

## Exercice N°1 : Chimie et spéléologie (D'après Bac 2004)

Dans le cadre d'un projet pluridisciplinaire sur le thème de la spéléologie, des élèves de terminale doivent faire l'exploration d'une grotte où ils risquent de rencontrer des nappes de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ . A teneur élevée, ce gaz peut entraîner des évanouissements et même la mort. Le dioxyde de carbone est formé par action des eaux de ruissellement acides sur le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  présent dans les roches calcaires. Le professeur de chimie leur propose d'étudier cette réaction.

## Données :

- température du laboratoire au moment de l'expérience :  $25^\circ\text{C}$  soit  $T = 298 \text{ K}$
- pression atmosphérique :  $P_{\text{atm}} = 1,020 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
- loi des gaz parfaits :  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$
- constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ SI}$
- masses molaires atomiques, en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{O}) = 16$  ;  $M(\text{Ca}) = 40$
- densité d'un gaz par rapport à l'air :  $d = \frac{M}{29}$ , où  $M$  est la masse molaire du gaz.

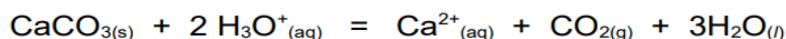
Dans un ballon, on réalise la réaction entre le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_{3(s)}$  et l'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ ). Le dioxyde de carbone formé est recueilli par déplacement d'eau, dans une éprouvette graduée.

Un élève verse dans le ballon, un volume  $V_s = 100 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . A la date  $t = 0 \text{ s}$ , il introduit rapidement dans le ballon  $2,0 \text{ g}$  de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_{3(s)}$  tandis qu'un camarade déclenche un chronomètre. Les élèves relèvent les valeurs du volume  $V_{\text{CO}_2}$  de dioxyde de carbone dégagé en fonction du temps. Elles sont reportées dans le tableau ci-dessous. La pression du gaz est égale à la pression atmosphérique.

t (s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
$V_{\text{CO}_2}$ (mL)	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100	103

t (s)	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440
$V_{\text{CO}_2}$ (mL)	106	109	111	113	115	117	118	119	120	120	121

La réaction chimique étudiée peut être modélisée par l'équation :



- 1°) Calculer la densité par rapport à l'air du dioxyde de carbone  $\text{CO}_{2(g)}$ . Dans quelles parties de la grotte ce gaz est-il susceptible de s'accumuler ?
- 2°) Déterminer les quantités de matière initiale de chacun des réactifs.
- 3°) Quel est le réactif limitant ? En déduire la valeur  $x_{\text{max}}$  de l'avancement maximum.
- 4°) a) Exprimer l'avancement  $x$  de la réaction à une date  $t$  en fonction de  $V_{\text{CO}_2}$ ,  $T$ ,  $P_{\text{atm}}$  et  $R$ .

Calculer sa valeur numérique à la date  $t = 20 \text{ s}$ .

b) Calculer le volume maximum de gaz susceptible d'être recueilli dans les conditions de l'expérience. La transformation est-elle totale ?

5°) La réaction précédente peut être suivie en mesurant la conductivité  $\sigma$  de la solution en fonction du temps.

a) Faire l'inventaire des ions présents dans la solution. Quel est l'ion spectateur dont la concentration ne varie pas ?

b) On observe expérimentalement une diminution de la conductivité. Justifier sans calcul ce résultat connaissant les valeurs des conductivités molaires des ions à  $25^\circ\text{C}$  :

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{Ca}^{2+}) = 12,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{Cl}^-) = 7,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- c) Calculer la conductivité  $\sigma$  de la solution à l'instant de date  $t = 0$  s.  
 d) Montrer que la conductivité est reliée à l'avancement  $x$  par la relation :  $\sigma = 4,25 - 580.x$   
 e) Calculer la conductivité de la solution pour la valeur maximale de l'avancement.

**Exercice N°2** : Dosage de l'acide ascorbique dans un comprimé de vitamine C (D'après Bac 2014)

### I\_ Titrage de l'acide ascorbique par suivi pH-métrique.

On souhaite vérifier l'indication figurant sur une boîte de comprimés de vitamine C (ou acide ascorbique) vendue en pharmacie : le fabricant annonce que la masse d'acide ascorbique est de 500 mg par comprimé.

Un comprimé de vitamine C est écrasé dans un mortier. La poudre est ensuite dissoute dans une fiole jaugée de 200,0 mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge en homogénéisant le mélange. On obtient la solution S de concentration  $c_A$  en vitamine C.

On prélève  $V_A = 10,0$  mL de cette solution que l'on titre avec une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ ) de concentration molaire  $c_B = 1,00 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

On suit le titrage par pH-métrie. Le graphique représentant l'évolution du pH en fonction du volume V de solution d'hydroxyde de sodium versé est représenté en fin d'exercice.

L'acide ascorbique sera noté AH dans la suite de l'exercice.

- 1°) Quelle(s) précaution(s) prendre pour manipuler la solution de soude ?
- 2°) Réaliser un schéma annoté du montage expérimental nécessaire à la mise en œuvre du titrage.
- 3°) Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
- 4°) À partir du protocole mis en œuvre et des résultats obtenus, déterminer la masse d'acide ascorbique contenue dans le comprimé.
- 5°) Préciser les sources d'erreurs possibles. Calculer l'écart relatif entre la masse théorique et la masse expérimentale. Commenter la valeur obtenue.

### II\_ Autres méthodes de titrage.

Le titrage de l'acide ascorbique peut également se faire par d'autres techniques. Nous allons dans cette partie étudier succinctement deux : l'utilisation d'un indicateur coloré et le suivi conductimétrique.

