

échauffem ENT

• Établir les équations bilans des réactions :

- a. du cuivre Cu(s) avec le dibrome Br<sub>2</sub>(aq).
- b. de l'acide iodhydrique (H<sup>+</sup>(aq) ; I<sup>-</sup>(aq)) avec le chlorure ferrique (Fe<sup>3+</sup>(aq) ; 3 Cl<sup>-</sup>(aq)).
- c. du thiosulfate de sodium (2 Na<sup>+</sup>(aq) ; S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq)) avec le diiode I<sub>2</sub>(s).
- d. de l'acide nitrique (H<sup>+</sup>(aq) ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)) avec le fer Fe(s).

- e. du nitrate d'argent (Ag<sup>+</sup>(aq) ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)) avec le cuivre Cu(s).
- f. du permanganate de potassium (K<sup>+</sup>(aq) ; MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>(aq)) avec le chlorure de fer (II) (Fe<sup>2+</sup>(aq) ; Cl<sup>-</sup>(aq)).

Données

- Cu<sup>2+</sup>(aq)/Cu(s) ;
- Fe<sup>3+</sup>(aq)/Fe<sup>2+</sup>(aq) ;
- Br<sub>2</sub>(g)/Br<sup>-</sup>(aq) ;
- I<sub>2</sub>(s)/I<sup>-</sup>(aq) ;
- MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>(aq)/Mn<sup>2+</sup>(aq) ;
- S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>(aq)/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq) ;
- H<sup>+</sup>(aq)/H<sub>2</sub>(g) ;
- Ag<sup>+</sup>(aq)/Ag(s) ;
- Fe<sup>2+</sup>(aq)/Fe(s).

EXERCICE N°1 : LA TYROSINE

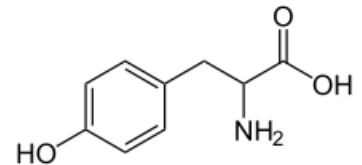
Les protéines, assemblage tridimensionnel d'acides aminés, sont omniprésentes dans notre organisme. Elles assurent une multitude de fonctions biologiques. La synthèse de ces macromolécules est réalisée « in vivo » (dans l'organisme) mais aussi « in vitro » (au laboratoire). Dans le corps humain, vingt acides aminés différents participent à l'élaboration des protéines. Parmi eux, on trouve la tyrosine.

La tyrosine est présente dans de nombreux aliments (amande, avocat, banane, graine de citrouille, fève de Lima, etc.).

Elle peut être consommée en compléments alimentaires sous forme de gélules (photo ci-contre) pour lutter contre le stress et l'anxiété.

La formule topologique de la tyrosine, de masse molaire 181,0 g.mol<sup>-1</sup>, est donnée ci-contre :

L'étiquette mentionne des gélules de L-tyrosine contenant 500 mg de principe actif. On désire vérifier cette information par un dosage spectrophotométrique.



Protocole expérimental suivi :

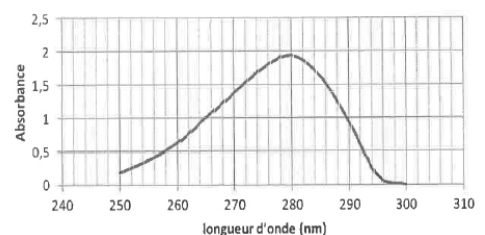
- Dissoudre totalement une gélule de L-tyrosine dans un volume de 2,00 L d'eau. La solution obtenue est notée S.
- Préparer une solution aqueuse de L-tyrosine de concentration c<sub>0</sub> = 2,5×10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> à partir d'un flacon de produit pur du laboratoire. Cette solution est notée S<sub>0</sub>.
- À partir de la solution mère S<sub>0</sub>, préparer quatre solutions filles dont les concentrations sont fournies dans le tableau ci-après
- Mesurer l'absorbance de chaque solution
- Mesurer l'absorbance de la solution S.

Résultats

expérimentaux :

Solution fille	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S
c (mol.L <sup>-1</sup> )	5,0×10 <sup>-4</sup>	1,0×10 <sup>-3</sup>	1,5×10 <sup>-3</sup>	2,0×10 <sup>-3</sup>	
A	0,40	0,75	1,14	1,47	1,0

Donnée : spectre d'absorption UV visible d'une solution aqueuse de L-tyrosine à pH = 7. Aucune absorbance n'est observée dans un autre domaine de longueur d'onde.



1. Quels réglages faut-il effectuer sur le spectrophotomètre pour réaliser le contrôle qualité?

2. Déterminer le volume de solution mère à prélever pour préparer 100,0 mL de solution S<sub>1</sub>. Nommer la verrerie utilisée pour préparer cette solution.

