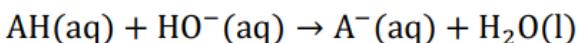


Partie B : La vitamine C

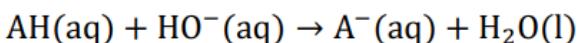
1. Réaction de dosage

1.1.

Équation de la réaction support du titrage :



1.2.



$$K = Q_{r,eq} = \frac{[A^-]_{eq} \times c^0}{[AH]_{eq} \times [HO^-]_{eq}}$$

Point méthode : Pour faire apparaître K_A il faut faire multiplier le numérateur et le dénominateur par $[H_3O^+]_{eq}$ et c^0 .

$$K = \frac{[A^-]_{eq} \times c^0}{[AH]_{eq} \times [HO^-]_{eq}} \times \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}} \times \frac{c^0}{c^0}$$

$$K = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \times c^0} \times \frac{c^0 \times c^0}{[HO^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}$$

Or

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \times c^0}$$

$$K_e = \frac{[HO^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{(c^0)^2}$$

$$\frac{1}{K_e} = \frac{(c^0)^2}{[HO^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}$$

Ainsi :

$$K = K_A \times \frac{1}{K_e}$$

$$K = \frac{K_A}{K_e}$$

$$K_A = c^0 \times 10^{-pK_A}$$

$$K = \frac{c^0 \times 10^{-pK_A}}{K_e}$$

$$K = \frac{1,0 \times 10^{-4,1}}{1,0 \times 10^{-14}}$$

$$K = 7,9 \times 10^9$$

2. Équivalence du dosage

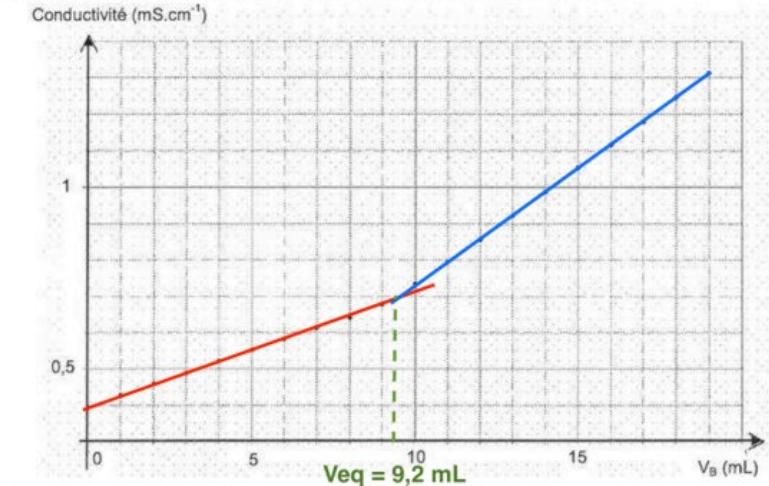
2.1.

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs sont introduits dans des proportions stœchiométriques.

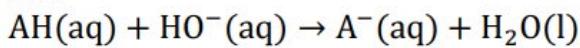
2.2.

Graphiquement : $V_{\text{Eq}} = 9,2 \text{ mL}$

Partie B, question 2.2
Document 2 : suivi de la conductivité au cours du dosage de la vitamine C



2.3.



A l'équivalence :

$$\frac{n_{\text{AH}}^i}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-}^{\text{eq}}}{1}$$

$$C_A \times V_A = C_B \times V_{\text{Eq}}$$

$$C_A = \frac{C_B \times V_{\text{Eq}}}{V_A}$$

$$C_A = \frac{8,0 \times 10^{-2} \times 9,2 \times 10^{-3}}{100,0 \times 10^{-3}}$$

$$C_A = 7,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.4.

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

$$\frac{m_A}{M_A} = n_A$$

$$m_A = n_A \times M_A$$

Or

$$C_A = \frac{n_A}{V}$$

$$\frac{n_A}{V} = C_A$$

$$n_A = C_A \times V$$

$$m_A = C_A \times V \times M_A$$

$$m_A = 7,4 \times 10^{-3} \times 200,0 \times 10^{-3} \times 176$$

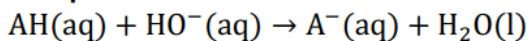
$$m_A = 0,26 \text{ g}$$

$$m_A = 260 \text{ mg}$$

D'après l'emballage Acide ascorbique : 250 mg

La valeur trouvée expérimentalement est proche de la valeur indiquée par le fabricant.

