

1. Session 2025 – Métropole

L'alliage utilisé pour la conception des tuyaux d'orgue est uniquement constitué des éléments plomb Pb et étain Sn. Pour préserver ses qualités mécaniques, l'alliage ne doit pas dépasser 50 % en masse de plomb.

On cherche à déterminer le pourcentage en masse de plomb des tuyaux de l'orgue. Pour cela, un échantillon de l'alliage issu du tuyau est traité afin d'en extraire les ions plomb (II) Pb^{2+} par précipitation sélective. Leur masse est ensuite déterminée par titrage.

À la suite de l'étape de précipitation sélective, on dispose d'un volume $V_0 = 400 \text{ mL}$ d'une solution notée S contenant des ions nitrate NO_3^- et tous les ions Pb^{2+} issus du morceau de tuyau traité initialement. Le pH de cette solution est maintenu à une valeur de 5.

On titre cette solution en utilisant le protocole décrit au document 7.

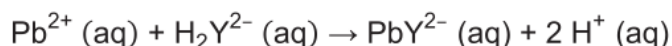
Document 7 – Titrage des ions plomb (II) par l'EDTA

- Verser un volume $V_1 = 40,0 \text{ mL}$ de la solution S dans un erlenmeyer de 100 mL.
- Ajouter quelques gouttes d'une solution d'orange de xylénol, un indicateur coloré qui permet de repérer l'équivalence par changement de couleur.
- Titrer par une solution d'EDTA de concentration en quantité de matière $C_2 = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

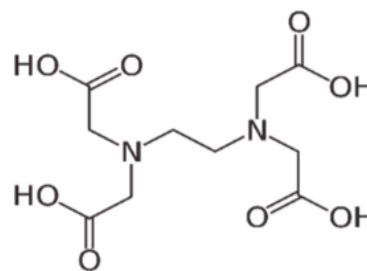
Document 8 – Réaction des ions plomb (II) avec l'EDTA

Les ions Pb^{2+} forment une espèce chimique stable avec l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), qui est un tétraacide de formule simplifiée H_4Y et dont la structure est donnée ci-contre.

À $\text{pH} = 5$, l'EDTA est sous la forme H_2Y^{2-} et réagit avec les ions plomb (II) Pb^{2+} selon l'équation :



La transformation chimique est supposée totale.



Q25. Nommer les deux fonctions chimiques présentes dans la molécule d'EDTA.

Le volume équivalent obtenu à l'issue du titrage vaut $V_E = 11,3 \text{ mL}$.

Q26. À l'aide des documents 7 et 8, montrer que l'équation support du titrage permet d'établir que la quantité de matière titrée d'ions Pb^{2+} est $n_1 = C_2 \times V_E$.

Q27. En déduire la valeur de la quantité de matière n_1 .

La quantité de matière d'ions plomb (II) Pb^{2+} dans le volume $V_0 = 400 \text{ mL}$ de solution S est égale à la quantité de matière de plomb Pb présent dans les 0,300 g de l'alliage traité.

Donnée : masse molaire atomique du plomb $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q28. Montrer, à partir des résultats du titrage du volume $V_1 = 40,0 \text{ mL}$ de solution S, que la masse de plomb présente dans l'alliage vaut 140 mg.

Q29. En déduire le pourcentage en masse de plomb dans le tuyau et vérifier que cet alliage convient à la fabrication de tuyaux d'orgue.

2. Session 2025 – Nouvelle Calédonie

En France, l'eau est contrôlée très régulièrement par l'A.R.S. (Agence Régionale de Santé) pour déterminer différents paramètres et vérifier sa conformité.

On se propose de contrôler l'alcalinité de l'eau du refuge. En effet, si celle-ci est trop forte, elle peut provoquer un entartrage des installations et donc une surconsommation d'électricité du refuge.

L'alcalinité est principalement due aux ions carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ et aux ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$.