3. La teneur en L-tyrosine de la gélule est-elle conforme à l'indication de l'étiquette du médicament ?

*Tout élément de la démarche sera valorisé même si celle-ci n'aboutit pas.*

## EXERCICE N°2 : L'ACIDE FUMARIQUE

L'acide fumarique est un composé synthétisé normalement par la peau lorsque celle-ci est exposée au Soleil. Lorsque ce processus est déficient, l'être humain développe une maladie de la peau : le psoriasis. Le psoriasis touche près de 5 % de la population, il n'existe malheureusement aucun traitement pharmaceutique réellement efficace.

Cependant, l'acide fumarique et certains de ses dérivés ont été utilisés avec un succès mesurable, en Europe du Nord et aux États-Unis, depuis plus de 30 ans, pour calmer les démangeaisons, la desquamation et l'inconfort caractéristiques du psoriasis. Des gélules contenant de l'acide fumarique peuvent être ingérées quotidiennement.

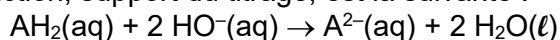
Acide fumarique (symbolisé par AH <sub>2</sub> )	
Nom officiel	Acide(E)-but-2-ène-1,4-dioïque
Aspect	Solide blanc
Utilisations	Traitement du psoriasis Additif alimentaire en tant qu'acidifiant
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	116

### 2. Contrôle qualité d'un traitement nutritionnel à base d'acide fumarique

On se propose de vérifier l'indication portée sur l'étiquette d'un traitement du psoriasis, à l'aide d'un titrage acido-basique, selon le protocole suivant :

- À l'aide d'un mortier, réduire en poudre le contenu d'une gélule.
- Dissoudre la poudre obtenue dans de l'eau distillée de manière à obtenir un volume  $V = 100,0$  mL de solution.
- Effectuer une prise d'essai de volume  $V_A = 10,0$  mL de la solution.
- Titrer par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire  $C_B = 1,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>.
- Suivre l'évolution du pH en fonction du volume versé.

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



La courbe d'évolution du pH en fonction du volume de solution versé est donnée en fin d'énoncé

**2.1.** Avec quelle verrerie doit-on effectuer le prélèvement de la solution titrée ?

**2.2.** Schématiser et légender le dispositif expérimental réalisé.

**2.3.** Déterminer, en explicitant votre démarche, la valeur expérimentale  $m_{\text{exp}}$  de la masse d'acide fumarique contenu dans une gélule.

L'incertitude relative  $\left( \frac{U(m_{\text{exp}})}{m_{\text{exp}}} \right)$  dans les conditions de l'expérience, est donnée par la relation :

$$\left( \frac{U(m_{\text{exp}})}{m_{\text{exp}}} \right)^2 = \left( \frac{U(V_A)}{V_A} \right)^2 + \left( \frac{U(V_E)}{V_E} \right)^2 + \left( \frac{U(C_B)}{C_B} \right)^2$$

Incertitude sur un volume mesuré à la burette graduée :  $\pm 0,1$  mL

Incertitude sur un volume mesuré à la pipette jaugée :  $\pm 0,1$  mL

Incertitude sur un volume mesuré à la pipette graduée :  $\pm 0,2$  mL

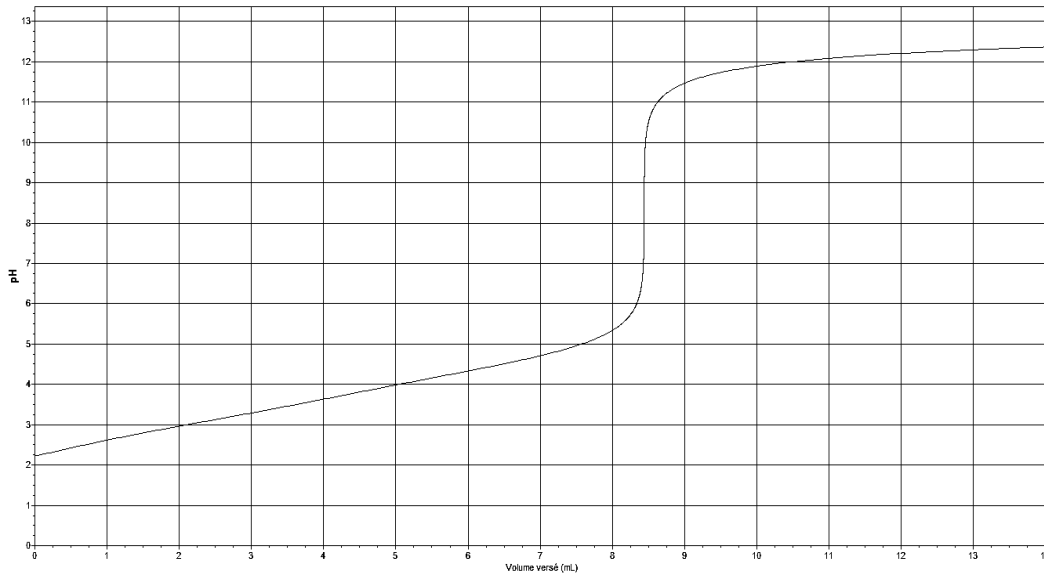
Incertitude sur la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium :  $\pm 0,3 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

**2.4.** Quelle source d'erreur apporte la plus grande contribution à l'incertitude associée au résultat expérimental ?

**2.5.** Donner un encadrement de la masse  $m_{\text{exp}}$ , d'acide fumarique contenu dans une gélule dans le cas d'un prélèvement à la pipette jaugée. Commenter.

