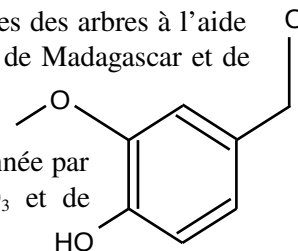


EXERCICES: CH CONTRÔLE QUALITÉ

Exercice 1: VANILLE ET VANILLINE Niveau 3+

La gousse de vanille est le fruit d'une orchidée grimpante ; cette plante s'attache aux branches des arbres à l'aide de racines aériennes et peut atteindre 100 m de long. Les gousses de vanille de la Réunion, de Madagascar et de Tahiti sont réputées.

La vanille naturelle développe un parfum complexe formé de plusieurs centaines de composés aromatiques différents. La note dominante de l'arôme de la vanille naturelle est donnée par la molécule de vanilline ou 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde, de formule brute $C_8H_8O_3$ et de formule topologique ci-jointe.



Données :

- Données physico-chimiques

Espèce chimique	Vanilline (HVan)	Alcool vanillique (AVan)
Formule brute	$C_8H_8O_3$	$C_8H_{10}O_3$
Masse molaire moléculaire	152,0 g.mol ⁻¹	154,0 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Peu soluble sous sa forme acide. Soluble sous sa forme basique.	Peu soluble sous sa forme acide. Soluble sous sa forme basique.

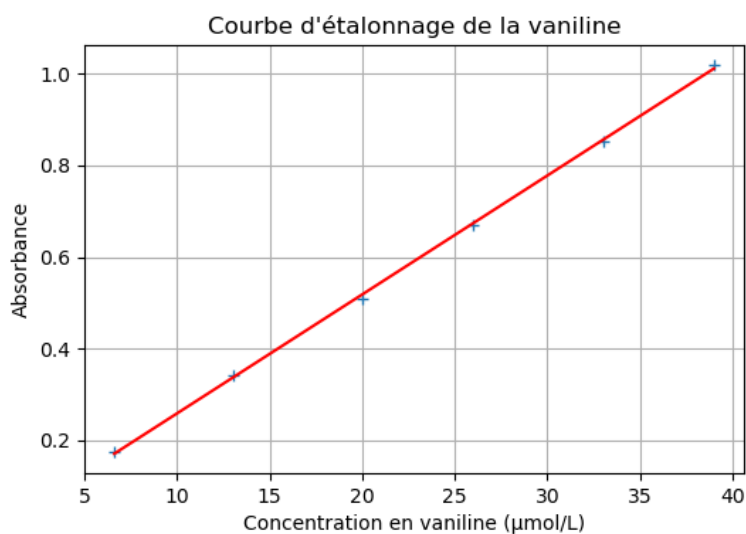
Dosage spectrophotométrique de la vanilline dans un sachet de sucre vanillé

Sur l'étiquette du sachet de sucre vanillé, il est précisé l'information suivante :

« 4% en masse de gousse de vanille ». On souhaite vérifier cette information.

Protocole de préparation de la gamme étalon

- Dans une fiole jaugée de 1,00 L, introduire 100 mg de vanilline pure.
- Dissoudre complètement la vanilline et compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. On obtient une solution mère notée F_0 .
- Dans une fiole jaugée de 100,0 mL, introduire 1,00 mL de F_0 et compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium. On note F_1 la solution fille obtenue.
- Préparer de même des solutions filles F_2 à F_6 en prélevant respectivement des volumes égaux à 2,0 ; 3,0 ; 4,0 ; 5,0 et 6,0 mL de F_0 .
- Mesurer l'absorbance A des six solutions pour une longueur d'onde de 348 nm. À cette longueur d'onde, seule la vanilline absorbe.



Protocole de préparation de l'échantillon de sucre vanillé

- Dans une fiole jaugée de 500 mL, introduire 1,0 g de sucre vanillé.
- Dissoudre complètement le sucre et compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium.
- Mesurer l'absorbance de la solution de sucre vanillé pour une longueur d'onde de 348 nm.

