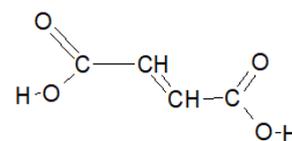


EXERCICES. L'ANALYSE PAR MÉTHODES CHIMIQUES

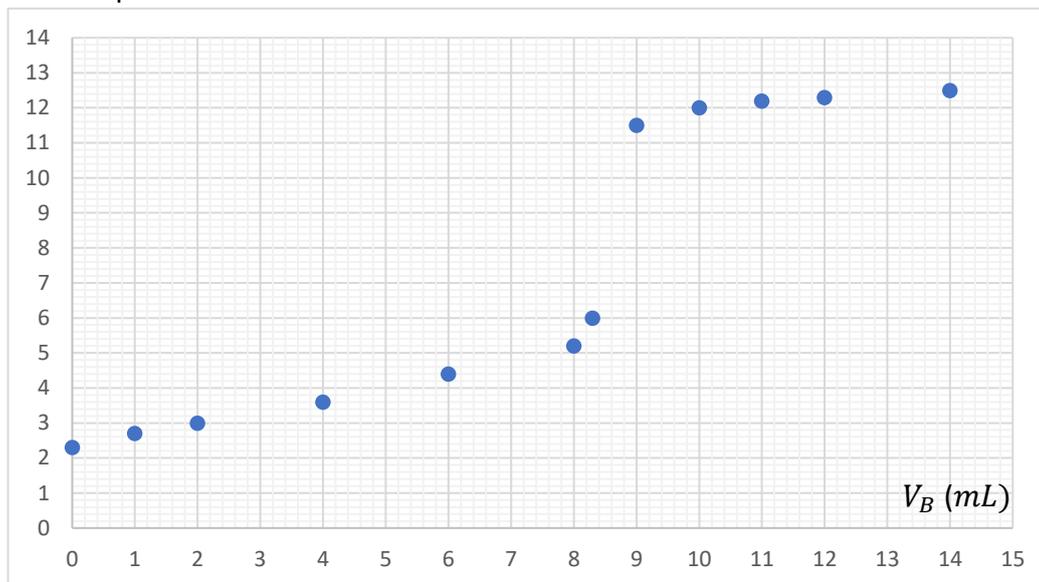
Exercice 1. Un traitement à base d'acide fumarique

L'acide fumarique (formule **ci-contre** et noté AH_2), de masse molaire $116,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, est un composé synthétisé normalement par la peau lorsqu'elle est exposée au Soleil.



Lorsque ce processus est déficient, l'être humain développe une maladie de la peau :

le psoriasis. On souhaite ici vérifier l'indication portée sur l'étiquette d'un traitement du psoriasis sous forme d'une gélule, à l'aide d'un titrage acido-basique par suivi pH-métrique. On dissout une gélule dans une fiole jaugée de $100,0 \text{ mL}$ qu'on complète avec de l'eau distillée et on titre un volume $V_A = (10,0 \pm 0,1) \text{ mL}$ de la solution S préparée par de la soude de concentration molaire $c_B = (1,00 \pm 0,03) \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La courbe d'évolution du pH en fonction du volume de soude versé est donnée ci-dessous :



1. Écrire la formule de Lewis de l'acide fumarique et montrer que c'est un diacide, c'est-à-dire qu'il peut perdre deux ions H^+ . Données des électronégativités : H : 2,1 C : 2,1 O : 3,5
2. Rappeler la formule de la soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium).

La réaction support du titrage met en jeu les couples de l'acide fumarique AH_2/A^{2-} et un de l'eau H_2O/HO^- .