Données :

- à $25 \text{ }^\circ\text{C}$: $\text{p}K_{a1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^{-}(\text{aq})) = 6,4$;
 $\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^{-}(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 10,3$;
- masse molaire moléculaire d'un ion hydrogénocarbonate : $M = 61,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- quelques paramètres de l'analyse de l'eau du refuge fournis par l'A.R.S. :
 - $\text{pH} = 8,0$;
 - Concentration en masse des ions HCO_3^{-} : $85,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q17- Représenter le diagramme de prédominance des espèces acides et basiques des couples de l'ion hydrogénocarbonate.

Q18- Déterminer l'espèce prédominante présente dans l'eau analysée.

Afin de vérifier la concentration en ions hydrogénocarbonate, un titrage est réalisé.

Pour cela, on introduit dans un erlenmeyer un volume $V_{\text{eau}} = 100,0 \text{ mL}$ d'eau analysée que l'on titre avec de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$) de concentration en quantité de matière $C_A = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré, le vert de bromocrésol.

Le volume trouvé à l'équivalence est de $V_E = 14,1 \text{ mL}$.

Q19- Écrire l'équation de la réaction support du titrage entre les ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$ et les ions $\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$.

Q20- Définir l'équivalence lors d'un titrage.

Q21- Exprimer, puis calculer la concentration en quantité de matière C des ions hydrogénocarbonate dans l'eau analysée.

Q22- Montrer que la valeur de la concentration en masse en ions hydrogénocarbonate est proche de : $C_m = 8,60 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q23- Indiquer trois sources d'incertitudes possibles sur la mesure de la concentration en masse C_m .

L'incertitude-type $u(C_m)$ vaut $1 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q24- Présenter le résultat de la mesure de la concentration en masse obtenue par titrage avec son incertitude-type associée.

Compatibilité entre une valeur de référence et une mesure :
deux valeurs, dont une de référence, d'une grandeur physique sont compatibles si leur écart, en valeur absolue, est inférieur à deux fois l'incertitude-type de la mesure.

Q25- Exploiter ce critère pour conclure sur la validité du titrage effectué par rapport aux résultats de l'A.R.S.

3. Session 2025 – Polynésie

Partie 3 : Dosage de l'éthanoate de linalyle (6,5 points)

La lavande aspic, la lavande fine et le lavandin n'ont pas la même composition chimique : en particulier, la proportion d'éthanoate de linalyle qui donne une odeur caractéristique, est bien différente.

Un parfumeur indique, sur l'étiquette d'un flacon, que l'huile essentielle provient de lavande aspic.

Afin de vérifier l'indication mentionnée sur l'étiquette, la concentration en masse d'éthanoate de linalyle contenue dans l'huile essentielle est déterminée en procédant à un dosage en deux étapes :

Étape 1 : réaction entre l'éthanoate de linalyle et l'hydroxyde de sodium introduit en excès.

Étape 2 : titrage des ions hydroxyde restants par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$).

Q23. Indiquer le type de dosage réalisé.

Étape 1 : réaction entre l'éthanoate de linalyle et l'hydroxyde de sodium introduit en excès.

Dans un ballon, on introduit :

- un volume $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ d'huile essentielle contenant l'éthanoate de linalyle à la concentration en quantité de matière C ;
- un volume $V_B = 25,0 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration en quantité de matière égale à $C_B = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- un volume de 10 mL d'éthanol.

