

Nom et Prénom : .....

**Exercice 1 : Analyse d'une ampoule buvable par conductimétrie (5,5 points)**

Une ampoule de Cuivre Oligosol contient du gluconate de cuivre. Il est utilisé au cours d'états infectieux et viraux, d'états grippaux et au cours d'affections rhumatismales inflammatoires.

L'administration par voie sublinguale est recommandée. Les ampoules sont à prendre de préférence le matin à jeun, éventuellement 15 minutes avant un repas ou le soir au coucher, 1 à 2 ampoules par jour sont conseillées.



D'après la notice, il y a 725,2 µg de gluconate de cuivre dans chaque ampoule de 2,0 mL. La masse molaire du gluconate de cuivre est de 453,5 g/mol.

**1 - Préparation de la gamme étalon**

- Dans une fiole jaugée de 500 mL, introduire 544,2 mg de gluconate de cuivre.
- Dissoudre complètement le gluconate de cuivre et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Préparer six solutions filles, notées S<sub>1</sub> à S<sub>6</sub>, d'un volume égal à 200 mL à l'aide de la solution mère S<sub>0</sub>.

1.1 - Montrer que la concentration de la solution mère S<sub>0</sub> est égale à C<sub>0</sub> = 2,4×10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

0,75

La solution S<sub>1</sub> est préparée en diluant 8 fois la solution mère S<sub>0</sub>.

1.2 - Rédiger le protocole permettant de préparer la solution S<sub>1</sub> en faisant apparaître les calculs nécessaires.

1,5

1.3 - Déterminer la concentration molaire C<sub>1</sub> de la solution S<sub>1</sub>.

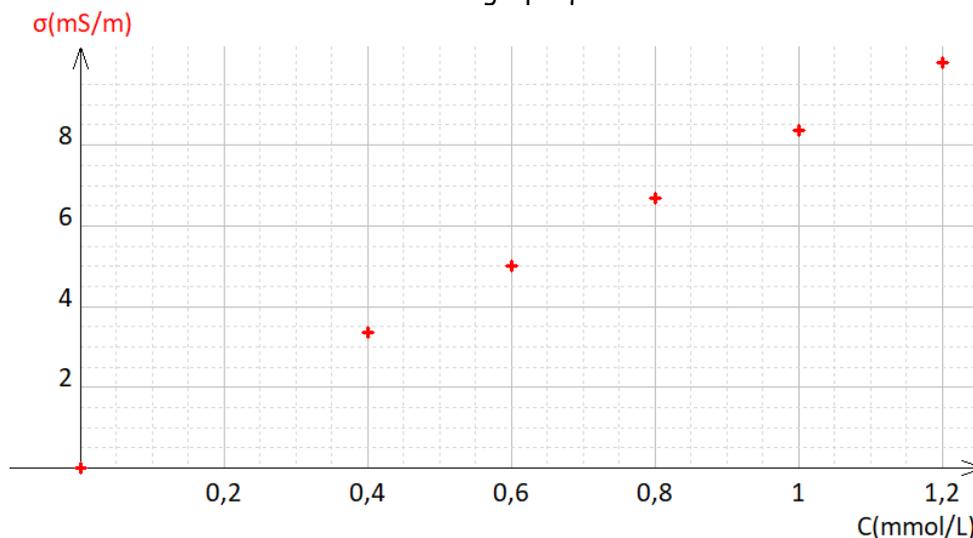
0,5

**2 -Tracé de la courbe d'étalonnage**

On mesure la conductivité σ des six solutions. On obtient les résultats suivants :

| Solutions filles                         | S <sub>1</sub> | S <sub>2</sub> | S <sub>3</sub> | S <sub>4</sub> | S <sub>5</sub> | S <sub>6</sub> |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Concentration (en mmol.L <sup>-1</sup> ) |                | 0,40           | 0,6            | 0,8            | 1,0            | 1,2            |
| Conductivité σ (en S/m)                  | 0,00251        | 0,00334        | 0,00502        | 0,00669        | 0,00836        | 0,01003        |

Pour vérifier la concentration en gluconate de cuivre d'une de ces ampoules, on prépare des solutions étalon puis on mesure leur conductivité σ en S/m. on obtient le graphique suivant :



2.1 - La loi de Kohlrausch est-elle vérifiée ? Justifier.