Résultats expérimentaux

Solutions filles	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6	sucre vanillé
Concentration (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$)		13	20	26	33	39	
Absorbance A	0,175	0,342	0,510	0,670	0,851	1,020	0,241

- Montrer que la concentration de la solution mère F_0 est de $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- En déduire la concentration de la solution fille F_1 .
- Montrer à l'aide des résultats expérimentaux que la masse de vanilline présente dans 1,00 g de sucre vanillé est d'environ 0,7 mg.

Toute démarche du candidat, même non aboutie, sera prise en compte.

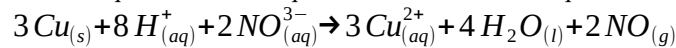
4. Sachant qu'un gramme de gousse de vanille peut contenir de 5 à 25 mg de vanilline, vérifier si la mention sur l'étiquette est acceptable.

Exercice 2: QUELLE TENEUR EN CUIVRE DANS UNE PIÈCE DE 5 CENTIMES D'EURO ? Niveau 4



La pièce de 5 centimes d'euro est composée d'un centre en acier (constitué essentiellement de fer et de carbone) entouré de cuivre. Elle a un diamètre de 21,25 mm, une épaisseur de 1,67 mm et une masse de 3,93 g.

On cherche par une méthode spectrophotométrique à déterminer la teneur en cuivre d'une telle pièce. Le cuivre, de masse molaire $63,5 \text{ g.mol}^{-1}$, est un métal qui peut être totalement oxydé en ions cuivre (II) par un oxydant puissant tel que l'acide nitrique selon la réaction d'équation :



Les ions cuivre (II) formés se retrouvent intégralement dissous en solution ; le monoxyde d'azote NO est un gaz peu soluble. En pratique, on dépose une pièce de 5 centimes dans un erlenmeyer de 100 mL, on place cet erlenmeyer sous la hotte et on met en fonctionnement la ventilation.

Équipé de gants et de lunettes de protection, on verse dans l'erlenmeyer 20 mL d'une solution d'acide nitrique d'une concentration environ égale à 7 mol.L^{-1} .

La pièce est alors assez vite oxydée et on obtient une solution notée S_1 .

On transfère intégralement cette solution S_1 dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète cette dernière avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution S_2 qui contient également des ions fer (III) provenant de la réaction entre l'acide nitrique et le fer contenu dans le centre d'acier de la pièce.

L'absorbance de la solution S_2 à 800 nm est mesurée, elle vaut 0,575.

1. Étalonnage.

1.1. Déterminer, en argumentant votre réponse, les couleurs attendues pour une solution d'ions cuivre(II) et pour une solution d'ions fer (III). Pour quelle raison choisit-on de travailler à une longueur d'onde de 800 nm ?

1.2. On fait subir à différents échantillons de métal cuivre pur le même traitement que celui décrit ci-dessus pour la pièce. On obtient alors des solutions d'ions cuivre (II) dont on mesure l'absorbance à 800 nm.

Montrer, en utilisant le document 2 et en complétant l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour ces solutions d'ions cuivre (II).

2. Détermination de la teneur en cuivre dans la pièce.

2.1. Déterminer la masse de cuivre contenue dans la pièce de 5 centimes d'euro.

2.2. En déduire la teneur (ou « pourcentage massique ») en cuivre dans la pièce.

3. Incertitude.

10 groupes d'élèves ont déterminé expérimentalement la masse de cuivre présente dans 10 pièces de 5 centimes de même masse. Leurs résultats sont les suivants :

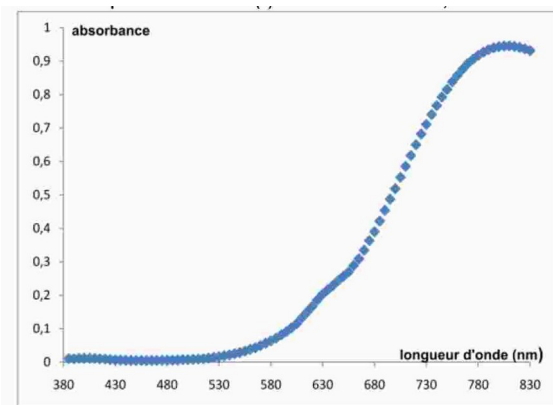
Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Masse de cuivre (mg)	260	270	265	263	264	265	262	261	269	267

3.1. Déterminer, grâce aux valeurs trouvées par les élèves, l'incertitude élargie (pour un niveau de confiance de 95 %) sur la mesure de la masse de cuivre dans une pièce.