3. Explication de l'allure de la courbe



Avant l'équivalence :

- $[\text{A}^-]$ augmente car c'est un produit de la réaction.
- $[\text{HO}^-]$ est nulle car les ions HO^- sont en défaut avant l'équivalence
- $[\text{Na}^+]$ augmente car les ions Na^+ sont spectateurs et ajoutés au cours du titrage.

Ions	Avant l'équivalence
A^-	↗
HO^-	0
Na^+	↗

Après l'équivalence :

- $[\text{A}^-]$ reste car constant. A^- est un produit de la réaction or après l'équivalence, il n'y a plus de réaction entre AH(aq) et $\text{HO}^-(\text{aq})$ car tous les AH ont été consommés.
- $[\text{HO}^-]$ augmente car les ions HO^- sont en excès après l'équivalence et ils ne réagissent plus
- $[\text{Na}^+]$ augmente car les ions Na^+ sont spectateurs et ajoutés au cours du titrage.

Ions	Apres l'équivalence
A^-	=
HO^-	↗
Na^+	↗

Avant l'équivalence, la concentration des ions augmente donc la conductivité augmente.

Après l'équivalence, la concentration des ions augmente donc la conductivité augmente.

Comparons les deux augmentations :

$\lambda_{\text{HO}^-} > \lambda_{\text{A}^-}$ donc l'augmentation de la conductivité est plus importante après l'équivalence.

4.

4.1.

D'après l'emballage Ascorbate de sodium : 285 mg

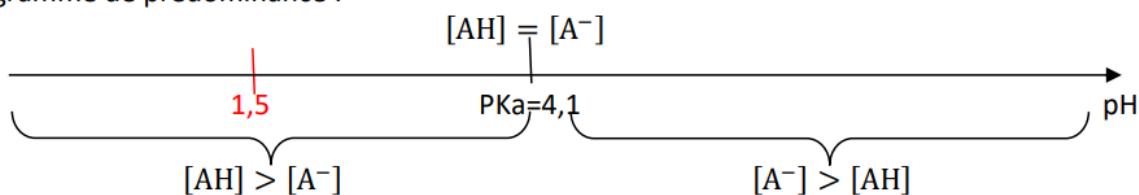
$$n_{\text{NaA}} = \frac{m_{\text{NaA}}}{M_{\text{NaA}}}$$

$$n_{\text{NaA}} = \frac{285 \times 10^{-3}}{198}$$

$$n_{\text{NaA}} = 1,44 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

4.2.

Diagramme de prédominance :



Pour $\text{pH} = 1,5$: AH prédomine.

Ainsi, les ions ascorbate, ingérés lors de la prise du comprimé, se transforment alors en acide ascorbique.

4.3.

Calculons la masse d'acide ascorbique apportée par les ions ascorbate.

Les ions ascorbate, ingérés lors de la prise du comprimé, se transforment alors en acide ascorbique :

$$n'_{AH} = n_{A^-}$$

$$n'_{AH} = \frac{m_{AH}}{M_{AH}}$$

$$\frac{m'_{AH}}{M_{AH}} = n'_{AH}$$

$$m'_{AH} = n'_{AH} \times M_{AH}$$

$$m'_{AH} = n_{A^-} \times M_{AH}$$

$$m'_{AH} = 1,44 \times 10^{-3} \times 176$$

$$m'_{AH} = 0,253 \text{ g}$$

Calculons la masse totale d'acide ascorbique contenu dans le comprimé :

$$m_{total} = m_A + m'_{AH}$$

$$m_{total} = 0,26 + 0,253$$

$$m_{total} = 0,513 \text{ g}$$

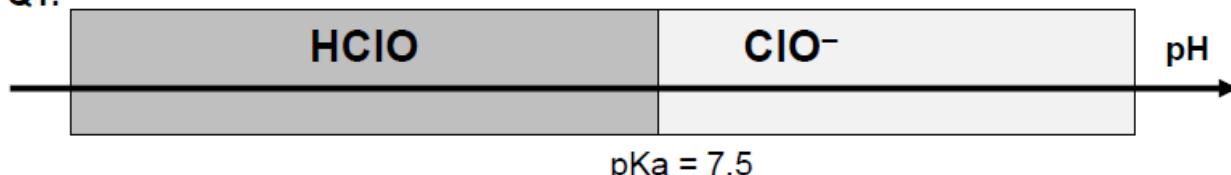
$$m_{total} = 513 \text{ mg}$$

Cette valeur expérimentale sur la quantité totale en acide ascorbique est proche de l'indication de l'étiquette : « Quantité correspondante en acide ascorbique : 500 mg ».

