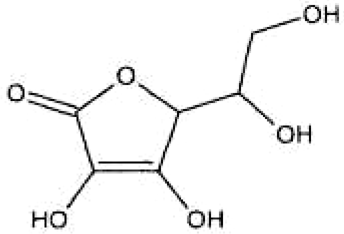
D.S. n°4

Exercice 1 : Dosages d'une solution d'acide ascorbique

L'acide ascorbique ou vitamine C *intervient dans diverses réactions d'oxydo-réduction cellulaires. Elle favorise le développement des os, des tendons et des dents.*
Présente dans de très nombreux aliments, en particulier dans les produits frais, légumes verts et fruits, elle est synthétisée par presque tous les animaux sauf l'homme, certains singes et certains oiseaux.
De très nombreux oxydants peuvent oxyder l'acide ascorbique, c'est la raison pour laquelle l'acide ascorbique est utilisé comme antioxygène : en réagissant avec le dioxygène, il empêche celui-ci d'oxyder les constituants des aliments. C'est un additif alimentaire indiqué par le code E300.

L'acide ascorbique, ou vitamine C, de formule brute $C_6H_8O_6$, a pour formule topologique :



On désire déterminer la teneur en acide ascorbique d'une solution. Pour cela, on envisage deux méthodes de dosage reposant, pour l'une, sur le caractère acide de la molécule et, pour l'autre, sur son caractère réducteur.

Données:

- Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : M(H) = 1,0; M(C) = 12,0; M(O) = 16,0 ;
- Couples oxydants-réducteurs : $I_{2\,(aq)}$ / $I^-_{(aq)}$
  $C_6H_6O_{6\,(aq)}$ / $C_6H_8O_{6\,(aq)}$
  $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$ / $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$
- Couple acide-base : $C_6H_8O_{6\,(aq)}$ / $C_6H_7O_6^-{}_{(aq)}$

I - Dosage acido-basique de la solution d'acide ascorbique

Mode opératoire :
On réalise un dosage pH-métrique de 10,0 mL de la solution d'acide ascorbique $C_6H_8O_{6\,(aq)}$ par une solution d'hydroxyde de sodium ou soude ($Na^+_{(aq)}$ + $HO^-_{(aq)}$) de concentration molaire $C_b = 5{,}0 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}.

1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
2. Définir l'équivalence du dosage.
3. A l'aide de la courbe fournie en **annexe à rendre avec la copie**, déterminer le volume V_E versé à l'équivalence en explicitant la démarche utilisée.
4. Écrire la relation entre les quantités de matière des réactifs à l'équivalence et en déduire la valeur de la concentration molaire de la solution titrée.

Il - Dosage par oxydoréduction de la solution d'acide ascorbique

1) Mode opératoire

Première étape : oxydation de l'acide ascorbique.

L'acide ascorbique est oxydé par une solution de diiode $I_{2\,(aq)}$ en excès: on verse dans un erlenmeyer un volume V_1 = 10,0 mL de la solution d'acide ascorbique auquel on ajoute un volume V_2 = 20,0 mL d'une solution de diiode de concentration $C_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Deuxième étape : dosage du diiode en excès.
Le diiode en excès est alors dosé par une solution de thiosulfate de sodium ($2\ Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$), de concentration $C_3 = 2,4 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}, en présence d'empois d'amidon ou de thiodène.
Le volume versé à l'équivalence est $V_E = 12,9$ mL.

1. Préciser la verrerie à utiliser pour prélever les volumes des réactifs de la première étape.
2. a) Exprimer la quantité de matière initiale de diiode introduite $n_{I_2\,(initial)}$ dans la première étape.
   b) Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction de cette première étape.
3. a) Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction de la deuxième étape.
   b) En déduire la quantité de matière de diiode $n_{I_2\,(excès)}$ qui réagit avec la solution de thiosulfate de sodium lors de la deuxième étape. On pourra éventuellement utiliser un tableau d'avancement.
4. a) A partir des réponses aux questions précédentes, établir la relation donnant la quantité de matière d'acide ascorbique dosée: $n_A = C_2.V_2 - \frac{C_3.V_E}{2}$
   b) En déduire la concentration molaire de la solution d'acide ascorbique.