3.2. En déduire l'intervalle dans lequel devrait se situer le résultat du mesurage de la masse de cuivre avec un niveau de confiance de 95 %.

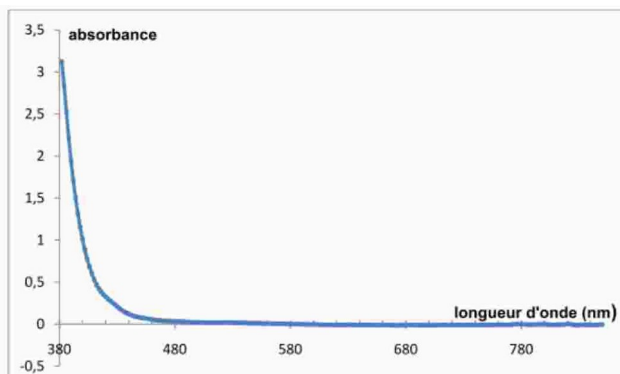
Document 1 : Spectres d'absorption des ions cuivre (II) et fer (III) dans l'eau.

On donne ci-dessous les spectres d'absorption d'une solution d'ions cuivre (II) et d'une solution d'ions fer (III), ainsi qu'un tableau reliant longueur d'onde d'absorption et couleur complémentaire. Le « blanc » a été fait avec de l'eau pure.



Solution aqueuse d'ions cuivre (II) Cu^{2+} de concentration $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Solution aqueuse d'ions fer (III) Fe^{3+} de concentration $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



couleur absorbée	violet	bleu	vert	jaune	orange	Rouge
longueur d'onde d'absorption (nm)	400-424	424-491	491-575	575-585	585-647	647-850
couleur complémentaire	jaune-vert	jaune	pourpre	bleu	vert-bleu	bleu-vert

Document 2 : Courbe d'étalonnage.

Tableau donnant l'absorbance A à 800 nm de solutions aqueuses contenant des ions cuivre (II), obtenues à partir de divers échantillons de métal cuivre pur :

Masse de l'échantillon de cuivre (mg)	0	25,1	50,6	103,8	206,2	300,6
Concentration (mol.L^{-1})	0	$3,95 \times 10^{-3}$	$7,97 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-2}$	$3,25 \times 10^{-2}$	$4,74 \times 10^{-2}$
Absorbance	0	0,055	0,121	0,231	0,452	0,649

Document 3 : Incertitude sur un mesurage.

On rappelle les différentes formules intervenant dans la détermination de l'incertitude sur le résultat du mesurage d'un ensemble de n valeurs $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$:

$$\text{Écart-type : } \sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\text{Incertitude-type sur la moyenne : } u(\bar{x}) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

$$\text{Incertitude élargie sur la moyenne : } U(\bar{x}) = k \cdot u(\bar{x}),$$

avec : $k = 1$ pour un niveau de confiance de 68 % ;
 $k = 2$ pour un niveau de confiance de 95 % ;
 $k = 3$ pour un niveau de confiance de 98 % ;

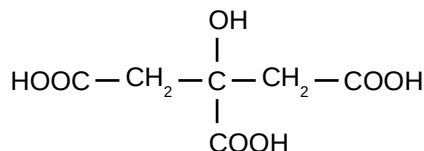
Exercice 3: À PROPOS DE L'ACIDE CITRIQUE (40 minutes)

L'acide citrique est un acide organique présent en particulier dans les agrumes. Produit à près de deux millions de tonnes par an dans le monde, ses usages sont multiples, notamment dans l'agro-alimentaire et dans l'industrie des cosmétiques, mais aussi dans les produits ménagers.

Les deux parties de l'exercice sont indépendantes.