Exercice 1 – Ne jamais mélanger eau de Javel et acide (9 points)

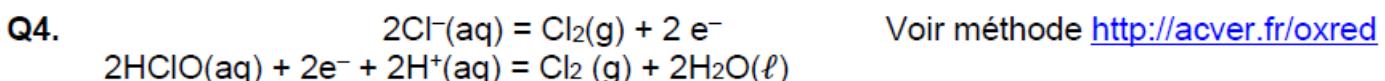
Partie A – étude du dégagement de dichlore

Q1.

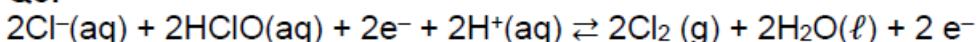


Q2. Le pH de l'eau de Javel étant supérieur au pKa, alors la base ClO⁻ prédomine sur l'acide.

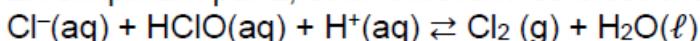
Q3. Le pH de la solution S_m est égal à zéro donc très inférieur au pKa, ainsi l'acide hypochloreux HClO prédomine et tous les ions ClO⁻ ont donc été transformés.



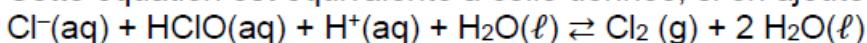
Q5. -----



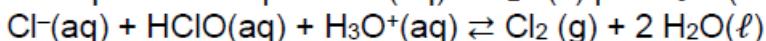
En simplifiant par 2, et en enlevant les électrons, on obtient



Cette équation est équivalente à celle donnée, si on ajoute H₂O cotés réactifs et produits.



Puis que l'on remplace H⁺(aq) + H₂O(l) par H₃O⁺(aq).



Q6. D'après l'équation de la réaction, supposée totale, et avec HClO réactif limitant on a $n_{\text{HClO consommée}} = n_{\text{Cl}_2 \text{ produite}}$.

Q7. $n = \frac{V}{V_m}$ donc $V = n \cdot V_m$

$V_{\text{Cl}_2} = 0,40 \times 24 = 9,6 \text{ L de dichlore gazeux.}$

Partie B- État de conservation de l'acide chlorhydrique

Q8. $C_A = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m_{\text{HCl}}}{M}}{V} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M(\text{HCl}) \cdot V}$

$$\rho = \frac{m_{\text{solution}}}{V} \text{ donc } m_{\text{solution}} = \rho \cdot V$$

$$m_{\text{solution}} = 1120,0 \text{ g.L}^{-1} \times 1,0000 \text{ L} = 1120,0 \text{ g}$$

Le titre massique est $w = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{solution}}}$ donc $m_{\text{HCl}} = w \cdot m_{\text{solution}} = w \cdot \rho \cdot V$

$$m_{\text{HCl}} = \frac{23}{100} \times 1120,0 = 257,6 \text{ g}$$

$$C_A = \frac{m_{\text{HCl}}}{M(\text{HCl}) \cdot V} = \frac{w \cdot \rho \cdot V}{M(\text{HCl}) \cdot V} = \frac{w \cdot \rho}{M(\text{HCl})}$$

La transformation étant totale, il se forme autant d'ion oxonium que l'on avait apporté de HCl.

$$C_A = \frac{\frac{23}{100} \times 1120,0}{36,5} = 7,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ donc environ } 7 \text{ mol.L}^{-1} \text{ comme annoncé.}$$



Q10. On procède à une dilution.

Solution mère :

C_A

$V_A = ?$

Solution fille : S

$C_S = C_A / 500$

$V = 1,0 \text{ L}$

Au cours d'une dilution, la quantité de matière se conserve, donc $C_A \cdot V_A = C_S \cdot V$

$$V_A = \frac{C_S \cdot V}{C_A} = \frac{\frac{C_A}{500} \cdot V}{C_A}$$

$$V_A = \frac{V}{500}$$

$$V_A = \frac{1,0 \text{ L}}{500} = \frac{1,0 \times 10^3 \text{ mL}}{500} = 2,0 \text{ mL à prélever.}$$

Q11. Protocole : On verse de la solution commerciale dans un becher.