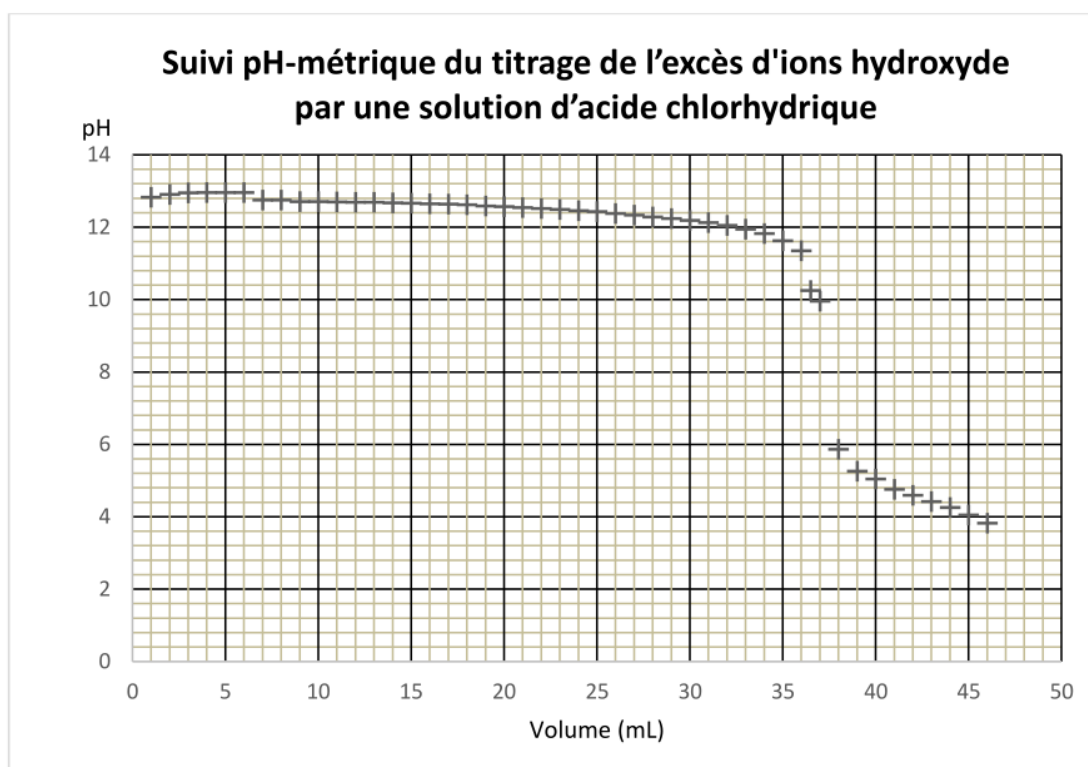
Étape 2 : titrage des ions hydroxyde en excès par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$).

L'excès d'ions hydroxyde est dosé par une solution d'acide chlorhydrique de concentration en quantité de matière $C_{\text{acide}} = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Ce titrage est suivi par pH-métrie, la courbe est donnée sur le **DOCUMENT REPONSE 3 (page 16/16) à rendre avec la copie.**

Q27. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

Q28. À partir du suivi pH-métrique, déterminer graphiquement le volume équivalent V_E sur le **DOCUMENT REPONSE 3 (page 16/16) à rendre avec la copie** en précisant la méthode utilisée.



Q29. Donner la relation à l'équivalence entre la quantité d'ions hydroxyde restants $n_{\text{HO}^-}^{\text{restants}}$, C_{acide} et V_E .

La masse molaire de l'éthanoate de linalyle est $M = 196,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La concentration en masse C_m en éthanoate de linalyle a pour expression :

$$C_m = M \times \frac{C_B \times V_B - C_{\text{acide}} \times V_E}{V_0}$$

Q30. Déterminer la valeur de la concentration en masse C_m .

Le dosage a été réalisé 5 autres fois, les valeurs obtenues pour la concentration en masse C_m sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

Dosage n°	1	2	3	4	5	6
C_m (g·L ⁻¹)	Valeur déterminée précédemment	265	275	236	255	245

Q31. Estimer la valeur moyenne $\overline{C_m}$ de la concentration en éthanoate de linalyle et l'incertitude-type $u(C_m) = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ avec n le nombre de mesures effectuées, σ l'écart-type expérimental.

Q32. Exprimer la concentration en masse d'éthanoate de linalyle C_m avec son incertitude type.