0,75

### 3 -Analyse du contenu d'une ampoule buvable

On mesure la conductivité de la solution contenue dans une ampoule Oligosol.

On obtient la valeur  $\sigma = 6,65 \text{ mS/m}$ .

3.1 - En expliquant la méthode, déterminer la valeur expérimentale de la concentration en gluconate de cuivre.

3.2 - Calculer la concentration théorique du gluconate de cuivre dans les ampoules Oligosol.

3.3 - Calculer l'écart relatif de cette concentration et exprimer le résultat en pourcentage. Conclure.

Ecart relatif entre une valeur expérimentale  $G_{\text{exp}}$  et une valeur attendue  $G_a$  d'une grandeur quelconque  $G$  :

$$\left| \frac{G_{\text{exp}} - G_a}{G_a} \right|$$

0,5

0,75

0,75

### Exercice 2 : De la composition d'un soda à sa consommation (14,5 points)

Au XIX<sup>ème</sup> siècle, une boisson à base de feuilles de coca et de noix de cola était préconisée par son inventeur comme remède contre les problèmes gastriques. Cette boisson est actuellement vendue comme soda.

Sur l'étiquette de cette boisson, on peut lire la liste d'ingrédients suivante : eau gazéifiée au dioxyde de carbone ; sucre ; colorant (caramel) ; conservateur (acide benzoïque) ; acidifiant (acide phosphorique) ; extraits végétaux ; arômes naturels (extraits végétaux dont caféine).

#### Données :

- L'acide phosphorique appartient au couple  $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}/\text{H}_2\text{PO}_{4^{-}(\text{aq})}$  dont la constante d'acidité  $K_A$  vaut  $7,08 \cdot 10^{-3}$ .
- numéros atomiques et masses molaires atomiques :

|                             | H   | C    | N    | O    | P    |
|-----------------------------|-----|------|------|------|------|
| Z                           | 1   | 6    | 7    | 8    | 15   |
| M (en g.mol <sup>-1</sup> ) | 1,0 | 12,0 | 14,0 | 16,0 | 31,0 |

- la Dose Journalière Admissible (DJA) est la dose maximale d'une substance (exprimée en mg par kg de masse corporelle et par jour) à laquelle on peut être exposé de façon répétée sans risque pour la santé. Celle de l'acide phosphorique est de  $70 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$  pour un adulte.

- Indicateurs colorés

|                     | couleur de la forme acide | zone de virage | couleur de la forme basique |
|---------------------|---------------------------|----------------|-----------------------------|
| carmin d'indigo     | bleu                      | 11,6 - 14,0    | jaune                       |
| thymolphthaléine    | incolore                  | 9,3 - 10,5     | bleu                        |
| bleu de bromothymol | jaune                     | 6,0 - 7,6      | bleu                        |
| vert de bromocrésol | jaune                     | 3,8 - 5,4      | bleu                        |

Des études récentes laissent penser que l'acide phosphorique,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , contenu dans certains sodas au cola est responsable d'un accroissement des risques d'insuffisance rénale et d'ostéoporose s'il est consommé en quantités trop importantes.

Cet exercice vise à évaluer la consommation maximale de soda sans que l'acide phosphorique présente un risque pour la santé.

## 1. Etude d'une solution d'acide phosphorique

On dispose de 250 mL d'une solution aqueuse d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) de concentration  $C = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le pH de cette solution vaut 3,00.

- 1.1 - Définir un acide selon la théorie de Brönsted.
- 1.2 - Écrire l'équation de la réaction de l'acide phosphorique avec l'eau.
- 1.3 - Donner l'expression de la constante d'acidité du couple.
- 1.4 - a/ Calculer la valeur de l'avancement maximal puis celle de l'avancement final de la réaction.  
b/ En déduire si l'acide phosphorique est un acide fort ou faible.