À l'aide d'une pipette jaugée, on prélève 2,0 mL de solution commerciale. On verse ce volume dans une fiole jaugée de 1,000 L. On ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche, on agite.

Q12. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$n_{HO^- \text{ versée}} = n_{H_3O^+ \text{ initiale}}$$

$$C_b \cdot V_{\text{éq}} = C_s \cdot V_s$$

$$C_b \cdot V_{\text{éq}} = \frac{C_A}{500} \cdot V_s$$

$$C_A = \frac{500 C_b \cdot V_{\text{éq}}}{V_s}$$

On détermine la valeur du volume équivalent $V_{\text{éq}}$ sur le document 2. À l'équivalence, la variation de la valeur du pH est la plus forte, donc $\frac{dpH}{dV_b}$ est maximale.

On lit $V_{\text{éq}} = 14,0 \text{ mL}$.

$$C_A = \frac{500 \times 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \times 14,0 \text{ mL}}{20,0 \text{ mL}} = 7,0 \text{ mol.L}^{-1}$$

Valeur conforme à celle trouvée en Q8.

Partie C – Conservation de l'eau de Javel

Q13 Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement soit égal à la moitié de sa valeur finale. Ici la réaction est totale donc $x_f = x_{\text{max}}$.

Pour $t = t_{1/2}$, la concentration est égale à la moitié de sa valeur initiale.

Pour lire la valeur de $t_{1/2}$, il faut chercher la valeur de l'abscisse du point d'ordonnée $C = \frac{C_0}{2} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

Q14. À l'aide du document 3, on remarque que le temps de demi-réaction est plus court à 35°C, qu'à 30°C et qu'à 20°C.

La hausse de température réduit donc le temps de demi-réaction. La température est un facteur cinétique qui réduit la durée de la transformation.

Q15. En conservant au frais, on baisse la température et on ralentit la réaction de dégradation des ions $\text{ClO}^-(\text{aq})$.

On augmente la durée de conservation de la solution d'eau de Javel.

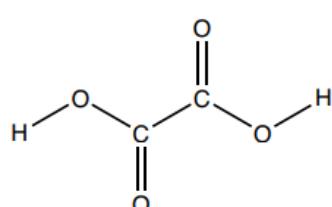
Q16. 18 mois = 18×30 jours = 540 jours.

Dans ces conditions de température, la courbe 20°C du document 3 montre qu'après une telle durée la concentration en ions hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$ est proche de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ donc environ 8 fois moins concentrée qu'une bouteille neuve.

Si il y a moins de ClO^- , alors il y aura moins de HClO dans le mélange Javel-acide et donc il se formera moins de gaz toxique Cl_2 .

Exercice 2 — Traitement contre le varroa

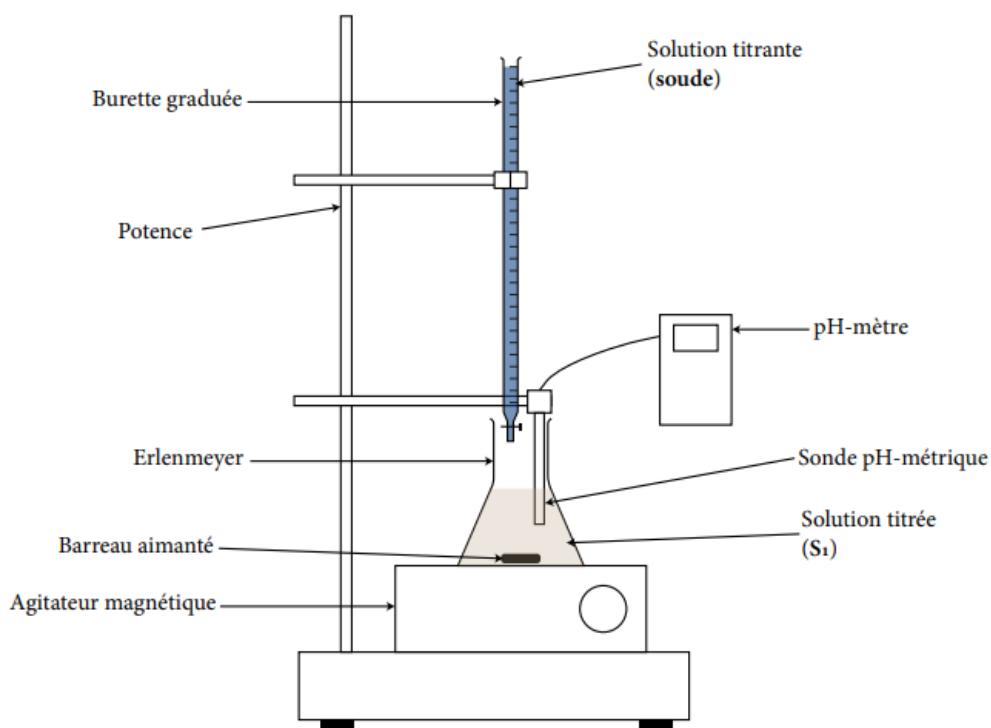
Q1. On sait que l'acide oxalique a pour formule brute $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ et comporte deux fonctions acide carboxylique. La seule structure possible est la suivante :