Son équation est : $AH_{2(aq)} + 2HO^-_{(aq)} \rightarrow A^{2-}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$

3. À l'aide de la courbe, déterminer le volume de soude versé à l'équivalence.
4. Justifier le choix de l'indicateur coloré acido-basique à utiliser pour effectuer le même titrage parmi :

indicateur coloré	teinte acide	zone de virage	teinte basique
Hélianthine	rouge	2,4 - 4,4	jaune
Rouge de crésol	jaune	7,2 - 8,8	rouge
Jaune d'alizarine	jaune	10,1- 12,1	violet

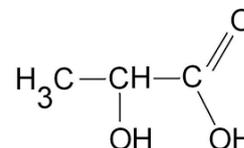
5. Déterminer la concentration en masse d'acide fumarique de la solution S .
6. Déterminer la masse m_{exp} d'acide fumarique dans la gélule accompagnée de son incertitude calculée

avec la formule : $\frac{U(m_{exp})}{m_{exp}} = \sqrt{\left(\frac{U(c_B)}{c_B}\right)^2 + \left(\frac{U(V_A)}{V_A}\right)^2 + \left(\frac{U(V_E)}{V_E}\right)^2}$ avec $U(V_E) = 0,1 \text{ mL}$

7. Le fabricant affiche une valeur de 500 mg . Cette information est-elle valide ?
On considère qu'il y a concordance entre le résultat d'une mesure X_{mes} et une valeur de référence X_{ref} si le quotient $\frac{|X_{mes} - X_{ref}|}{u(X)}$, où $u(X)$ est l'incertitude-type associée à la mesure, est inférieur à 2.

Exercice 2. Étude de l'acide lactique et dosage dans le sang

Des tests d'effort sont pratiqués par des vétérinaires afin d'évaluer la condition physique des chevaux. Celle-ci est liée à l'apparition d'acide lactique (formule ci-contre) dans les muscles pouvant entraîner des crampes douloureuses après un exercice physique prolongé.



Données :

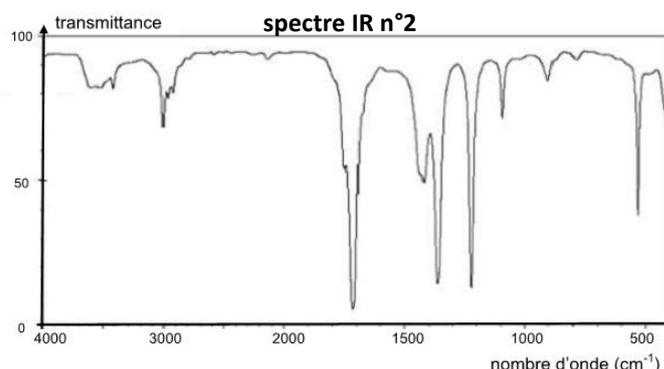
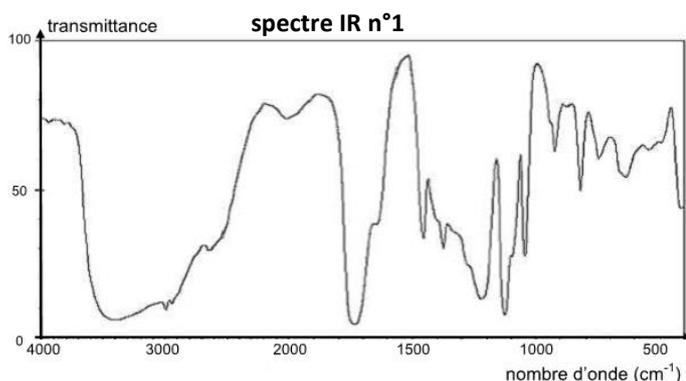
- couples acide/base : $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ et acide lactique/ion lactate noté AH/A^-
- masse molaire de l'acide lactique : $90,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- données spectroscopiques :

liaison	C = O	O – H dans un acide carboxylique	O – H dans un alcool	N – H
bande d'absorption $\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1700-1800 bande forte et fine	2600 – 3200 bande forte et très large	3200 – 3400 bande forte et large	3100-3300 bande large et intense

1^{ère} partie. L'acide lactique

1. Entourer les groupes caractéristiques présents dans la molécule et les nommer.
2. Donner les formules de Lewis de l'acide lactique et de l'ion lactate, sa base conjuguée, sachant que l'hydrogène d'un groupe carboxyle a un caractère acide plus fort que celui d'un groupe hydroxyle.
3. Parmi les spectres IR proposés ci-dessous, choisir en justifiant celui correspondant à l'acide lactique.