**2.6.** Parmi les trois indicateurs colorés suivants, lequel est le plus approprié pour effectuer le titrage de l'acide fumarique ? Justifier la réponse.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Rouge de crésol	Jaune	7,2 - 8,8	Rouge
Jaune d'alizarine R	Jaune	10,1 - 12,1	Violet



### EXERCICE N°3 : SALINITÉ DE L'EAU D'UN DELTA

Les tilapias sont produits dans de nombreux pays comme la Chine et l'Égypte (3,7 millions de tonnes en 2014 source FAO fish stat). C'est un poisson d'eau douce qui supporte mal un taux de salinité supérieur à 5 g.L<sup>-1</sup>.



L'objectif de cet exercice est de savoir si l'augmentation de la salinité dans le delta d'un fleuve, due à l'élévation du niveau de la mer, permet encore l'élevage de ces poissons.

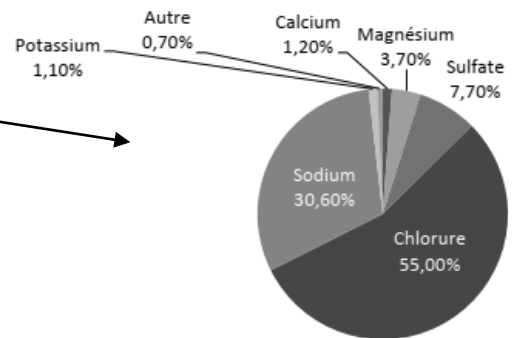
#### Données à 25°C :

➤ masse molaire atomique du chlore  $M = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

➤ conductivité molaire ionique de quelques ions :

Ions	Argent Ag <sup>+</sup>	Chlorure Cl <sup>-</sup>	Nitrate NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Sodium Na <sup>+</sup>
Conductivité molaire ionique $\lambda$ (S.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$6,1 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-3}$	$7,1 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$

➤ composition en ions de l'eau de mer :  
composition des ions présents dans l'eau de mer en pourcentage massique



➤ la salinité  $S$  de l'eau de mer est la masse des ions dissous dans un litre d'eau de mer ;

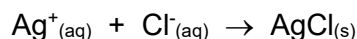
➤ les proportions relatives des principaux ions sont pratiquement constantes dans l'eau des mers et des océans. Par conséquent, le titrage de l'un d'eux donne la teneur des autres et permet ainsi de déterminer la salinité. D'après la loi de Dittmar, la salinité  $S$  est proportionnelle à la concentration massique en solution des ions chlorure  $C_m$  : elle est donnée par l'expression  $S = 1,80 \times C_m$

Pour déterminer la concentration molaire en ions chlorure de l'eau du delta, on réalise un titrage suivi par conductimétrie.

On dilue 10 fois l'eau de mer. La solution obtenue est notée  $S_0$ .

On dose un volume  $V_0 = 20,0 \text{ mL}$  de la solution  $S_0$  placé dans un erlenmeyer. On ajoute 180 mL d'eau distillée. On titre par une solution aqueuse de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ )<sub>aq</sub> de concentration molaire  $C = 8,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La réaction support de titrage est la suivante :



On suppose qu'aucun autre ion présent dans l'eau de mer ne réagit avec les ions  $\text{Ag}^+$ .