Q2. Pour préparer avec la meilleure précision $V = 100,0 \text{ mL}$ de S_1 par dilution 10 fois de S , il faut suivre le mode opératoire suivant :

- Prélever $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution S avec une *pipette jaugée* (idéalement une seule de 10 mL , au pire deux fois avec la même pipette de 5 mL^3), permettant de mesurer précisément le volume prélevé ;
- Placer le volume prélevé dans une *fiole jaugée* (meilleure précision de la mesure) de 100 mL ;
- Y rajouter de l'eau distillée jusqu'environ la moitié de la contenance ;
- Boucher et agiter pour homogénéiser la solution ;
- Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (les yeux à hauteur de jauge, bas du ménisque sur la jauge) ;
- Boucher puis agiter une nouvelle fois pour obtenir une solution homogène.

Q3. On schématise le montage expérimental nécessaire au titrage pH-métrique :



Q4. On a le diagramme de prédominance des couples de l'acide oxalique :



3. Dans le meilleur des mondes, on pourrait également utiliser une pipette de précision bien étalonnée.

On remarque alors que dans la solution S_1 , à $\text{pH} = 1,5$, la forme présente en plus grande quantité est C_2HO_4^- .

Q5. Dans la solution S_1 , on vient de vérifier que la forme majoritaire est $C_2HO_4^-$, qui correspondra donc à la courbe n2. Cependant, le pH initial étant proche de pK_{a_1} , la solution contiendra également en moindre mesure le diacide $C_2H_2O_4$, qu'il est possible d'associer à la courbe n1.

Finalement, à la fin du titrage, *i.e.* à pH bien supérieur à pK_{a_2} , la seule forme présente sera la plus basique des trois, à savoir $C_2O_4^{2-}$ qui sera donc très logiquement associée à la courbe n3.

Q6. On souhaite retrouver la valeur de pK_{a_2} à partir des courbes expérimentale et numérique. Pour cela, il faut se souvenir qu'à l'équivalence, on observe une égalité des quantités de matière de base et d'acide d'un couple.

Il faut alors, à partir de la figure 2, déterminer le volume tel que $n_{C_2HO_4^-} = n_{C_2O_4^{2-}}$, et lire sur la figure 1 le pH de la solution à cet instant, qui sera égal à pK_{a_2} .

En l'occurrence, en appliquant cette méthode, on trouve $pK_{a_2} = 4,5$, ce qui est proche de la valeur tabulée.

Q7. On cherche la concentration massique en acide oxalique de la solution S . Pour cela, on va exploiter le titrage mené au laboratoire. Pour simplifier l'écriture, on note X_1 (resp. X_S) la grandeur X dans la solution S_1 (resp. S).

À l'équivalence, on a :

$$\frac{n_1}{1} = \frac{n_{OH^-}}{2}$$

Ou, en masse et volume :

$$\frac{C_{m,1}V_1}{M} = \frac{cV_E}{2} \implies C_{m,1} = \frac{cV_EM}{2V_1}$$

Et comme la solution S_1 est préparée en diluant 10 fois la solution S , il vient finalement :

$$C_{m,S} = \frac{5cV_EM}{V_1}$$

D'où,

$$C_{m,S} = \frac{5 \times 1,0 \times 10^{-1} \times 10,8 \times 126}{20,0} = 34 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur, si on en croit le tableau qui nous est donné, est tout à fait correcte pour traiter efficacement les abeilles tout en s'assurant une bonne tolérance de la part de ces dernières.