III - Conclusion

1. Comparer les résultats obtenus par les deux méthodes de dosage.
2. Calculer la concentration massique en acide ascorbique de la solution titrée.

Exercice 2 : Tuyaux sonores

La célérité du son dans l'air est $v = 340$ m.s^{-1} à 15 °C.

1. Ondes sonores

1.1. *Une source sonore émet en continu un son dans l'air.*
Caractériser l'onde sonore qui se propage dans l'air en utilisant tout ou partie du vocabulaire suivant : *progressive, électromagnétique, transversale, mécanique, longitudinale, stationnaire.*

1.2. *Un auditeur peut déterminer la direction dans laquelle est située une source sonore S, sans la voir, quand le retard entre les vibrations reçues par ses deux oreilles D (droite) et G (gauche) est au moins égal à $1,0.10^{-4}$ s.*
L'auditeur pourra-t-il définir la direction de la source sonore S si celle-ci est située à 7,20 m de son oreille droite et à 7,10 m de son oreille gauche, la température étant de 15 °C ?

2. Tuyaux sonores à embouchure de flûte

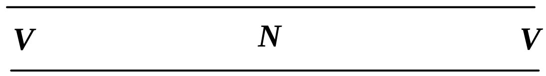
Les tuyaux sonores à embouchure de flûte équipent en partie les tuyaux d'orgues.
Un tuyau sonore à embouchure de flûte, comprend un biseau ; l'air vient frapper ce biseau, il en découle une mise en oscillation de la colonne d'air à l'intérieur du tuyau. Ces tuyaux sont considérés comme des tuyaux ouverts au niveau de l'embouchure. L'autre extrémité du tuyau peut être :

- *soit ouverte, le tuyau sonore est alors un tuyau ouvert aux deux extrémités.*
- *soit fermée, le tuyau est alors ouvert à une extrémité, fermé à l'autre.*

À une extrémité ouverte, est toujours situé un ventre de vibration noté V.
À une extrémité fermée, est toujours situé un nœud de vibration noté N.

2.1. Tuyau sonore ouvert aux deux extrémités

Un tuyau sonore de longueur L ouvert aux deux extrémités émet à $\theta = 15$ °C un son de fréquence $f = 262$ Hz.
L'état vibratoire du mode fondamental du tuyau peut être représenté de la manière suivante :



2.1.1. A quel type d'ondes appartient le mode de vibration de la colonne d'air ?

2.1.2. Parmi les caractéristiques suivantes d'un son : intensité, hauteur, timbre, quelle est celle qui correspond à la fréquence du son ?

2.1.3. Dans le cas d'une corde tendue entre deux points fixes, donner la relation entre la distance qui sépare deux ventres ou deux nœuds successifs en fonction de la longueur d'onde.
Sachant qu'elle reste valable dans le cas du tuyau sonore, en déduire la relation entre L, v, et f.

2.1.4. Justifier l'affirmation suivante d'un élève : «À un tuyau sonore long correspond un son grave ».

2.1.5. Exprimer, en fonction de f, la longueur L_2 du tuyau qui émettrait un son dont le fondamental correspondrait à l'harmonique de rang 2 du tuyau de longueur L.
En déduire la relation entre L_2 et L.

2.2. Tuyau sonore fermé à une extrémité

Soit un tuyau à embouchure de flûte de longueur L_0, mais fermé à l'autre extrémité.
Ce tuyau est représenté ci-dessous dans le mode fondamental :

2.2.1. Par analogie avec une corde tendue entre deux points fixes, exprimer la fréquence f_0 du mode fondamental émis par ce tuyau en fonction de v et L_0.

2.2.2. Un élève affirme : « Un tuyau ouvert aux deux extrémités sonne avec une fréquence double de celle d'un tuyau de même longueur, fermé à une extrémité ». Est-ce vrai ou faux ? Justifier la réponse.