La concentration en masse de quelques composés des lavandes est donnée ci-dessous :

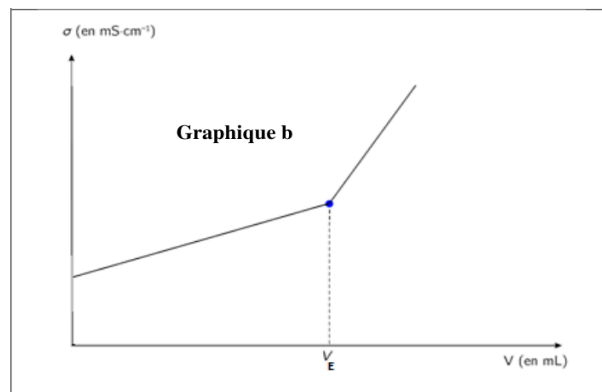
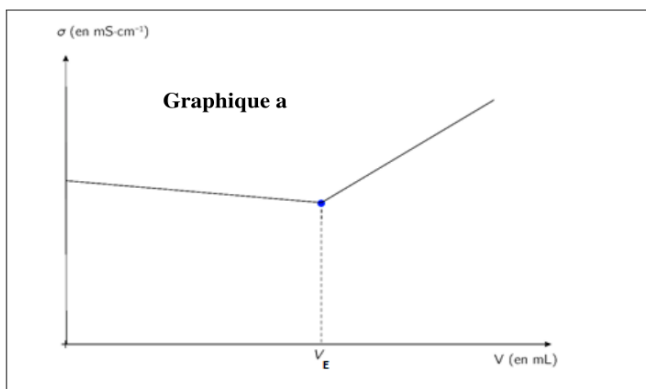
Concentration en masse (g·L ⁻¹)	Aspic	Lavande fine	Lavandin
Linalol	248	222	281
Éthanoate de linalyle	26,4	316	273
Cinéole-1,8	232	3,52 x 10 ⁻³	38,2

Adapté de BUP 789 p.1942, Aspic, lavande et lavandin, F. CANAUD, M-O. MARTINEU

Q33. À partir des résultats précédents, indiquer, en justifiant, si l'huile essentielle testée est bien issue de lavande aspic, comme indiqué sur l'étiquette.

On pourrait envisager une autre méthode de suivi du même titrage, se basant sur la conductimétrie.

Les deux graphiques ci-dessous représentent l'allure de la conductivité d'une solution en fonction du volume de réactif titrant ajouté.



On donne les conductivités molaires ioniques λ en mS·m²·mol⁻¹ :

Ion	λ (mS·m ² ·mol ⁻¹)
H ₃ O ⁺	35,0
HO ⁻	19,9
Cl ⁻	7,63

Q34. Parmi ces deux graphiques a et b, indiquer, en justifiant, celui qui correspondrait à l'allure de la courbe d'un titrage conductimétrique des ions hydroxyde HO⁻ par une solution d'acide chlorhydrique (H₃O⁺ + Cl⁻).

Contrôle qualité de la solution

On dispose d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium « lessive de soude » S_0 dont on souhaite vérifier la concentration en quantité de matière d'hydroxyde de sodium C_0 . On dilue 25 fois la solution S_0 pour obtenir la solution S_B que l'on dose par titrage.

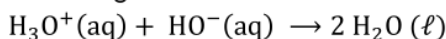
B.4. On souhaite préparer un volume de 500,0 mL de la solution S_B . La verrerie à disposition est la suivante :

- pipettes jaugées de 5,0 mL, 10,0 mL et 20,0 mL ;
- fioles jaugées de 100,0 mL, 200,0 mL et 500,0 mL.