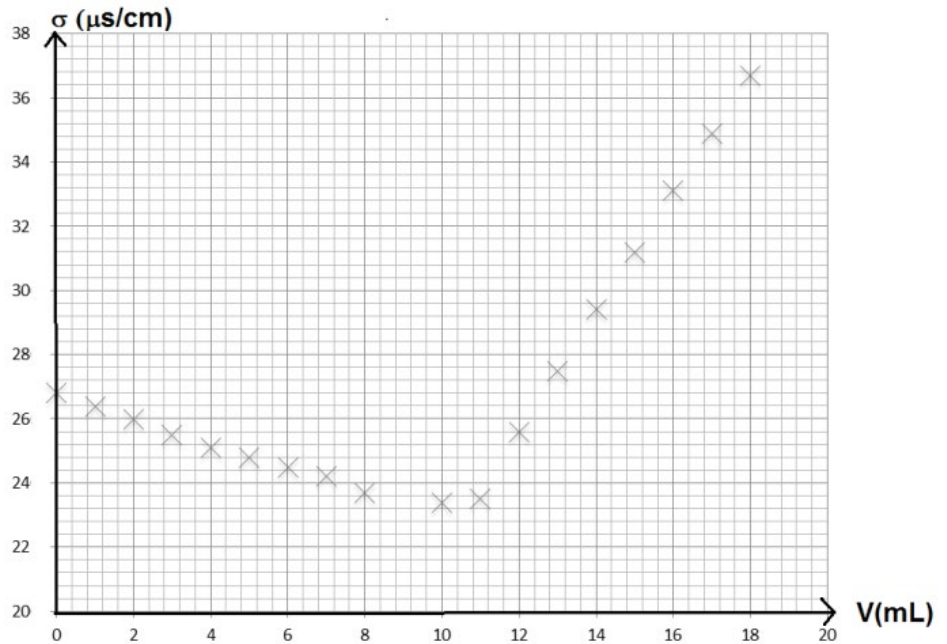
On obtient la courbe représentative de la conductivité  $\sigma$  en fonction du volume  $V$  de la solution aqueuse de nitrate d'argent versé représentée ci-après

1. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental permettant de réaliser le titrage.
2. Expliquer le fait que la conductivité de la solution  $S_0$  avant le titrage n'est pas nulle.

3. En explicitant votre démarche, indiquer qualitativement comment évoluent les quantités de matière en ions argent  $\text{Ag}^+$ , en ions nitrate  $\text{NO}_3^-$ , en ions chlorure  $\text{Cl}^-$  et en ions sodium  $\text{Na}^+$  dans l'erenmeyer, avant et après l'équivalence. En considérant la variation de volume dans l'erenmeyer négligeable au cours du titrage, expliquer l'allure de la courbe.

4. Citer deux caractéristiques nécessaires pour la réaction support de titrage.

5. Peut-on continuer l'élevage des tilipias dans les eaux de ce delta ? Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti.



#### exercice n°4 : composition d'un vin

La teneur maximale en dioxyde de soufre d'un vin est imposée par une réglementation européenne.

Réglementation européenne :

... « La concentration massique en dioxyde de soufre ne doit pas dépasser  $210 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  dans un vin blanc » ...

**Données :**

Masses molaires atomiques :

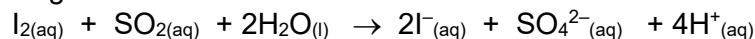
Élément	H	C	O	N	S
M (g/mol)	1,00	12,0	16,0	14,0	32,1

En présence d'empois d'amidon, le diiode donne à une solution aqueuse une teinte violet foncé. Les ions iodure  $\text{I}^-$ , les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  et le dioxyde de soufre en solution sont incolores.

#### 1. Dosage du dioxyde de soufre dans le vin.

Un laboratoire départemental d'analyse doit déterminer la concentration de dioxyde de soufre  $\text{SO}_{2(\text{aq})}$  dans un vin blanc. Un technicien dose ce dernier à l'aide d'une solution aqueuse de diiode aqueux  $\text{I}_{2(\text{aq})}$ . Pour cela, il introduit dans un erlenmeyer, un volume  $V_1 = (20,00 \pm 0,05) \text{ mL}$  de vin blanc limpide très peu coloré en vert pâle, 4 mL d'acide sulfurique incolore et 1 mL d'empois d'amidon également incolore. La solution titrante, de concentration en diiode  $C_2 = (1,00 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est ensuite ajoutée jusqu'à l'équivalence repérée par le changement de couleur du milieu réactionnel.

L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume  $V_E = (6,28 \pm 0,05) \text{ mL}$  de solution de diiode. L'équation support du dosage est :



1.1. Retrouver les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans cette réaction. Préciser, en justifiant, le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence.

1.2. Déterminer la concentration molaire  $C_1$  en dioxyde de soufre de ce vin et en déduire que sa concentration massique  $C_{\text{mexp}}$  en dioxyde de soufre est égale à  $0,201 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

1.3. Déterminer l'incertitude relative  $\frac{\Delta C_{\text{mexp}}}{C_{\text{mexp}}}$  dont on admet que, dans les conditions de l'expérience, elle

satisfait à :

$$\left( \frac{\Delta C_{\text{mexp}}}{C_{\text{mexp}}} \right)^2 = \left( \frac{\Delta V_E}{V_E} \right)^2 + \left( \frac{\Delta C_2}{C_2} \right)^2$$

En déduire un encadrement de la concentration massique  $C_{\text{mexp}}$  obtenue par le technicien.

1.4. Cette concentration est-elle conforme à la réglementation européenne ? Justifier.