Partie 1 . La molécule d'acide citrique

l'acide citrique a pour formule semi-développée :
et pour masse molaire : $M = 192 \text{ g. mol}^{-1}$.



1.1 Reproduire la formule semi-développée de l'acide citrique.

Entourer le groupe caractéristique de la fonction alcool.

1.2 L'acide citrique possède des propriétés acido-basiques en solution aqueuse.

Identifier les groupes caractéristiques responsables de son acidité et justifier le fait que l'acide citrique soit un triacide.

Partie 2 . L'acide citrique, un détartrant et son titrage

On lit sur l'étiquette d'un sachet de détartrant à destination des cafetières ou des bouilloires :

Détartrant poudre : élimine le calcaire déposé dans les tuyaux de la machine.

Formule : 100 % acide citrique, non corrosif pour les parties métalliques.

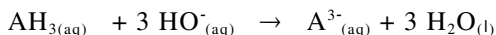
Contenance : 40,0 g.

Afin de vérifier l'indication de l'étiquette du détartrant, on dissout le contenu d'un sachet dans un volume d'eau distillée égal à 2,00 L. La solution ainsi obtenue est notée S.

On réalise alors le titrage pH-métrique d'une prise d'essai de 10,0 mL de la solution S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$), de concentration molaire égale à $(1,00 \pm 0,02) \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'acide citrique étant un triacide, il est noté AH_3 .

L'équation de la réaction, support du titrage, est la suivante :



2.1 À partir de l'exploitation des courbes données ci-jointe, déterminer la concentration molaire d'acide citrique de la solution titrée.

2.2 Calculer le pourcentage en masse, noté p , d'acide citrique dans le sachet de détartrant.

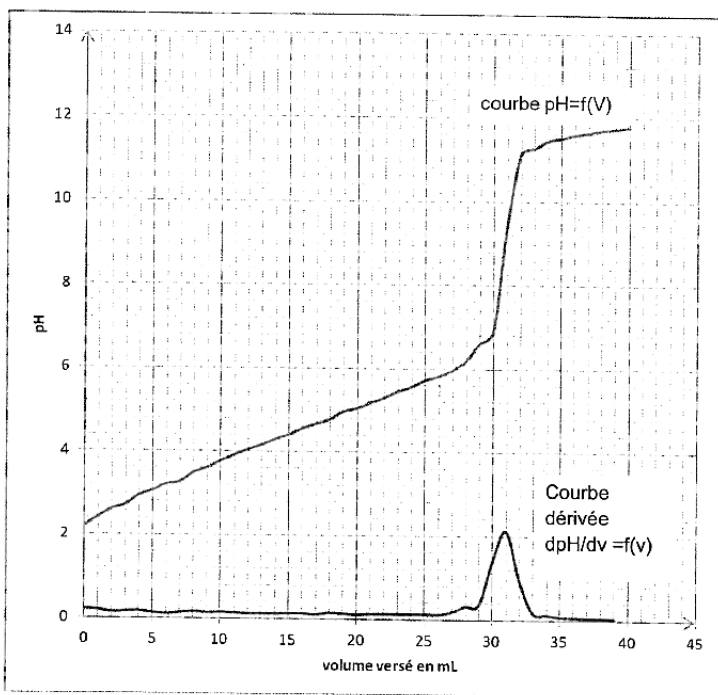
2.3 L'incertitude Δp sur le pourcentage en masse p est donnée par la relation

$$\frac{\Delta p}{p} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_B}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_A}{V_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}$$

La précision relative de la verrerie étant de 0,5 % et celle sur le volume équivalent estimée à 1 %.

Déterminer l'incertitude relative sur le pourcentage en masse p .

Le résultat obtenu pour le pourcentage en masse p est-il en cohérence avec l'étiquette ?



Titrage pH-métrique de la solution de détartrant

Exercice 4: ÉTUDE D'UNE LOTION CAPILLAIRE

L'objectif de cet exercice est l'étude de la composition d'une lotion capillaire.. Cette lotion capillaire est un mélange hétérogène de deux phases liquides non-miscibles contenant des substances actives permettant de prévenir l'apparition des pellicules et de limiter la chute des cheveux

La photographie ci-contre d'un flacon de 300 mL de cette lotion capillaire met en évidence ces deux phases. Le fabricant indique que la phase huileuse représente 7 % en volume alors que la phase hydroalcoolique représente 93 % en volume.