0,5  
0,75  
0,5  
2  
0,5

## 2. Dosage de l'acide phosphorique dans le soda étudié

Pour déterminer la concentration en acide phosphorique dans le soda, on dégaze un volume  $V_S = 10,0 \pm 0,1 \text{ mL}$  de soda afin d'éliminer le dioxyde de carbone dissous.

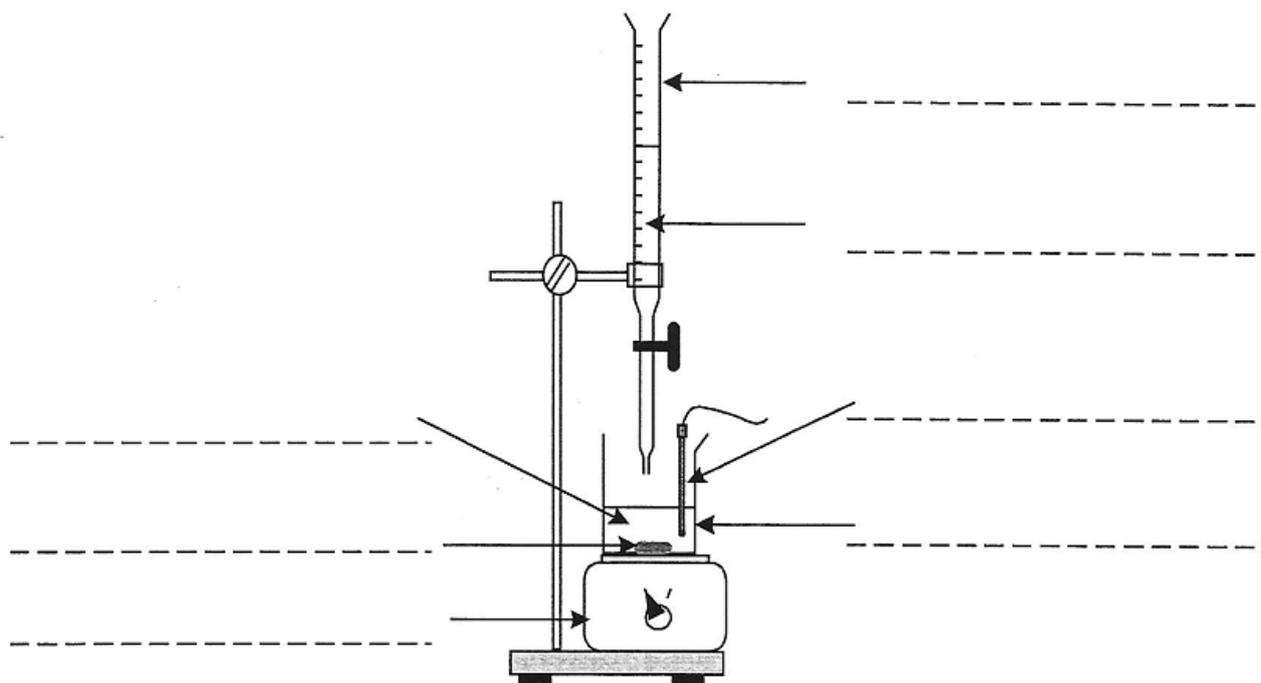
On mesure le pH du soda dégazé :  $\text{pH} = 2,00$ .

- 2.1 - Établir le diagramme de prédominance relatif au couple  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et donner l'espèce prédominante dans le soda dégazé.

1

On réalise ensuite le titrage du soda dégazé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_1 = (1,00 \pm 0,02) \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le titrage est suivi par pH-métrie.

- 2.2 - Légender le dispositif de titrage ci-dessous.