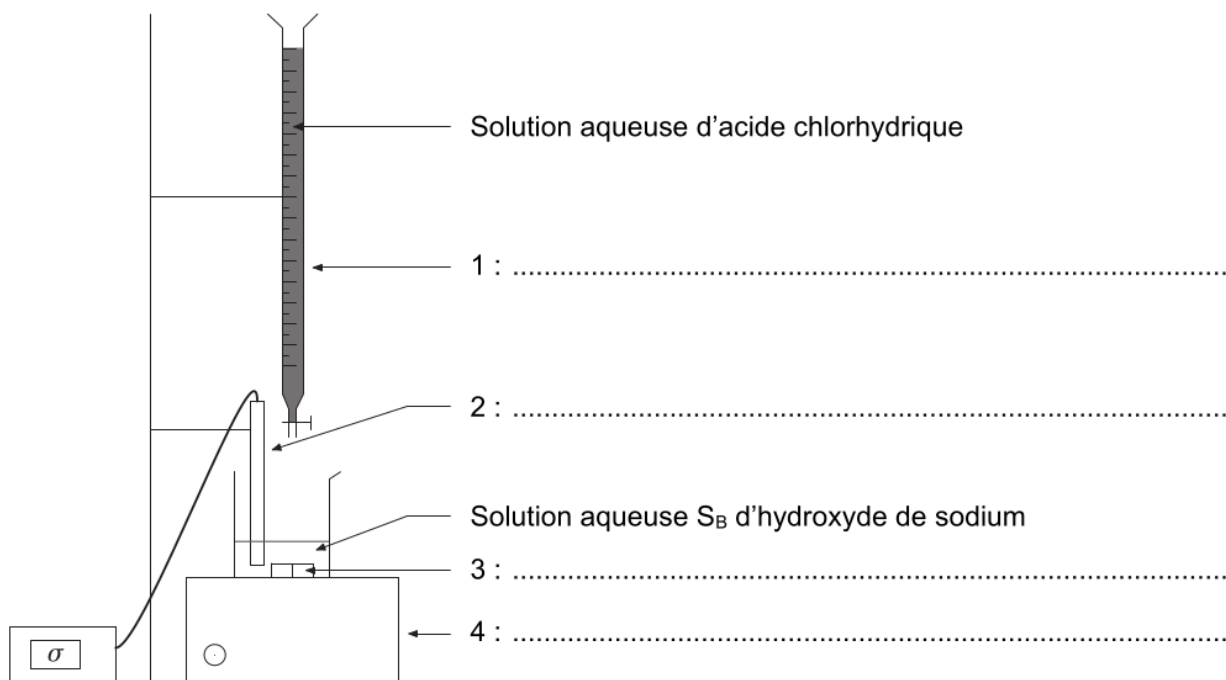
Choisir, en justifiant, les deux instruments de verrerie permettant de préparer la solution S_B .

On réalise un titrage conductimétrique d'un volume $V_B = 20,0$ mL de solution S_B par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique S_A ($H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$) de concentration en quantité de matière $C_A = 5,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. La courbe de suivi conductimétrique est représentée sur **le DOCUMENT-RÉPONSE à rendre avec la copie.**

L'équation de la réaction support du titrage est :



B.5. Compléter les légendes numérotées de 1 à 4 sur le schéma du dispositif de titrage conductimétrique sur **le DOCUMENT-RÉPONSE à rendre avec la copie.**



B.6. Définir l'équivalence d'un titrage.

Données :

- conductivités molaires ioniques à 25 °C :

Ion	Na^+	Cl^-	HO^-	H_3O^+
λ° (en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)	5,01	7,63	19,9	35,0

- la conductivité σ d'une solution s'exprime à partir de la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ \times [X_i]$$

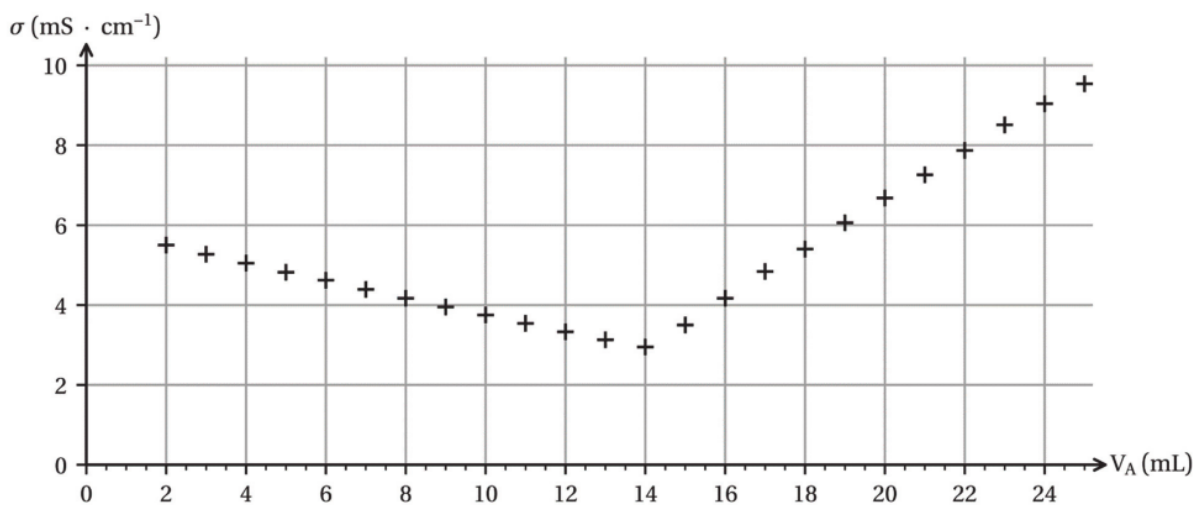
où $[X_i]$ désigne la concentration en quantité de matière d'une espèce chimique ionique X_i et λ_i° la conductivité molaire ionique de cette espèce.