Données : tableau des bandes d'absorption caractéristiques dans le cours



2^{ème} partie. Dosage de l'acide lactique dans le sang d'un cheval

Un vétérinaire prélève sur un cheval un volume $V_{\text{sang}} = 1,00 \text{ mL}$ de sang dont il extrait l'acide lactique. Cet acide est dissous dans l'eau pour obtenir une solution S de volume $V_S = (50,00 \pm 0,05) \text{ mL}$. Il réalise le titrage de la totalité de cette solution S par de la soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire $c_1 = (1,00 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour un volume versé $V_E = (4,0 \pm 0,4) \text{ mL}$.

4. Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.
5. Écrire l'équation de la réaction acido-basique support du titrage entre l'acide lactique (AH) et les ions hydroxyde HO^- .
6. Déterminer la concentration molaire C_S en acide lactique de la solution S .
7. En déduire la concentration en masse $C_{m,\text{sang}}$ en acide lactique dans le sang du cheval.
8. Évaluer l'incertitude-type sur $C_{m,\text{sang}}$ sachant que : $\frac{U(C_{m,\text{sang}})}{C_{m,\text{sang}}} = \sqrt{\left(\frac{U(c_1)}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{U(V_S)}{V_S}\right)^2 + \left(\frac{U(V_E)}{V_E}\right)^2}$
9. En déduire un encadrement de la concentration en masse d'acide lactique dans le sang du cheval.

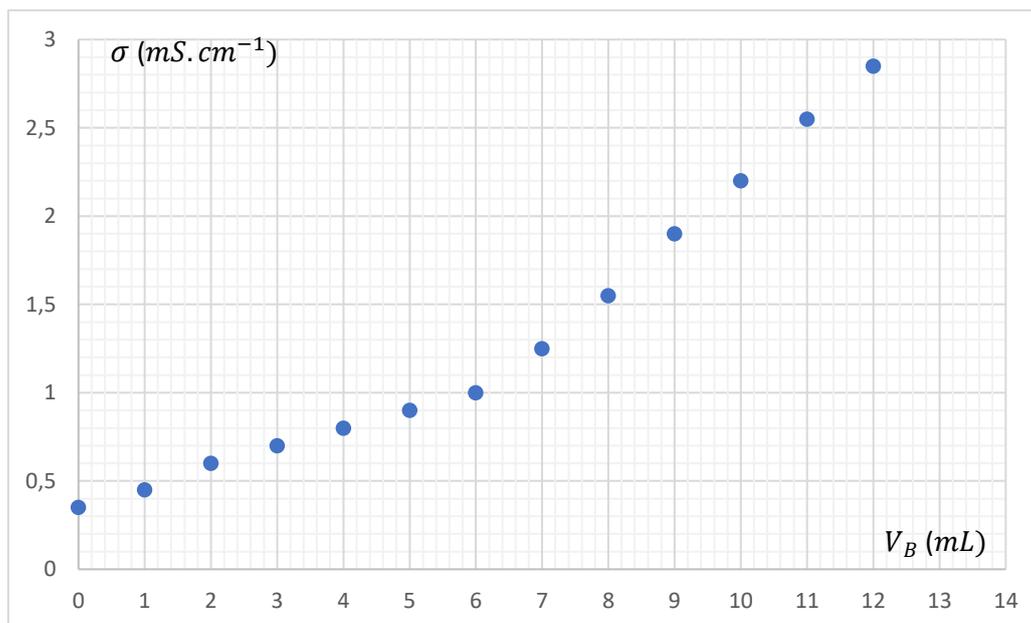
Exercice 3. Analyse d'un beurre

L'acide butanoïque est l'un des composés responsables de l'odeur très forte et du goût piquant de certains fromages et beurres rances. Un beurre est rance si son pourcentage massique en acide butanoïque est supérieur ou égal à 4%.