2.3. Influence de la température sur ta fréquence du son émis

<u>Données</u> : *La vitesse du son dans l'air est proportionnelle à $\sqrt{T}$.*
T est la température absolue, exprimée en Kelvin (K) ; elle est reliée à θ, température exprimée en degré Celsius (°C) par la relation : $T = 273{,}15 + \theta$

<u>Expérience</u> *: Le tuyau sonore est celui de longueur L étudié en 2.1.*
On rappelle que lorsque la température θ était égale à 15 °C, la célérité du son dans l'air était v et le son émis avait une fréquence f égale à 262 Hz.
On réalise une nouvelle expérience au cours de laquelle la température de l'air a augmenté de 7 °C ; la vitesse du son est devenue v' et la fréquence du son alors émis est f' .

<u>Questions</u> :

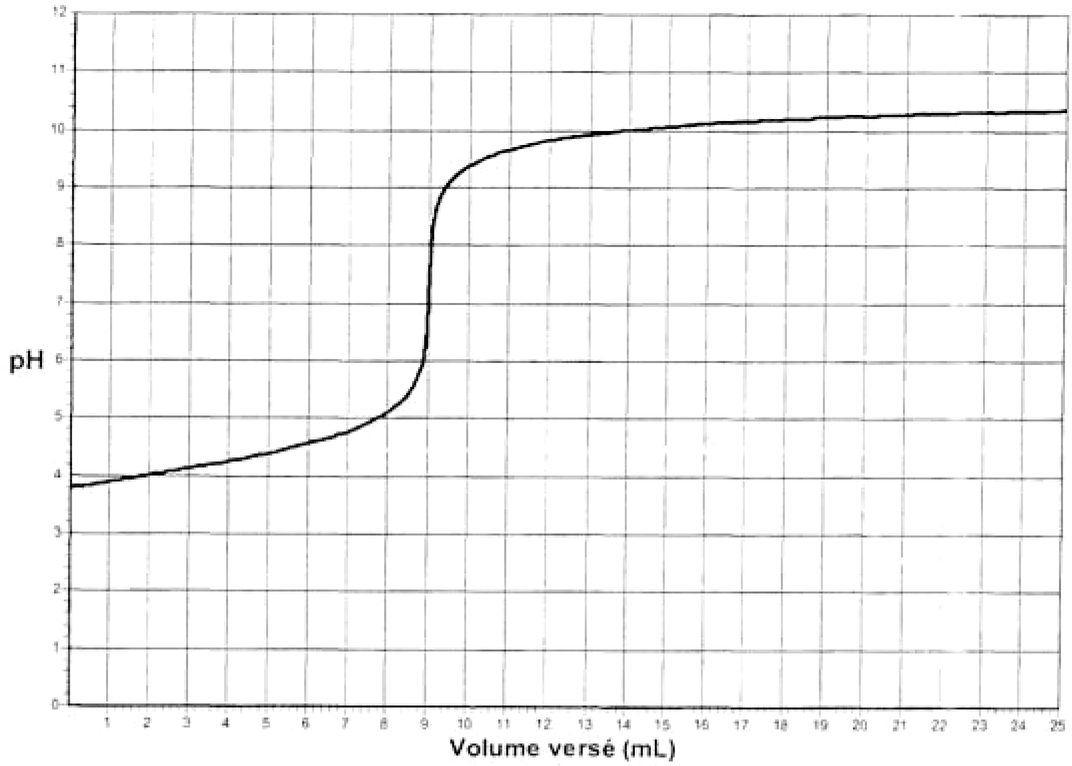
2.3.1. Exprimer la célérité v du son dans l'air à la température absolue T ainsi que v' à T'.
En déduire l'expression de v' en fonction de T, T' et v.

2.3.2. Montrer que la nouvelle fréquence f' du son à la température T' est donnée par la relation :
$f' = \sqrt{\frac{T'}{T}}.f$.