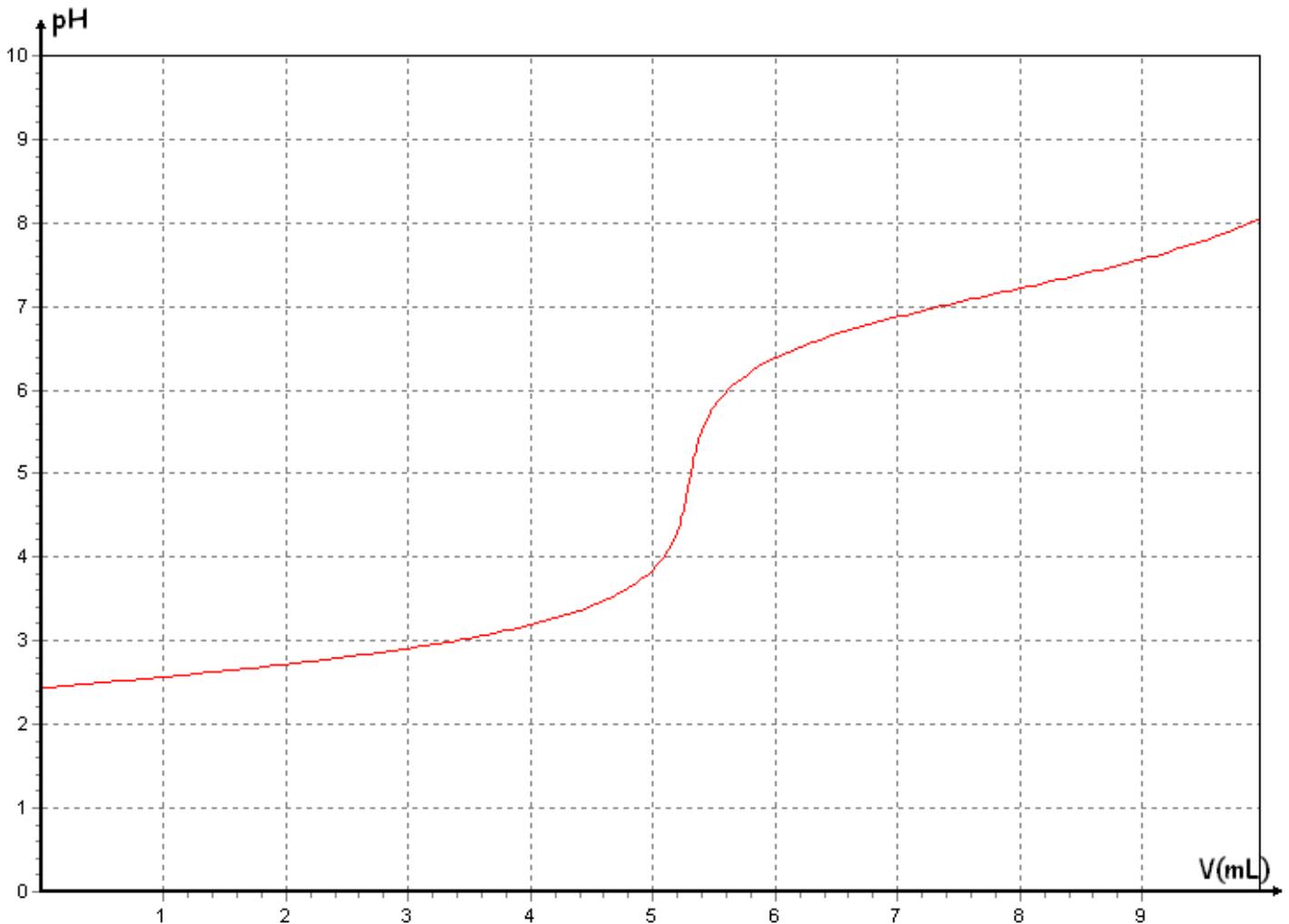


1,5

- 2.3 - a/ Préciser les caractéristiques d'une équation de titrage.  
b/ Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

0,5  
1

2.4 - La courbe obtenue lors de ce titrage est donnée ci-dessous.



- a/ Déterminer le volume équivalent en justifiant votre démarche.
- b/ Estimer l'incertitude  $\Delta V_E$  en mL sur la mesure du volume  $V_E$ .
- c/ Définir l'équivalence.
- d/ Déterminer la concentration  $C_S$  en acide phosphorique
- e/ Exprimer le résultat sous la forme  $C_S \pm \Delta C_S$ .