On analyse un beurre en suivant le mode opératoire suivant :

- Dans un bécher, on introduit une masse $m_0 = 8,0 \text{ g}$ de beurre fondu auquel on ajoute un grand volume d'eau distillée, on obtient une solution S . On agite ensuite afin de dissoudre dans l'eau la totalité de l'acide butanoïque.
- On plonge dans le bécher la sonde d'un conductimètre, puis on ajoute progressivement de la soude de concentration molaire $c_B = 4,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et on mesure après chaque ajout de solution titrante la conductivité de la solution. On obtient alors la courbe donnée ci-dessous :



Données : masses molaires en g.mol^{-1} : $H: 1,0$ $C : 12,0$ $O : 16,0$

1. Donner la formule de Lewis de l'acide butanoïque et de l'ion butanoate, sa base conjuguée.
2. Rappeler la formule de la soude.
3. Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.
4. Écrire l'équation de la réaction de titrage sachant que les couples mis en jeu sont ceux de l'acide butanoïque (noté AH) et un des couples de l'eau.
5. Justifier qualitativement l'allure de la courbe de titrage et en déduire le volume de soude versé à l'équivalence. **Donnée :** $\lambda_{HO^-} > \lambda_{A^-}$
6. Déterminer à l'aide du titrage la quantité de matière d'acide butanoïque dans la masse m_0 de beurre.
7. Le beurre est-il rance ?

Exercice 4. Contrôle de la qualité d'un lait

Le lait de vache est un liquide biologique de densité 1,03. Il est constitué de 87 % d'eau, 4,7 % de lactose et de 3,5 à 4 % de matières grasses (proportions en masse). Il renferme aussi de la caséine, des vitamines A et D, et des ions minéraux : calcium, sodium, potassium, magnésium, chlorure... L'industrie laitière met en œuvre divers contrôles de qualité du lait, avant de procéder à sa transformation (production de yaourts par exemple) ou à sa commercialisation. Cet exercice est consacré à un de ces tests : le dosage de la teneur en ions chlorure.

Données :

➤ masses molaires atomiques :

élément	H	C	N	O	Na	Cl	Ag
M (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	35,5	107,9

➤ conductivités molaires ioniques à 25 °C

ion	Ag ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
λ (mS.m ² .mol ⁻¹)	6,19	7,63	7,14

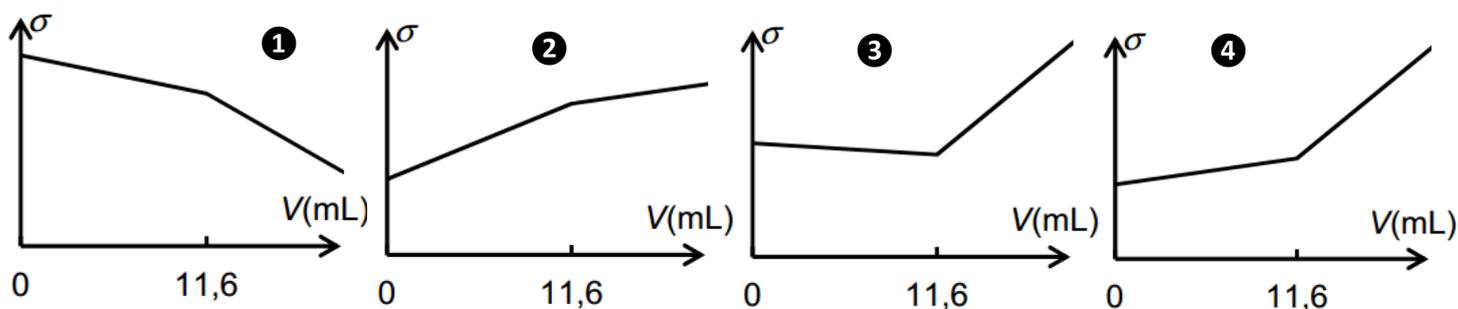
Document. Pourquoi doser les ions chlorures dans le lait ?