2.3.3. Une oreille moyenne distingue deux sons de fréquence f et f' si le rapport $\log\left(\frac{f'}{f}\right)$ est supérieur à 5.10^{-3}.
L'oreille moyenne pourra-t-elle distinguer deux sons émis avec un écart de température de 7°C ?

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

Courbe pH = f(V) pour le dosage de l'acide ascorbique par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 5,0 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}.

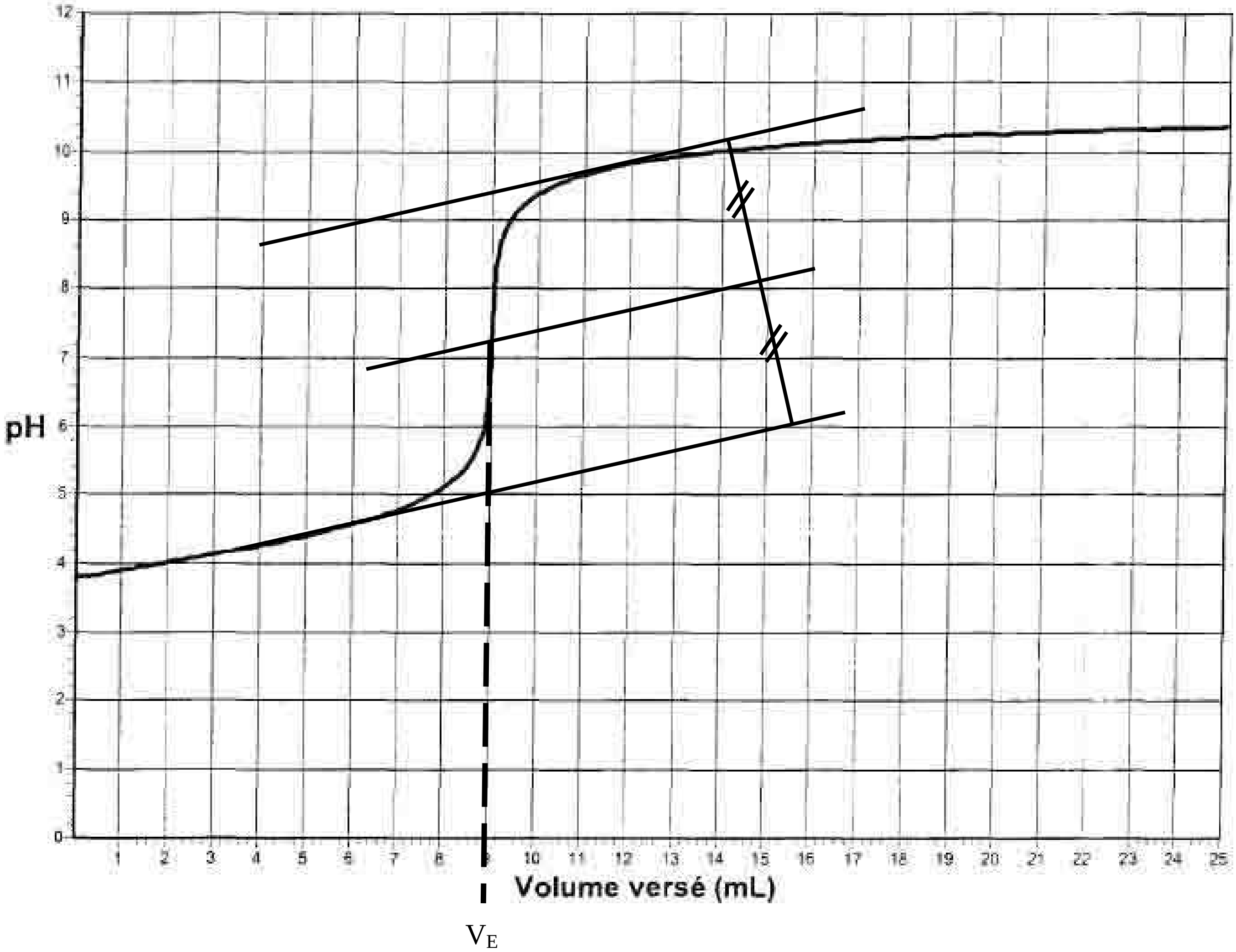


I – Dosage acido-basique de la solution d'acide ascorbique

1. $C_6H_8O_{6\,(aq)} + HO^-_{(aq)} = C_6H_7O_6^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

2. A l'équivalence, il y a changement de réactif limitant. Les réactifs ont alors été introduits dans les proportions stœchiométriques.