1,25  
0,25  
0,5  
1  
0,75

Quand une grandeur  $u$  est obtenue en faisant intervenir plusieurs grandeurs incertaines  $x$ ,  $y$  et  $z$ , on peut déterminer l'incertitude  $\Delta u$  avec la relation :

$$\frac{\Delta u}{u} = \sqrt{\left(\frac{\Delta x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y}{y}\right)^2 + \left(\frac{\Delta z}{z}\right)^2}$$

2.5 - a/ Déterminer le pH à l'équivalence.

- b/ Proposer un indicateur coloré permettant de déterminer l'équivalence de ce titrage. Justifier.
- c/ Indiquer alors la variation de couleur observée.

0,25  
0,5  
0,25

2.6 - Combien de bouteilles de soda de 1,5 L une personne adulte peut-elle consommer par jour, sans que l'acide phosphorique ne présente un risque pour la santé ?

1,5

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

# Correction du Devoir surveillé n°3

## Exercice 1 : Analyse d'une ampoule buvable par conductimétrie

### 1 - Préparation de la gamme étalon

1.1/  $C_0 = n_0/V = m/(V \times M) = 522,4 \cdot 10^{-3} / (0,500 \times 453,5) = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

1.2/ Facteur de dilution  $f = 8$  d'où  $V_{\text{ fiole}}/V_{\text{ pipette}} = 8$  soit  $V_{\text{ pipette}} = V_{\text{ fiole}}/8 = 200/8 = 25 \text{ mL}$

- ✓ Prélever 25 mL de gluconate de cuivre à l'aide d'une pipette jaugée.
- ✓ Transvaser dans la fiole jaugée de 200 mL, ajouter de l'eau distillée jusqu'au 2/3 de la fiole, agiter pour homogénéiser
- ✓ Compléter ensuite jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- ✓ Boucher et homogénéiser par retournement.

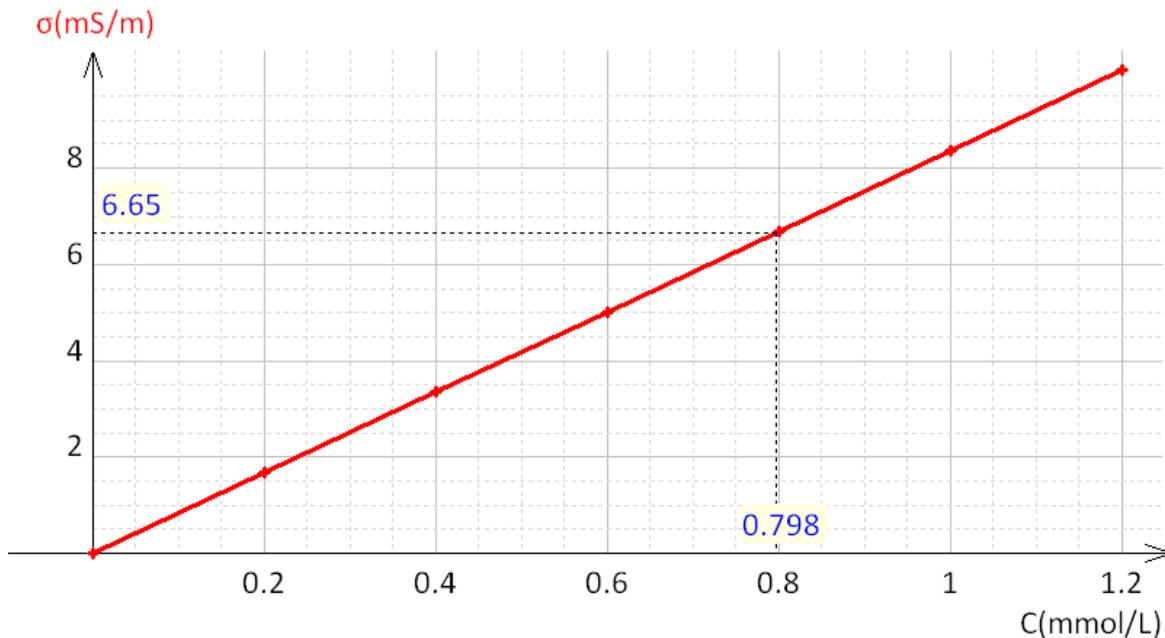
1.3/ D'après le facteur de dilution :  $C_1 = C_0/8 = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

### 2 –Tracé de la courbe d'étalonnage

2.1/ On trace une droite qui passe par tous les points expérimentaux. On observe que le modèle obtenu est une **fonction linéaire** (droite qui passe par l'origine). Ce qui signifie que  $\sigma$  est **proportionnelle** à la concentration. La loi de Kohlrausch est donc vérifiée.