La mammite est une maladie fréquente dans les élevages de vaches laitières. Il s'agit d'une inflammation de la mamelle engendrant la présence de cellules inflammatoires et de bactéries dans le lait. La composition chimique et biologique du lait est alors sensiblement modifiée. La concentration de lactose diminue, tandis que la concentration en ions sodium et en ions chlorure augmente. Cette altération du lait le rend impropre à la consommation. Dans le lait frais normal, la concentration massique en ions chlorure est comprise entre 0,8 g.L⁻¹ et 1,2 g.L⁻¹. Pour un lait « mammiteux », cette concentration est égale ou supérieure à 1,4 g.L⁻¹.

Dans un laboratoire d'analyse, une technicienne titre un volume $V_L = 20,0$ mL de lait, mélangé à 200 mL d'eau distillée, par une solution de nitrate d'argent ($Ag^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$) de concentration molaire $c_t = 5,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Les ions argent réagissent avec les ions chlorure pour former un précipité de chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$ selon l'équation : $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)}$. Le titrage est suivi par conductimétrie. Le volume versé à l'équivalence déterminé par la technicienne est $V_E = 11,6$ mL.

Questions

- Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.
- Parmi les représentations graphiques suivantes, quelle est celle qui représente l'allure de l'évolution de la conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent versé ? Justifier soigneusement.



- Le lait analysé est-il « mammiteux » ?
Détaillez soigneusement le raisonnement et les calculs.

Exercice 5. Analyse d'un déboucheur de canalisations domestiques

Le DESTOP® est un produit ménager corrosif qui permet de déboucher les canalisations. Sur l'étiquette on trouve l'indication suivante : « ...contient 20% en masse d'hydroxyde de sodium ». L'objectif est ici de tester cette information par titrage. On considère, pour simplifier, que le DESTOP® est uniquement constitué d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$).

Données :

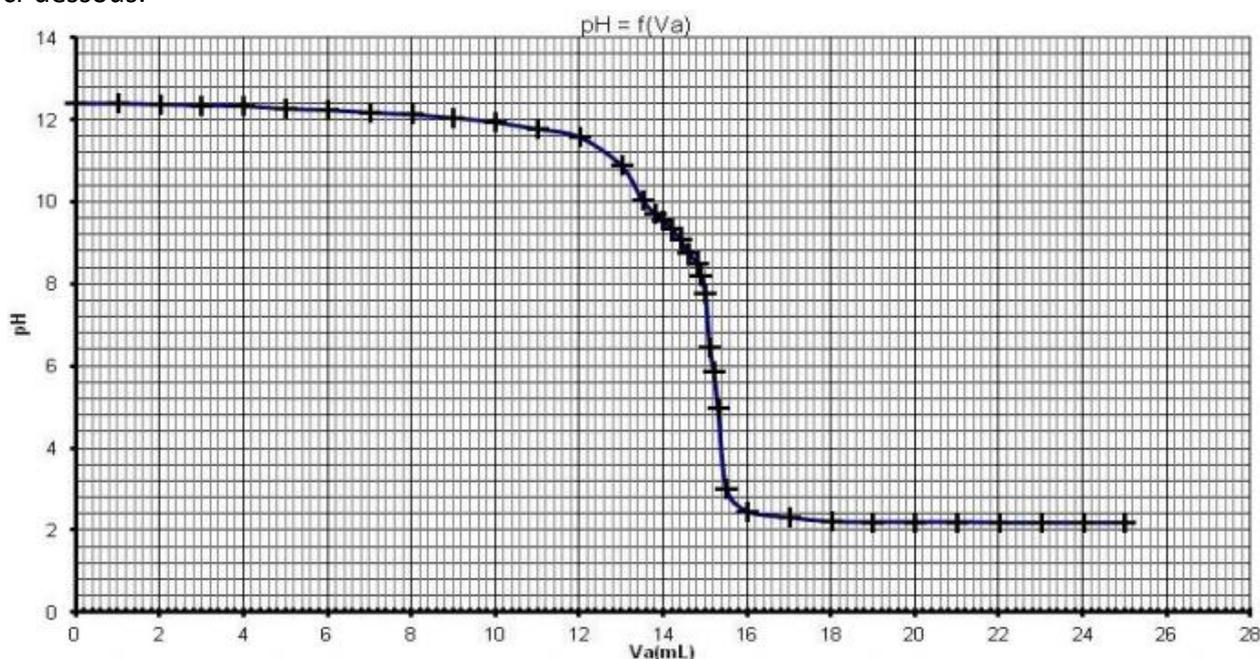
➤ masse molaire de l'hydroxyde de sodium : $M = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$