Voici un extrait de ce que l'on peut lire sur l'étiquette de ce flacon.

Ingrédients : Eau, pétrole léger désodorisé et coloré par de la chlorophylle, alcool dénaturé, camphre, huiles essentielles (bergamote, citron, orange), A chlorure de sodium (0,1 % en masse).

Partie 1 . Titrage des ions chlorure présents dans la phase hydroalcoolique

On désire maintenant vérifier expérimentalement la valeur du pourcentage massique du chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) dissous dans la phase hydroalcoolique de la lotion capillaire pour la comparer à la valeur indiquée sur son étiquette. Pour cela, on réalise un titrage des ions chlorure par une solution titrante de nitrate d'argent de formule chimique ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) et de concentration molaire $C = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce titrage est suivi par conductimétrie.

Protocole expérimental du titrage conductimétrique

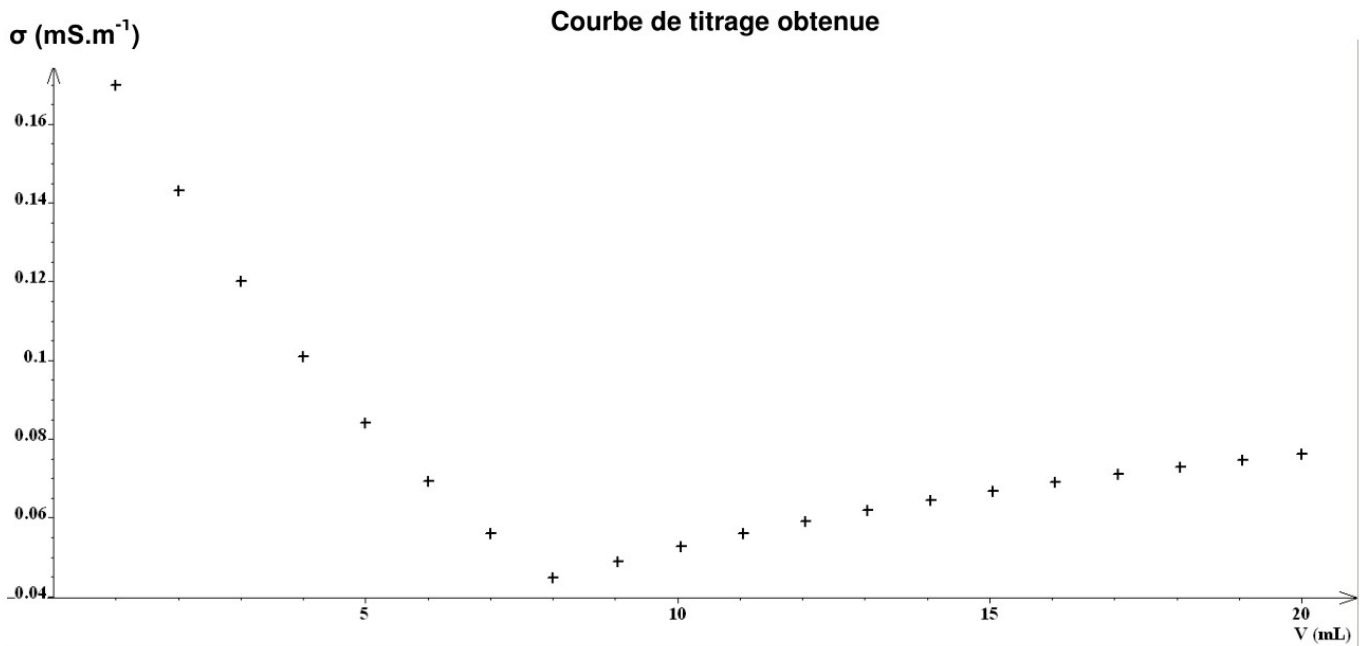


Flacon de la lotion capillaire

- Prélever un volume d'essai $V_{\text{ESSAI}} = 10,0 \text{ mL}$ de la phase hydroalcoolique de la lotion capillaire.
- Introduire la prise d'essai dans un bécher de 250 mL et ajouter environ 200 mL d'eau distillée.
- Remplir la burette graduée avec la solution titrante de nitrate d'argent.
- Installer le dispositif de suivi conductimétrique et d'agitation.
- Verser la solution de nitrate d'argent, millilitre par millilitre, dans le bécher et noter la valeur de la conductivité σ du mélange réactionnel après chaque ajout.
- Tracer le graphe $\sigma = f(V)$ montrant l'évolution de la conductivité σ du mélange réactionnel en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent versé.

