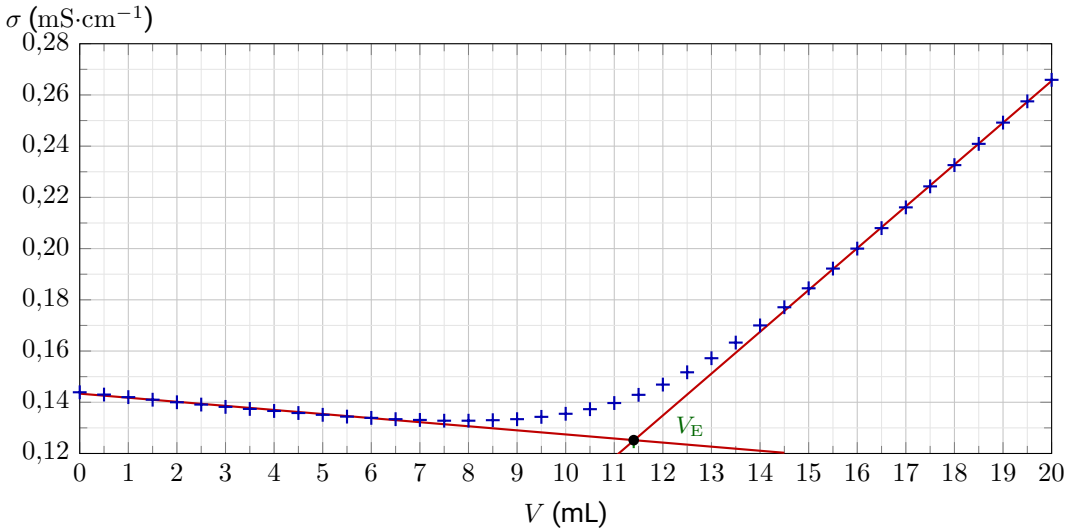
Exercice 2 : Le goût salé de bonbons à la réglisse

6 points

Partie A : analyse du protocole de titrage

1) Oui : la réaction est un **transfert d'ion hydrogène H^+** de l'acide NH_4^+, du couple NH_4^+/NH_3, vers la base HO^-, du couple H_2O/HO^-. C'est une réaction acido-basique.

2) On modélise chacune des deux parties de la courbe éloignées de l'équivalence par une droite ; l'abscisse de leur point d'intersection donne le volume équivalent.



On lit : $\boxed{V_E \approx 11{,}4\,\text{mL}}$ (une valeur comprise entre $11{,}0\,\text{mL}$ et $12{,}0\,\text{mL}$ est acceptée).

Remarque : au voisinage de l'équivalence, les points s'écartent des droites car la réaction n'y est plus tout à fait totale ; c'est pourquoi on trace les droites avec les points éloignés de l'équivalence.

3) D'après la loi de Kohlrausch, $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$. L'ajout d'eau au départ rend la dilution négligeable pendant le titrage.

- **Avant l'équivalence**, HO^- est le réactif limitant : chaque ion HO^- versé est consommé par un ion NH_4^+, et un ion Na^+ spectateur arrive dans le bécher. Tout se passe comme si un ion NH_4^+ était remplacé par un ion Na^+ ; les ions Cl^- restent en même quantité. Comme $\lambda(Na^+) = 5{,}0 < \lambda(NH_4^+) = 7{,}3$ (en $\text{mS·m}^2\text{·mol}^{-1}$), la conductivité **diminue légèrement**.
- **Après l'équivalence**, il n'y a plus d'ions NH_4^+ : les ions HO^- et Na^+ versés s'accumulent. Comme $\lambda(HO^-)$ est grande (19,8), la conductivité **augmente nettement**.

Le changement de pente correspond donc à l'équivalence.