➤ conductivités molaires ioniques à 25°C

ions	HO^-	H_3O^+	Na^+	Cl^-
λ_i ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)	20	35	5,0	7,6

1^{ère} partie : titrage pH-métrique

On titre pH-métriquement les ions hydroxyde HO^- présents dans un volume $V_b = 5,0 \text{ mL}$ de DESTOP® dilué 20 fois, par les ions oxonium d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration $c_a = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction support du titrage est : $HO^-_{(aq)} + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O_{(l)}$. La courbe du titrage est donnée ci-dessous.

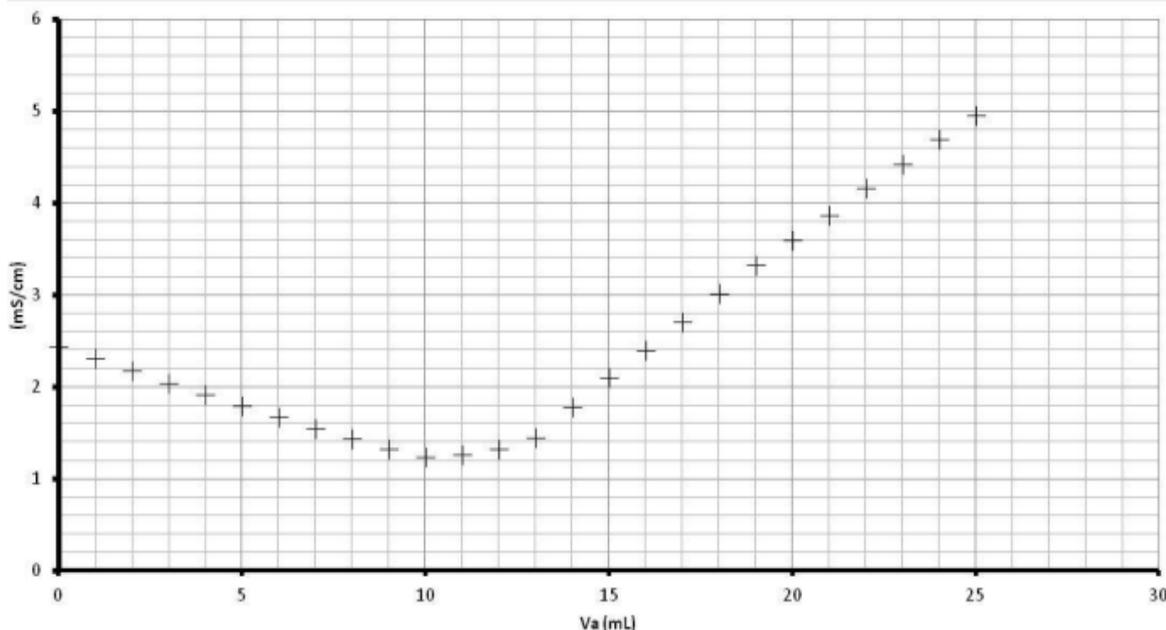


1. Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.
2. À l'aide de la courbe, déterminer la concentration en masse d'hydroxyde de sodium dans de DESTOP®. Justifier soigneusement le raisonnement.
3. Sachant que la densité du Destop® est de 1,20, déterminer le pourcentage massique en hydroxyde de sodium dans le Destop®. Le résultat est-il cohérent avec l'indication de l'étiquette ?
4. Choisir en justifiant l'indicateur coloré acido-basique adapté à ce titrage parmi les trois proposés :

indicateur coloré	teinte acide	zone de virage	teinte basique
hélianthine	rouge	2,4 - 4,4	jaune
bleu de Bromothymol	jaune	6,0 - 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 - 9,9	rose