### 3 –Analyse du contenu d'une ampoule buvable

3.1/ On place la valeur de la conductivité de la solution buvable sur le graphique et on lit la valeur de la concentration correspondante : on mesure  $C = 7,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$



3.2/ D'après le fabricant, une ampoule de 2 mL contient 725,2  $\mu\text{g}$  de gluconate de cuivre.

La concentration massique est donc  $C_m = m/V = 725,2 \cdot 10^{-6} / 2,0 \cdot 10^{-3} = 3,63 \cdot 10^{-1} \text{ g.L}^{-1}$

D'où la concentration molaire :  $C_{\text{th}} = C_m/M = 3,63 \cdot 10^{-1} / 453,5 = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}^{-1}$ .

3.3/ L'écart relatif est  $r$  tel que :  $r = |C_{\text{th}} - C| / C_{\text{th}} = |8,0 \cdot 10^{-4} - 7,98 \cdot 10^{-4}| / 8,0 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  soit 0,25%.

L'écart est très faible, la valeur mesurée est satisfaisante.

## Exercice 2 : De la composition d'un soda à sa consommation

### 1. Etude d'une solution d'acide phosphorique

1.1 Un acide, selon la définition de Brönsted, est une espèce chimique capable de céder au moins un proton  $H^+$ .

1.2 Equation de la réaction entre l'acide phosphorique  $H_3PO_{4(aq)}$  et l'eau :



$$1.3 K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [H_2PO_4^-]_{eq}}{[H_3PO_4]_{eq}}$$

1.4 a/ L'avancement maximal est tel que :  $n(H_3PO_4)_0 - x_{max} = 0$  ou  $n(H_2O)_0 - x_{max} = 0$

Or l'eau est en excès donc  $x_{max} = n(H_3PO_4)_0 = 5,00 \times 10^{-3} \times 0,250 = 1,25 \times 10^{-3}$  mol

L'avancement final se déduit de l'équation de la réaction :  $x_f = n_f(H_3O^+) = 10^{-pH} \times V = 10^{-3} \times 0,25$   
Soit  $x_f = 2,5 \times 10^{-4}$  mol

1.4 b/  $x_f < x_{max}$  la réaction avec l'eau n'est donc pas totale.  
L'acide phosphorique est donc un acide faible.

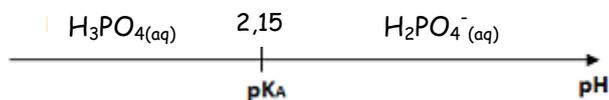
### 2. Dosage de l'acide phosphorique dans le soda étudié

2.1  $pK_A = -\log K_A$  soit  $pK_A = 2,15$

Diagramme de prédominance :

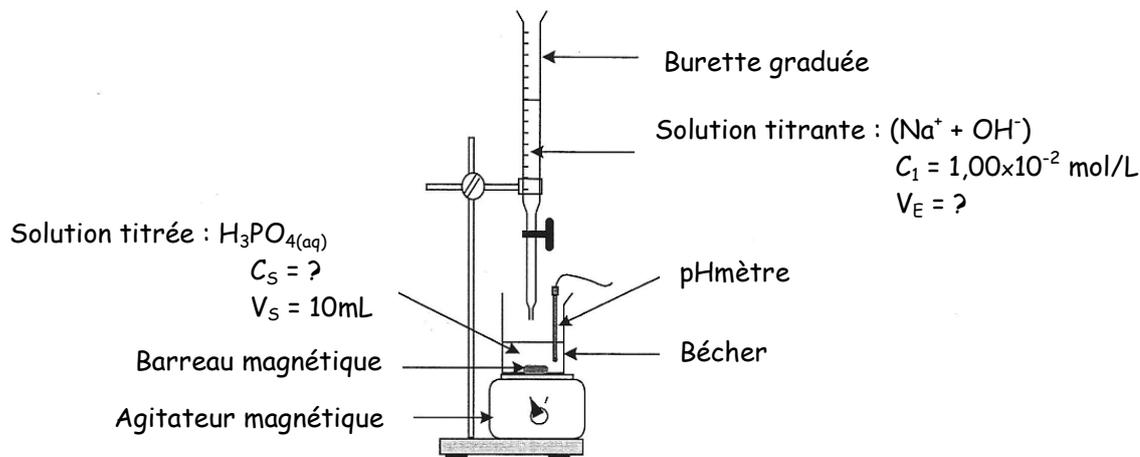
Lorsque  $pH > pK_A$  la forme basique est prédominante