B.7. Interpréter le changement de pente observé sur la courbe de suivi conductimétrique fournie dans le **DOCUMENT-RÉPONSE à rendre avec la copie** en s'appuyant sur les données.

B.8. Déterminer la valeur V_E du volume versé à l'équivalence du titrage, à l'aide d'une construction graphique sur le **DOCUMENT-RÉPONSE à rendre avec la copie**.

Questions B.7 et B.8.

Courbe de titrage conductimétrique de la solution aqueuse S_B d'hydroxyde de sodium diluée



B.9. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière d'hydroxyde de sodium de la solution S_0 .

Ce titrage a été réalisé 9 fois. Les 9 mesures ont donné les résultats suivants :

- valeur moyenne de la concentration : $\bar{C}_0 = 8,73 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- valeur de l'écart-type expérimental : $\sigma_{n-1} = 0,094 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Document 3 : compatibilité du résultat d'une mesure avec une valeur de référence

- Calcul d'une incertitude-type $u(\bar{X})$ sur la moyenne \bar{X} d'une série de mesure :

$$u(\bar{X}) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{N}}$$

où σ_{n-1} est l'écart-type expérimental et N le nombre de valeurs mesurées.

- Calcul de l'écart normalisé : $z = \frac{|\bar{X} - X_{\text{référence}}|}{u(\bar{X})}$

Lorsque $z < 2$, on considère que le résultat de la mesure est compatible avec la valeur de référence.

Lorsque $z \geq 2$, on considère que le résultat de la mesure n'est pas compatible avec la valeur de référence.

B.10. Déterminer la valeur de l'incertitude-type $u(\bar{C}_0)$ sur la concentration en quantité de matière d'hydroxyde de sodium C_0 de la solution S_0 .

B.11. En déduire si la valeur de \bar{C}_0 est compatible avec la valeur de référence, qui vaut $8,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Conclure sur la qualité de la « lessive de soude ».

g) Placer l'erlenmeyer contenant la phase aqueuse dans un bain de glace et verser avec précaution de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $C = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à précipitation complète de l'acide benzoïque.

Couples acide / base : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}(\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-(\text{aq})$; $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Q8. En utilisant les couples acide / base ci-dessus, écrire l'équation de la réaction permettant d'obtenir l'acide benzoïque, lors de l'étape d'acidification (étape g).