1°) Utilisation d'un indicateur coloré.

Parmi les indicateurs colorés proposés, lequel utiliseriez-vous pour le titrage de l'acide ascorbique par la solution d'hydroxyde de sodium effectué dans la partie I ?

Justifier la réponse et préciser comment l'équivalence est repérée.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 – 5,4	Bleu
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	Rouge
Phénolphthaléine	Incolore	8,2 – 10,0	Rose
Rouge d'alizarine	Violet	10,0 – 12,0	Jaune
Carmin d'indigo	Bleu	11,6 – 14,0	Jaune

2°) Titrage conductimétrique.

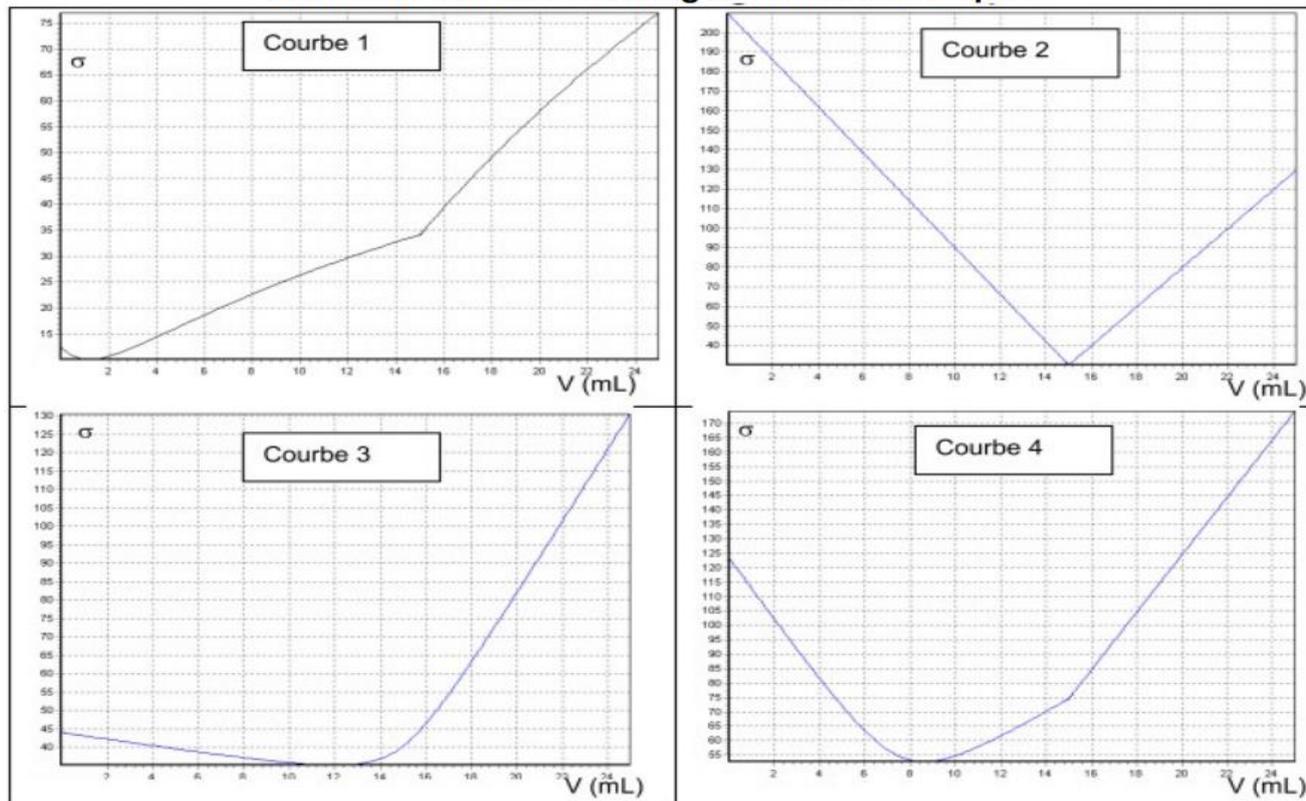
On envisage d'effectuer le titrage conductimétrique d'une solution S' d'acide ascorbique dont la concentration molaire est de l'ordre de  $6 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c'_B = 1,00 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. On dispose de pipettes jaugées de 10,0 mL, 20,0 mL et 25,0 mL ainsi que de fioles jaugées de 50,0 mL, 100 mL, 200,0 mL et 250,0 mL.

- a) Expliquer pourquoi il n'est pas pertinent de titrer la solution d'acide ascorbique S' par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $c'_B$ .
- b) À partir des réactifs proposés, établir un protocole expérimental permettant d'effectuer le titrage conductimétrique en précisant :

- \_ les éventuelles adaptations effectués au niveau des concentrations ;
- \_ le volume de solution d'acide ascorbique prélevé.

c) Plusieurs allures de courbes modélisant ce titrage sont proposées ci-dessous. En argumentant, identifier la courbe qui peut correspondre au titrage conductimétrique de l'acide ascorbique par la solution d'hydroxyde de sodium.

## Allures de courbes de titrages conductimétriques.



### Données :

Formule brute de la vitamine C ou acide ascorbique :  $C_6H_8O_6$

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

Conductivités molaires ioniques à 25 °C :

$\lambda(HO^-) = 19,8 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda(Na^+) = 5,01 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda(\text{ion ascorbate } A^-) = 2,5 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

### Sécurité :

Hydroxyde de sodium :