Action des ions argent (I) sur les ions chlorure

Lorsqu'on met en présence des ions argent (I) Ag^+ et des ions chlorure Cl^- , il se produit une réaction de précipitation instantanée et totale conduisant à la formation de particules solides de chlorure d'argent. L'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique s'écrit : $\text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$.



Données :

- masses molaires atomiques : $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$
- masse volumique de la phase hydroalcoolique de la lotion capillaire $\rho = 975 \text{ g.L}^{-1}$;
- La conductivité σ d'une solution est égale à la somme des conductivités des ions en solution : $\sigma = \sum \sigma_i$
- la conductivité σ , d'un ion Xi est proportionnelle à sa concentration molaire : $\sigma = \lambda_i [\text{Xi}]$
- conductivités molaires ioniques à 25 °C :

Ion	Na^+	Cl^-	Ag^+	NO_3^-
λ (en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)	5,01	7,63	6,19	7,14

1.1. Avec quelle verrerie a-t-on prélevé le volume d'essai $V_{\text{ESSAI}} = 10,0 \text{ mL}$?

1.2. Donner deux arguments pour justifier l'ajout d'environ 200 mL d'eau distillée à la prise d'essai.

1.3. Interpréter qualitativement le changement de pente observé sur le graphe $\sigma = f(V)$.

1.4. Rappeler la définition de l'équivalence d'un titrage.

1.5. L'étiquette d'un flacon de lotion capillaire indique un pourcentage massique en chlorure de sodium voisin de 0,1 % dans la phase hydroalcoolique. Cette information est-elle exacte ?

Cette dernière question nécessite des prises d'initiative de la part du candidat. Toute démarche engagée, même non aboutie sera valorisée.