Lorsque  $pH < pK_A$  la forme acide est prédominante

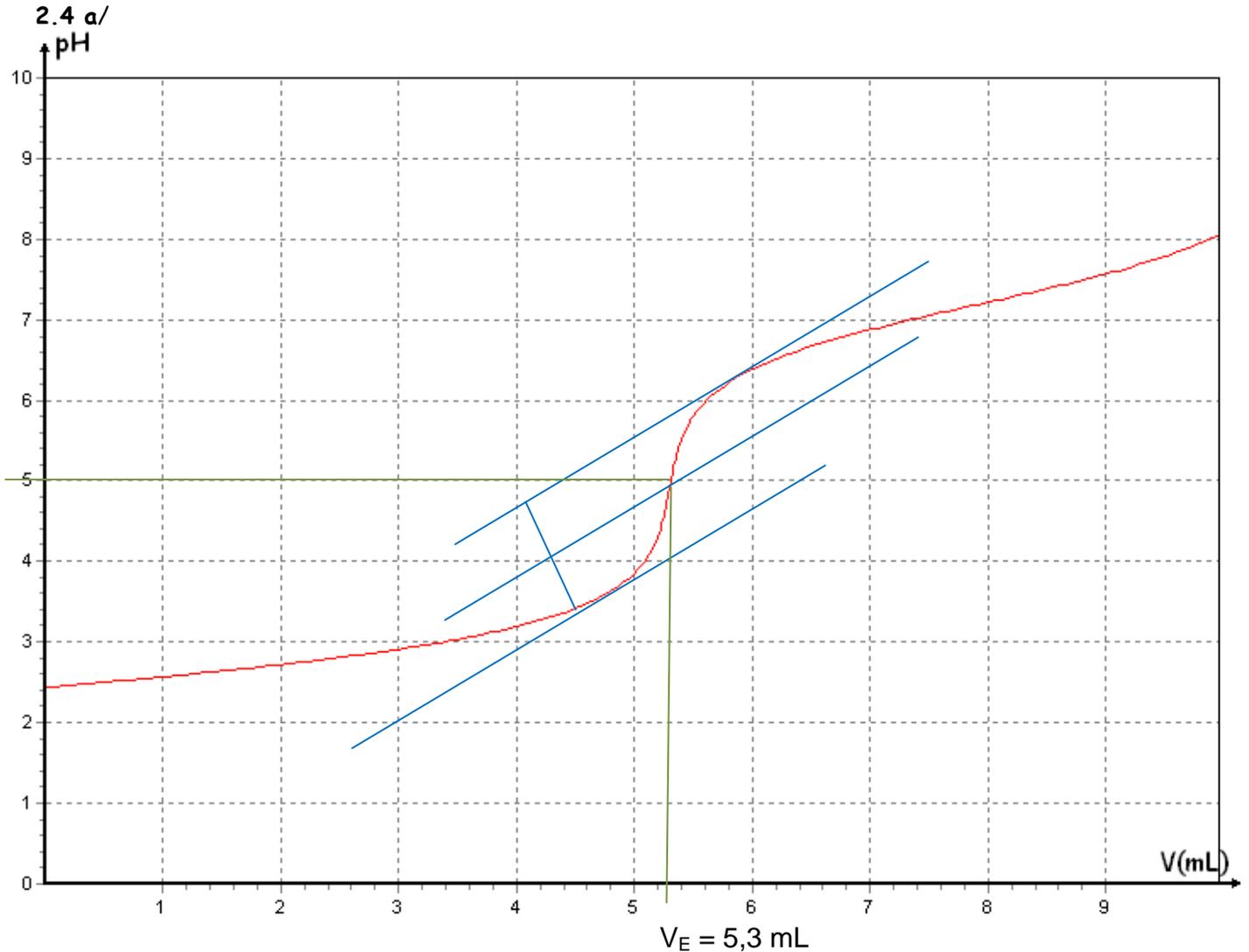
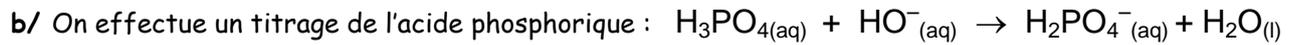