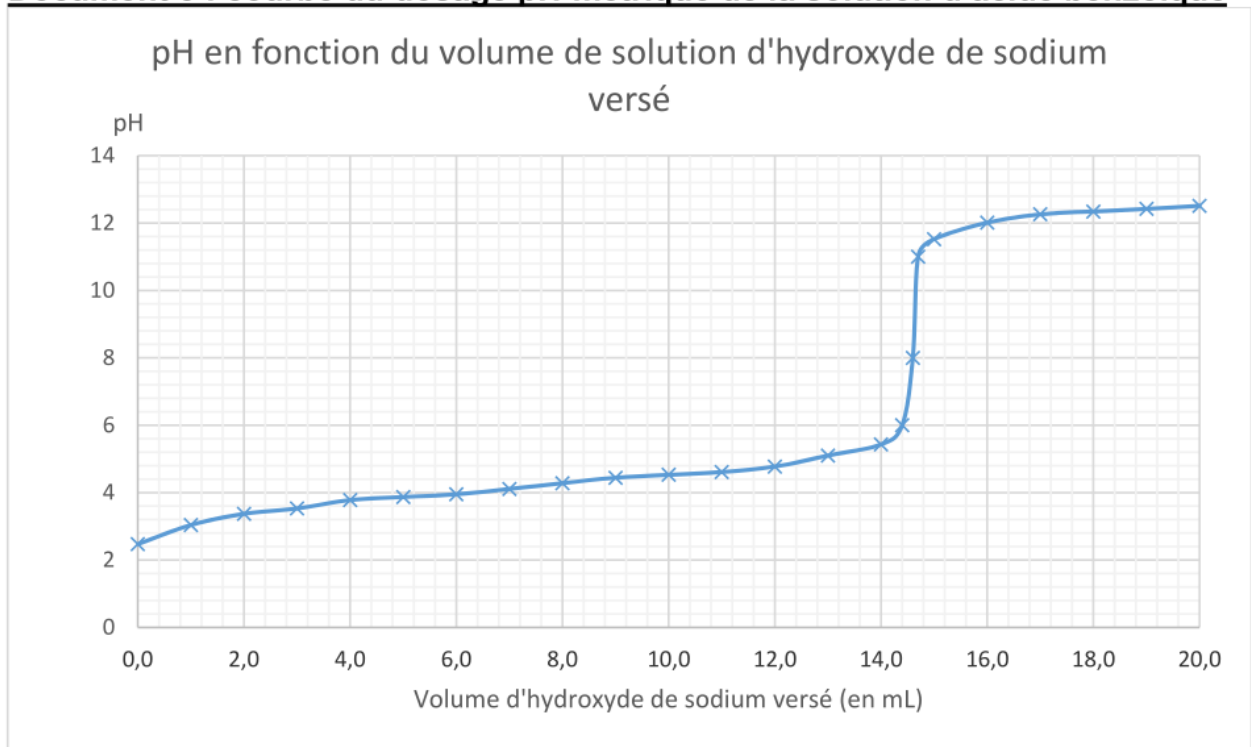
Q9. Justifier l'intérêt de placer l'erlenmeyer dans un bain de glace.

Pour déterminer précisément la pureté des cristaux obtenus à l'issue de la synthèse de l'acide benzoïque en laboratoire, on réalise en premier lieu une solution S_A contenant les cristaux obtenus lors de la synthèse :

- on dissout une masse $m_2 = 0,50 \text{ g}$ de ces cristaux dans une fiole jaugée de 250 mL ;
- on ajoute un peu d'eau puis on agite la fiole pour dissoudre les cristaux ;
- on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ;
- on agite pour obtenir une solution homogène.

On effectue ensuite un titrage direct d'un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S_A par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) ; \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $C_B = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On réalise un suivi pH-métrique et on trace l'évolution du pH de la solution en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé.

Document 5 : courbe du dosage pH-métrique de la solution d'acide benzoïque



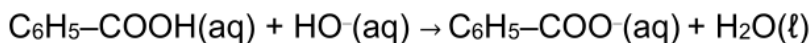
Données :

$\text{pK}_{a1} (\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}(\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-(\text{aq})) = 4,2$

$\text{pK}_e = 14$

Q18. Réaliser un schéma légendé du montage utilisé pour le dosage.

L'équation de la réaction support du titrage de la solution d'acide benzoïque par l'hydroxyde de sodium est :



Q19. Montrer que la constante d'équilibre K de cette réaction peut s'exprimer de la façon suivante :

$$K = \frac{K_{a1}}{K_e}$$

On considère qu'une transformation chimique est quantitative (ou totale), si la valeur de la constante d'équilibre de la réaction associée est supérieure à 10^4 .