4) Autres sources d'erreur possibles (deux suffisent) :

- pesée du bonbon (sa masse n'est connue qu'au dixième de gramme) ;
- dissolution incomplète du bonbon, ou mauvais ajustement au trait de jauge de la fiole ;
- prélèvement des $50{,}0\,\text{mL}$ de S_0 (pipette mal rincée, trait de jauge) ;

- concentration de la solution titrante connue de façon imprécise, burette mal rincée ou mal lue ;
- bonbon non représentatif du paquet (la teneur peut varier d'un bonbon à l'autre).

En revanche, le volume d'eau ajouté (environ $200\,\text{mL}$) n'est pas une source d'erreur : il ne change pas la quantité d'ions NH_4^+ à titrer.

Partie B : exploitation des résultats de la classe

5) Avec $n = 10$ mesures et $s_{n-1} = 0{,}131656$:

$$u(G) = \frac{s_{n-1}}{\sqrt{n}} = \frac{0{,}131656}{\sqrt{10}} = 0{,}0416$$

On arrondit l'incertitude-type par excès à un chiffre significatif : $u(G) = 0{,}05$, et l'on écrit la moyenne avec le même nombre de décimales :

$$\boxed{G = (4{,}12 \pm 0{,}05)\ \%}$$

6) On calcule le z-score avec $G_{\text{ref}} = 4{,}3\,\%$ (on garde la valeur non arrondie de $u(G)$) :

$$z = \frac{|G_{\text{mes}} - G_{\text{ref}}|}{u(G)} = \frac{|4{,}12 - 4{,}3|}{0{,}0416} \approx \boxed{4{,}3}$$

(avec $u(G) = 0{,}05$, on trouve $z \approx 3{,}6$.) Le z-score est nettement supérieur à 1 : le résultat de la classe **n'est pas en accord** avec l'indication de l'étiquette. Soit l'étiquette surestime la teneur, soit le protocole comporte une erreur systématique (perte de matière, solution titrante mal connue…) qu'il faudrait corriger.

Partie C : préparation de la solution titrante

7) On raisonne sur un volume $V = 1{,}00\,\text{L}$ de solution commerciale.

- Une densité de 1,27 signifie que la masse volumique de la solution vaut $\rho = 1{,}27 \times \rho_{\text{eau}} = 1\,270\,\text{g·L}^{-1}$; la masse de solution est donc $m_{\text{sol}} = \rho\, V = 1\,270\,\text{g}$.
- Le titre massique est de $25\,\%$: $m(\text{NaOH}) = 0{,}25 \times 1\,270\,\text{g} = 317{,}5\,\text{g}$.
- Quantité de matière : $n(\text{NaOH}) = \dfrac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \dfrac{317{,}5\,\text{g}}{40{,}0\,\text{g·mol}^{-1}} = 7{,}94\,\text{mol}$.

D'où la concentration :

$$C_0 = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{d \times \rho_{\text{eau}} \times w}{M(\text{NaOH})} = \frac{1{,}27 \times 1\,000\,\text{g·L}^{-1} \times 0{,}25}{40{,}0\,\text{g·mol}^{-1}} \approx \boxed{7{,}9\,\text{mol·L}^{-1}}$$

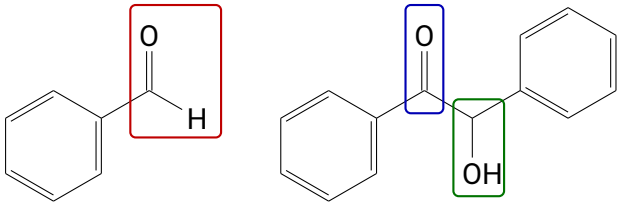
(deux chiffres significatifs, comme le titre massique de $25\,\%$).

Exercice 3 : Une synthèse au four à micro-ondes

7 points

Partie A : préparation de la benzoïne (étape 1)

1) Les groupes caractéristiques sont repérés en couleur :



benzaldéhyde — benzoïne

- Benzaldéhyde : groupe carbonyle C = O porté par un carbone lié à un atome d'hydrogène (en bout de chaîne) : famille des **aldéhydes**.
- Benzoïne : groupe carbonyle C = O porté par un carbone lié à deux atomes de carbone : famille des **cétones** ; groupe hydroxyle OH porté par un carbone tétraédrique : famille des **alcools**.