A  $pH = 2,00$  l'espèce prédominante est l'acide phosphorique  $H_3PO_{4(aq)}$

### 2.2



2.3 a/ Une réaction de titrage doit être totale, rapide et unique.



On lit  $V_E = 5,3 \text{ mL}$

2.4 b/ Les graduations du graphe sont de 0,2 mL en 0,2 mL, on peut donc dire que l'incertitude de mesure du volume est au plus :  $\Delta V_E = 0,2 \text{ mL}$  (éventuellement la moitié d'une graduation soit 0,1 mL)

2.4 c/ A l'équivalence d'un titrage, les réactifs sont en quantité nulle dans le bécher. Il y a changement de réactif limitant. Les réactifs ont été versés dans les proportions stœchiométriques de l'équation.

2.4 d/ À l'équivalence, on a versé autant d'ions  $\text{HO}^-$  qu'il y avait d'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans les 10,0 mL de soda.

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = n_{\text{HO}^-}$$

$$C_S \times V_S = C_1 \times V_E$$

$$C_S = \frac{C_1 \times V_E}{V_S} \quad \text{soit} \quad C_S = 5,3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

## 2.4 e/

$$\Delta C_S = C_S \times \sqrt{\left(\frac{\Delta C_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_E}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_S}{V_S}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,02}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{5,3}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10,0}\right)^2} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Soit  $\Delta C_S \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Soit la concentration **molaire** en acide phosphorique dans le soda :

$$C_S = (5,3 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

## 2.5 a/ $\text{pH}_E = 5$

2.5 b/ La zone de virage de l'indicateur coloré doit encadrer le pH à l'équivalence.

On doit donc choisir le vert de bromocrésol.

*Remarque* : Il n'est pas possible d'utiliser un indicateur coloré pour le titrage de l'acide phosphorique dans le cola en raison de la couleur brune de la solution.

2.5 c/ A l'équivalence l'indicateur coloré va virer du jaune au bleu car on passe d'une forme acide à une forme basique.

$$2.6 \quad M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3 \times 1,0 + 31,0 + 4 \times 16,0 = 98,0 \text{ g/mol}$$

La concentration **massique** en acide phosphorique dans le soda est donc :

$$C_m = C_S \times M = 5,3 \cdot 10^{-3} \times 98,0 = 5,2 \cdot 10^{-1} \text{ g.L}^{-1}.$$

Dans une bouteille de 1,5 L de soda, il y a donc une masse  $m$  telle que :

$$m = C_m \times V = 5,2 \cdot 10^{-1} \times 1,5 = 0,78 \text{ g d'acide phosphorique.}$$

La DJA est de  $70 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ , donc une personne de 70 kg pourra ingérer sans danger une masse  $m'$  telle que :

$$m' = 70 \times 70 = 4,9 \times 10^3 \text{ mg} \quad \text{soit } 4,9 \text{ g d'acide phosphorique par jour}$$

Sachant qu'une bouteille contient 0,78 g d'acide phosphorique, la personne pourra boire :

$$N = \frac{4,9}{0,78} = 6 \text{ bouteilles de } 1,5 \text{ L de soda par jour}$$

Ce qui est largement supérieur à une consommation normale.