3. On détermine le volume équivalent par la méthode des tangentes : **V_E = 9,0 mL**



4. A l'équivalence, n_{HO^-} versée = $n_{C_6H_8O_6}$ initiale.

Soit $C_b.V_E = C_a.V_a$

$C_a = \dfrac{C_b.V_E}{V_a}$

$C_a = \dfrac{5,0\times10^{-4}\times9,0}{10,0}$ = **$4,5\times10^{-4}$ mol.L^{-1}** concentration molaire en acide ascorbique de la solution titrée.

II – Dosage par oxydoréduction de la solution d'acide ascorbique

1. Les volumes doivent être mesurés avec précision, on utilisera des pipettes jaugées de 10,0 mL et de 20,0 mL.

2.a) $n_{I_2\,(initial)} = C_2.V_2$

2.b) couple $C_6H_6O_{6(aq)} / C_6H_8O_{6(aq)}$: oxydation $\quad C_6H_8O_{6(aq)} = C_6H_6O_{6(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2\,e^-$

couple $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$: réduction $\quad I_{2(aq)} + 2\,e^- = 2\,I^-_{(aq)}$

équation de la première étape : $\quad \mathbf{C_6H_8O_{6(aq)} + I_{2(aq)} = C_6H_6O_{6(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)}}$

3.a) couple $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$: oxydation $\quad 2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^-$

couple $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$: réduction $\quad I_{2(aq)} + 2\,e^- = 2\,I^-_{(aq)}$

équation de la deuxième étape : $\quad \mathbf{2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + I_{2(aq)} = S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)}}$

3.b) $n_{I_2\,(excès)} = \dfrac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2}$

$n_{I_2\,(excès)} = \dfrac{C_3.V_E}{2}$

$n_{I_2\,(excès)} = \dfrac{2,4\times10^{-3}\times12,9\times10^{-3}}{2}$ = $1,5\times10^{-5}$ mol de diiode a réagi au cours de cette deuxième étape.

4.a) Le diiode introduit initialement a réagi avec l'acide ascorbique (quantité $n_{(1)}$), après cette réaction il restait du diiode en excès (quantité $n_{I_2\,(excès)}$) qui a réagi lors du titrage par le thiosulfate.

Soit $n_{I_2\,(initial)} = n_{I_2\,(1)} + n_{I_2\,(excès)}$

D'après l'équation chimique de la première étape $n_{I_2\,(1)} = n_{C_6H_8O_6}$.

donc $n_{I_2\,(initial)} = n_{C_6H_8O_6} + n_{I_2\,(excès)}$

$n_{C_6H_8O_6} = n_{I_2\,(initial)} - n_{I_2\,(excès)}$

$n_{C_6H_8O_6} = C_2.V_2 - \dfrac{C_3.V_E}{2}$

4.b) $n_{C_6H_8O_6} = C_a.V_1 = C_2.V_2 - \dfrac{C_3.V_E}{2}$

$C_a = \dfrac{C_2.V_2}{V_1} - \dfrac{C_3.V_E}{2V_1}$

$C_a = \dfrac{1,0\times10^{-3}\times20,0}{10,0} - \dfrac{2,4\times10^{-3}\times12,9}{2\times10,0}$