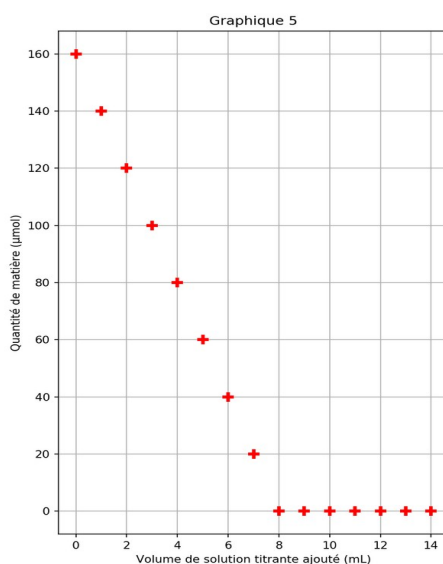
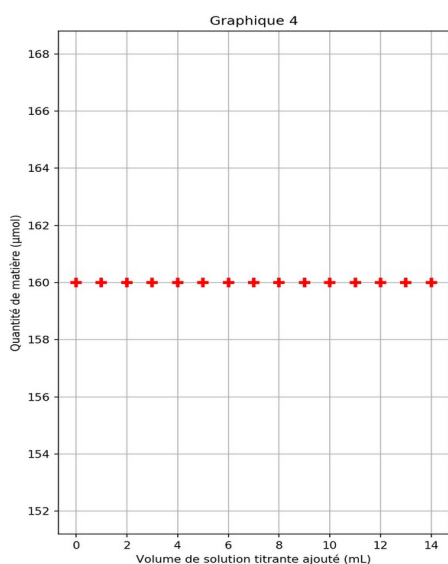
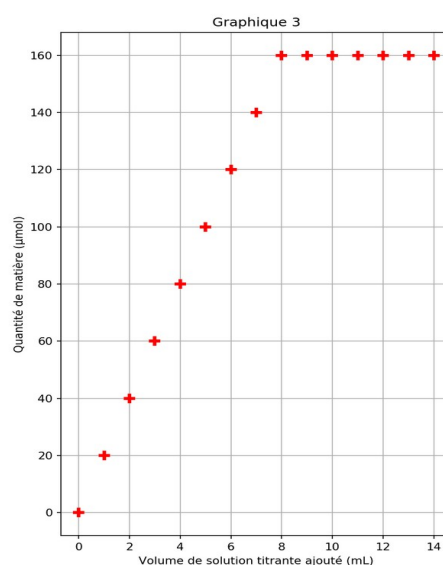
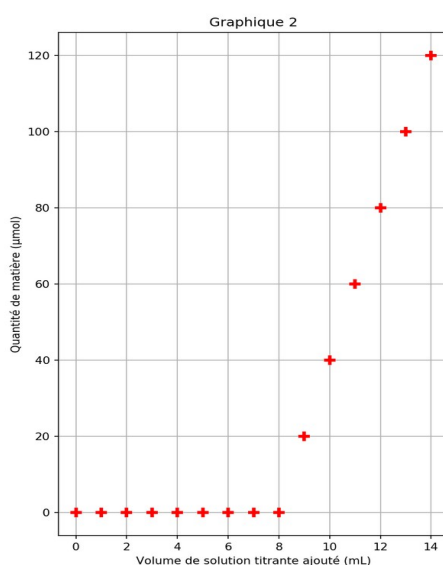
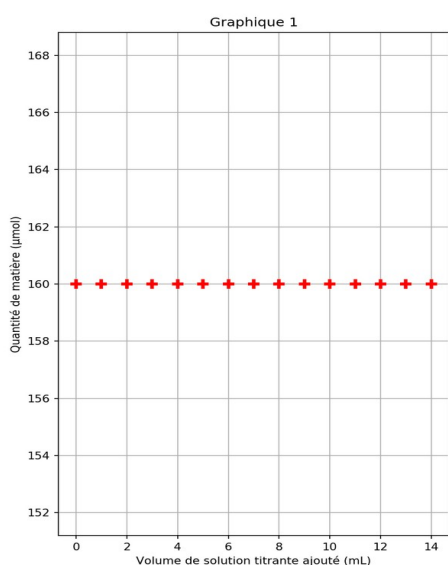
Partie 2 . Traitement en python

Le programme python suivant prédit l'évolution des quantités de matière des différentes espèces chimiques présentes (l'ion sodium Na^+ , l'ion chlorure Cl^- , l'ion argent Ag^+ , l'ion nitrate NO_3^- et le chlorure d'argent AgCl) dans le bécher tout au long du titrage.

Doc 1. Evolution des quantités de matière au cours du titrage

```
1. import matplotlib.pyplot as plt
2.
3. # Paramètres du titrage
4. cAg=20 #mmol/L
5. vCl=10 #mL
6. cCl=16 #mmol/
7. vAg=Ve=8 #mL
8.
9. # Listes vides
10. nCl, nAg, nAgCl, nNa, nNO3=[ [], [], [], [], [] ]
11.
12. # Tableau de données obtenu par remplissage des
    listes vides
13. V=list(range(0,15,1))
14.
15. for Vajoute in V:
16.     if Vajoute<Ve:
17.         # lignes à ajouter
18.         nAg.append(0)
19.         nAgCl.append(cAg*Vajoute)
20.         nNO3.append(vAg*cAg)
21.         nNa.append(cCl*vCl)
22.     else:
23.         nCl.append(0)
24.         nAg.append(cAg*Vajoute-cAg*Ve)
25.         nAgCl.append(cAg*Ve)
26.         nNO3.append(vAg*cAg)
27.         nNa.append(cCl*vCl)
```