Q20. Justifier si la transformation chimique support du titrage est quantitative ou non.

Q21. Déterminer graphiquement la valeur du volume V_E versé jusqu'à l'équivalence, en faisant apparaître le tracé sur le **DOCUMENT RÉPONSE 5** à **RENDRE AVEC LA COPIE**.

Q22. Déterminer la valeur de la masse m_A d'acide benzoïque contenue dans la solution S_A .

Donnée : $M_{\text{acide benzoïque}} = 122,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pour cette question, le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. Toute démarche sera valorisée.

La pureté p d'une espèce chimique X contenue dans un échantillon est définie par le rapport entre la masse m_X^{pur} d'espèce chimique X pure contenue dans la masse m_e de l'échantillon et la masse m_e de l'échantillon :

$$p = \frac{m_X^{\text{pur}}}{m_e}$$

Q23. Calculer la pureté de l'acide benzoïque contenu dans l'échantillon étudié.

6. Session 2023 – Métropole

La piqûre acétique est un phénomène qui intervient lorsque l'éthanol d'un vin se transforme en acide éthanoïque suite à une exposition prolongée à l'air et notamment au dioxygène. On étudie, dans cet exercice, l'acide éthanoïque (CH_3COOH) formé dans le vin.

Document 1 : définition de la piqûre acétique



Pour éviter la commercialisation des vins altérés et parfois impropres à la consommation, la concentration en masse d'acide éthanoïque est réglementée : elle ne doit pas dépasser $0,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Sinon, on constate l'apparition de l'odeur caractéristique de « piqué » due à l'éthanoate d'éthyle. L'acide éthanoïque et l'éthanoate d'éthyle provoquent un goût désagréable du vin même à de très faibles doses.

D'après B.U.P. n° 775

Données Masse molaire de l'acide éthanóique (CH_3COOH) : $M = 60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $pK_A (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$
 Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$
 Couples acide/base : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

Au laboratoire, il est possible de déterminer la concentration en masse d'acide éthanóique contenu dans le vin en réalisant un titrage pH-métrique. Pour cela, il faut d'abord réaliser une distillation et ensuite titrer le distillat obtenu en suivant la démarche donnée dans le document 2.

Document 2 : démarche expérimentale de détermination de l'acidité du vin
<p>Dans un ballon de 200 mL, on introduit :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 20,0 mL de vin décarboniqué ; - 35 mL d'eau distillée ; - une pointe de spatule d'acide tartrique. <p>On distille en utilisant une colonne de Vigreux et on recueille avec soin le distillat que l'on transvase dans un bécher.</p> <p>On titre l'acidité du distillat avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration en quantité de matière $[\text{HO}^-] = 1,50 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.</p> <p>Ceci permet de recueillir 80 % de l'acide éthanóique du vin.</p>

Document 3 : pictogrammes de sécurité	
Acide tartrique	Hydroxyde de sodium
	

1. Lister, en justifiant, les équipements de protection individuelle à utiliser pour mettre en œuvre ce dosage au laboratoire.
3. Écrire l'équation de la réaction de titrage qui s'effectue entre l'acide éthanóique (CH_3COOH) et les ions hydroxyde (HO^-).

On considère qu'une réaction chimique peut être support d'un titrage lorsque sa constante d'équilibre est supérieure à 10^4 .

4. Déterminer la constante d'équilibre K associée à la réaction de titrage à l'aide de K_A et K_e , puis conclure.
5. Déterminer graphiquement, sur le **DOCUMENT RÉPONSE À RENDRE AVEC LA COPIE**, la valeur du volume versé à l'équivalence V_e .
6. Calculer la valeur de la quantité de matière de l'acide éthanóique présente dans l'échantillon de vin titré.
7. Montrer que la valeur de la concentration en quantité de matière de l'acide éthanóique contenu dans l'échantillon de 20,0 mL est de $1,26 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
8. Sachant que l'échantillon étudié contient 80 % de l'acidité du vin, indiquer s'il a subi la piqûre acétique.