$\mathbf{C_a = 4,5\times10^{-4}\ mol.L^{-1}}$

III – Conclusion

1. On obtient la même concentration molaire avec les deux méthodes.

2. concentration massique : $\mathbf{t = C_a.M}$

$t = 4,5\times10^{-4}\times(6\times12,0 + 8\times1,0 + 6\times16,0)$

$t = 4,5\times10^{-4}\times176$

$t = 7,9\times10^{-2}$ g.L^{-1} = **79 mg.L^{-1}**

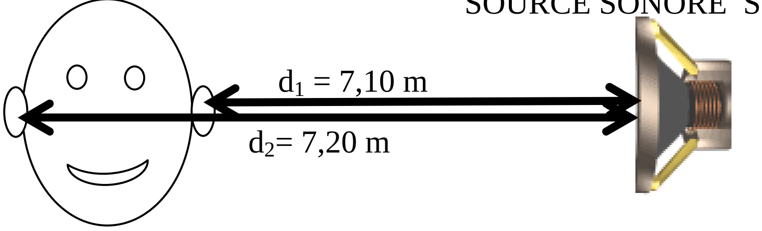
1. <u>Ondes sonores</u>

1.1. **L'onde sonore qui se propage dans l'air est une onde** mécanique, progressive et longitudinale.

1.2. Soit t_0 la date de début d'émission du son.

Soit t_1 la date à laquelle le son parvient à l'oreille la plus proche.

Soit t_2 la date à laquelle le son parvient à la seconde oreille.



$v = \dfrac{d_1}{t_1 - t_0} = \dfrac{d_2}{t_2 - t_0}$

avec $t_0 = 0$: $v = \dfrac{d_1}{t_1}$ soit $t_1 = \dfrac{d_1}{v}$

$v = \dfrac{d_2}{t_2}$ soit $t_2 = \dfrac{d_2}{v}$

$\tau = t_2 - t_1$ est le retard de perception entre les oreilles.

$\tau = \dfrac{d_2}{v} - \dfrac{d_1}{v} = \dfrac{d_2 - d_1}{v}$

$\tau = \dfrac{7,20 - 7,10}{340}$ = $\mathbf{2,94\times10^{-4}\ s}$

Le retard étant supérieur à $1,0\times10^{-4}$ s, l'auditeur **peut déterminer** la direction de la source sonore.

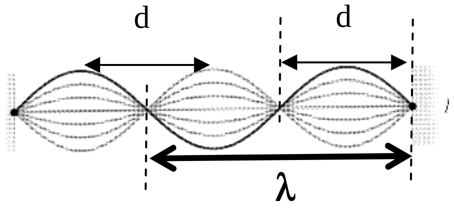
2. <u>Tuyaux sonores à embouchure de flûte</u>

2.1. Tuyau sonore ouvert aux deux extrémités

2.1.1. Dans la colonne d'air, il s'établit des **ondes stationnaires**.

2.1.2. La fréquence du son caractérise sa **hauteur**.

2.1.3. Pour une corde tendue, deux ventres (ou deux nœuds) consécutifs sont séparés d'une distance $\boxed{d = \dfrac{\lambda}{2}}$



D'autre part $\boxed{\lambda = \dfrac{v}{f}}$.

D'après le texte, à une extrémité ouverte, est toujours situé un ventre de vibration.

Ainsi dans le tuyau de longueur L, il y a un nombre entier de demi-fuseaux : $\boxed{L = n.\dfrac{\lambda}{2}}$.

En considérant que le tuyau vibre suivant le mode fondamental : **n = 1**.

V N V

Si on note f la fréquence du mode fondamental, alors $L = \dfrac{\lambda}{2} = \boxed{\dfrac{v}{2f}}$.

2.1.4. D'après la relation précédente $L = \dfrac{v}{2f}$, plus f diminue et plus L augmente.

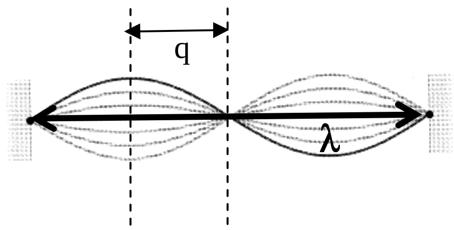
Un son de basse fréquence est perçu comme étant grave.
L'affirmation « À un tuyau long, correspond un son grave » est donc **vraie**.