2) La masse à peser est $m = n\,M(\mathrm{KOH}) = C\,V\,M(\mathrm{KOH})$:

$$m = 1{,}2\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}} \times 0{,}1000\,\mathrm{L} \times 56{,}1\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}} = 6{,}73\,\mathrm{g} \approx \boxed{6{,}7\,\mathrm{g}}$$

3) La température est un **facteur cinétique** : chauffer le mélange accélère la transformation, qui est ainsi terminée en une minute environ au lieu de plusieurs heures à température ambiante. Le four à micro-ondes chauffe le mélange très rapidement.

4) À la fin de l'étape c, le produit est **solide** : on l'a laissé cristalliser, puis refroidi dans l'eau glacée, et l'étape d consiste à le récupérer par filtration sous forme de cristaux blancs.

5) On peut, par exemple, mesurer la **température de fusion** des cristaux (banc Kofler) et la comparer à la valeur tabulée pour la benzoïne. On peut aussi réaliser une chromatographie sur couche mince en comparant le produit à de la benzoïne commerciale (même hauteur de migration), ou enregistrer son spectre infrarouge (bandes des liaisons C = O et O – H).

Partie B : préparation du benzile (étape 2)

6) La benzoïne compte deux groupes C_6H_5 (12 C et 10 H), le groupe C = O (1 C, 1 O) et le groupe CH(OH) (1 C, 2 H, 1 O) : $\boxed{C_{14}H_{12}O_2}$.

7) Le couple est benzile/benzoïne, soit $C_{14}H_{10}O_2/C_{14}H_{12}O_2$. On équilibre les atomes d'hydrogène avec des ions H^+, puis les charges avec des électrons :

$$C_{14}H_{10}O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons C_{14}H_{12}O_2$$

Lors de l'étape 2, la benzoïne (réducteur du couple) est transformée en benzile : $C_{14}H_{12}O_2 \longrightarrow C_{14}H_{10}O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$. La benzoïne **cède des électrons** : c'est bien une **oxydation**.

Partie C : préparation de la phénytoïne (étape 3)

8) L'équation s'écrit $C_{14}H_{10}O_2$ + CH_4N_2O $\longrightarrow$ $C_{15}H_{12}N_2O_2$ + A. Conservation des éléments :

- carbone : $14 + 1 = 15$, il n'y a pas de carbone dans A ;
- hydrogène : $10 + 4 = 14 = 12 + 2$, A contient 2 atomes H ;
- azote : $2 = 2$, pas d'azote dans A ;
- oxygène : $2 + 1 = 3 = 2 + 1$, A contient 1 atome O.

Le produit A est l'eau : $\boxed{\mathrm{H_2O}}$.

9) Quantités de matière initiales :

$$n(\text{benzile}) = \frac{m}{M} = \frac{1{,}50\,\mathrm{g}}{210{,}2\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}} = 7{,}14 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

$$n(\text{urée}) = \frac{0{,}600\,\mathrm{g}}{60{,}1\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}} = 9{,}98 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

Les coefficients stœchiométriques sont tous égaux à 1 et $n(\text{benzile}) < n(\text{urée})$: le **benzile est le réactif limitant**. Si la transformation était totale, on obtiendrait $n_{\text{max}} = 7{,}14 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$ de phénytoïne.

Quantité de phénytoïne obtenue : $n_{\text{exp}} = \dfrac{1{,}62\,\mathrm{g}}{252{,}3\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}} = 6{,}42 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}.$

Rendement (on garde les valeurs non arrondies) :

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}} = \frac{6{,}421 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}}{7{,}136 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}} \approx \boxed{0{,}900 = 90{,}0\,\%}$$