Doc 2. Courbes obtenues par le programme



2.1 Retrouver la valeur du volume équivalent. (justifier par le numéro de ligne)

2.2 Le graphique 1 correspond à l'évolution des ions sodium Na^+ , justifier son allure.

2.3 Attribuer à chaque graphique l'espèce chimique correspondante.

2.4 En vous aidant du programme, compléter la ligne permettant de calculer la quantité de matière de chlore restant.

Exercice 5: TITRAGE D'UN COMPRIMÉ D'IBUPROFÈNE (30 minutes)

Afin de réaliser le titrage de l'ibuprofène contenu dans un comprimé d'« ibuprofène 400 mg » :

- on réduit en poudre le comprimé dans un mortier à l'aide d'un pilon ;
- on sépare la molécule active des excipients par dissolution dans l'éthanol que l'on évapore ensuite (les excipients sont insolubles dans l'éthanol) ;
- on introduit la poudre obtenue dans un bécher et on ajoute environ 40 mL d'eau distillée ;
- le titrage est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$) de concentration molaire apportée $c_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie (les courbes obtenues sont tracées dans le document 3 ci-après).

1. Réaliser un schéma du montage permettant d'effectuer le titrage.

2. Définir l'équivalence d'un titrage.

3. On rentre dans un tableur-grapheur les différentes valeurs du pH mesurées en fonction du volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. On utilise les fonctionnalités du tableur-grapheur pour dériver le pH par rapport à V_b , la

grandeur obtenue est notée $\frac{dpH}{dV_b}$. Les courbes tracées suite au titrage pH-métrique sont $pH = f(V_b)$ et $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$

(document 3).

3.1. Parmi les courbes 1 et 2, quelle est celle qui représente $pH = f(V_b)$ et celle qui représente $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$? Justifier.

3.2. Déterminer la valeur du volume équivalent V_E par une méthode de votre choix.

On note, à présent, l'ibuprofène R-COOH.

4. À quel couple acide/base appartient l'ion hydroxyde HO^- ?

5. Écrire l'équation de la réaction support de titrage.

6. Quelles caractéristiques doit posséder une réaction chimique pour être utilisée lors d'un titrage ?

7. Le pK_A du couple auquel appartient l'ibuprofène est, à 25 °C, $pK_A = 4,5$.

Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces du couple R-COOH/R-COO⁻.

En utilisant le document 3, déterminer quelle espèce prédomine en début de titrage.

8. La solution d'hydroxyde de sodium (de concentration c_b) est initialement placée dans la burette. Calculer le pH de cette solution aqueuse dans l'hypothèse d'une solution diluée.

Quelles précautions d'utilisation convient-il de prendre ? Justifier.

9. À l'aide des questions 2. et 5, déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde $n_E(\text{HO}^-)$ versée à l'équivalence et en déduire la quantité de matière $n_i(\text{ibu})$ d'ibuprofène titré.

10. Déduire des résultats précédents la masse m d'ibuprofène titré et comparer cette dernière à la valeur attendue.

11. On souhaite évaluer l'incertitude $U(m)$ sur la masse m liée aux différentes sources d'erreurs avec un niveau de confiance de 95 %. Dans ces conditions :

- l'incertitude sur la mesure du volume versé par cette burette est $U_{vol} = 0,16 \text{ mL}$;
- l'incertitude sur la concentration en hydroxyde de sodium est $U_{Cb} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'incertitude $U(m)$ sur la masse est alors telle que :

$$\frac{U(m)}{m} = \sqrt{\left(\frac{U_{vol}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U_{Cb}}{C_b}\right)^2}$$

Présenter le résultat de la valeur de la masse m sous la forme $m = m \pm U(m)$.

12. Parmi les indicateurs colorés acido-basiques proposés dans le tableau ci-après, quel est celui qui est le mieux adapté au titrage précédent ? Justifier.

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10	rose
Jaune d'alizarine	jaune	10,1 – 12,0	rouge-orangé

Données : Masse molaire de l'ibuprofène : $M(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2) = 206 \text{ g.mol}^{-1}$. Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25 °C.