2.1.5. L'harmonique de rang 2 du tuyau de longueur L a pour fréquence $f_2 = 2$ f.
Cette fréquence f_2 correspond au fondamental du tuyau de longueur L_2.

$L_2 = \dfrac{v}{2f_2} = \dfrac{v}{2\times 2f}$, comme $\boxed{\mathbf{L} = \dfrac{v}{2f}}$ alors $\boxed{\mathbf{L_2} = \dfrac{L}{2}}$.

2.2. Tuyau sonore fermé à une extrémité

2.2.1. Pour une corde tendue entre deux points fixes :
- soit q la distance entre un ventre et un nœud,
- soit λ la longueur d'onde.



On a : $q = \dfrac{\lambda}{4}$

Pour le tuyau : D'après le texte, à une extrémité fermée, est toujours situé un nœud de vibration ; à une extrémité ouverte, est toujours situé un ventre de vibration.

V N

$L_0 = \dfrac{\lambda}{4}$

D'autre part $\boxed{\lambda = \dfrac{v}{f}}$.

Si on note f_0 la fréquence du mode fondamental, alors $L_0 = \dfrac{\lambda}{4} = \dfrac{v}{4f_0}$, finalement $\boxed{f_0 = \dfrac{v}{4L_0}}$

2.2.2. Pour le tuyau ouvert aux deux extrémités $L = \dfrac{v}{2f}$.

Pour le tuyau fermé à une extrémité $L_0 = \dfrac{v}{4f_0}$.

Les deux tuyaux ont même longueur $L = L_0$, alors $\dfrac{v}{2f} = \dfrac{v}{4f_0}$ donc $2f.v = 4f_0.v$, ou $2f = 4f_0$.

Finalement $\mathbf{f = 2\ f_0}$, l'affirmation « Un tuyau ouvert aux deux extrémités sonne avec une fréquence double de celle d'un tuyau de même longueur fermé à une extrémité » est **vraie**.

2.3. Influence de la température sur la fréquence du son émis

$$\left.\begin{array}{l} \textbf{2.3.1. } v = k.\sqrt{T} \text{ soit } k = \dfrac{v}{\sqrt{T}} \\ \text{Et } v' = k.\sqrt{T'}\text{, soit } k = \dfrac{v'}{\sqrt{T'}} \end{array}\right\} \quad \dfrac{v}{\sqrt{T}} = \dfrac{v'}{\sqrt{T'}} \text{ alors } v' = \dfrac{v.\sqrt{T'}}{\sqrt{T}} \boxed{= v.\sqrt{\dfrac{T'}{T}}}$$

2.3.2. Au 2.1.3. on a établi $L = \dfrac{v}{2f}$, soit $v = 2L.f$.

De la même manière v' = 2L.f ', la longueur du tuyau n'a pas changé.

$2L.f' = 2L.f\,.\sqrt{\dfrac{T'}{T}}$

$f' = f\,.\sqrt{\dfrac{T'}{T}}$

2.3.3. $\dfrac{f'}{f} = \sqrt{\dfrac{T'}{T}} = \left(\dfrac{T'}{T}\right)^{1/2}$

$\log \dfrac{f'}{f} = \log \left(\dfrac{T'}{T}\right)^{1/2} = \dfrac{1}{2}\log \left(\dfrac{T'}{T}\right)$

La température θ = 15°C, et T = 273,15 + θ, donc T = 288 K

addition : on ne garde pas de décimales puisque θ n'en comporte pas.

La température augmente de 7°C soit 7 K alors T' = 295 K

$\log \dfrac{f'}{f} = \dfrac{1}{2}\log \left(\dfrac{295}{288}\right) = \mathbf{5{,}21.10^{-3}}$. Cette valeur est proche, voire égale à celle à partir de laquelle l'oreille distingue les deux sons (l'énoncé donnant ce rapport avec un seul chiffre significatif : 5.10^{-3}).

Ainsi on peut penser que l'oreille ne distinguerait pas les deux sons ou alors avec beaucoup de difficulté.