2^{ème} partie : titrage conductimétrique

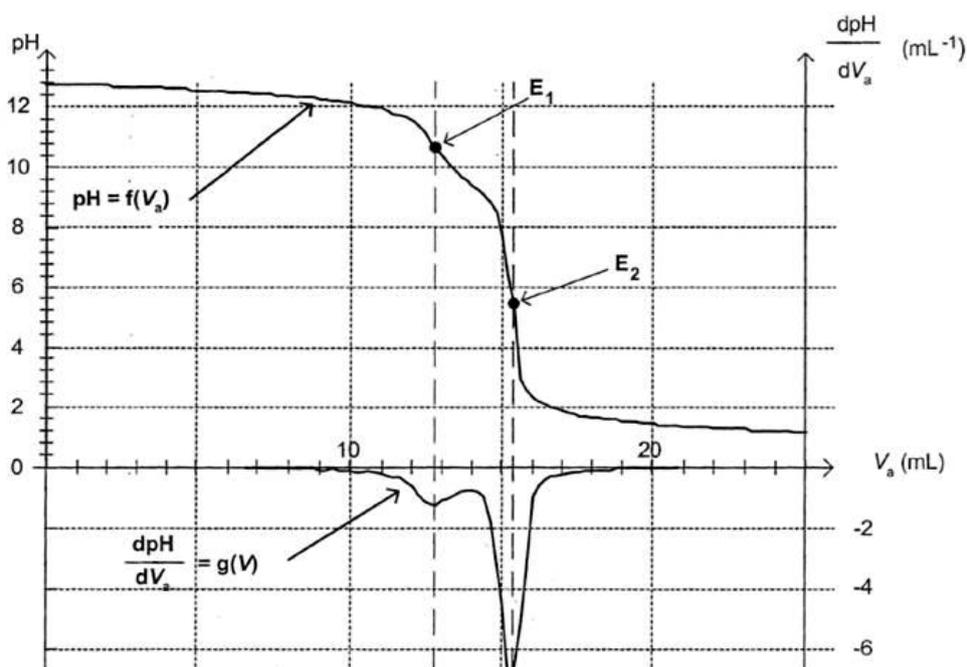
On titre cette fois-ci conductimétriquement les ions hydroxyde présents dans un volume de 20,0 mL de DESTOP® dilué 100 fois par une les ions oxonium d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0,100 \text{ mol. L}^{-1}$. La courbe de titrage est donnée ci-dessous :



- Justifier l'allure de la courbe à l'aide de l'équation de la réaction de titrage et des conductivités ioniques données ci-dessous.
- À l'aide de la courbe, déterminer la concentration en masse d'hydroxyde de sodium dans de DESTOP®. Conclure.

3^{ème} partie : présence d'ammoniac dans le DESTOP®

En réalité, la solution commerciale ne contient pas que de l'hydroxyde de sodium en solution. En effet, quand on ouvre prudemment une bouteille, il se dégage notamment, une odeur d'ammoniac NH_3 qui est la base du couple NH_4^+/NH_3 . La courbe de titrage pH-métrique obtenue dans la 1^{ère} partie fait apparaître en fait deux équivalences : l'une pour les ions hydroxyde HO^- (E_1) et l'autre pour NH_3 (E_2) :



- En supposant que l'ammoniac est toujours présent dans le mélange à la première équivalence E_1 , déterminer le pourcentage massique en ammoniac dans le Destop®. Détailler soigneusement le raisonnement.

Masse molaire de l'ammoniac : $M = 17,0 \text{ g. mol}^{-1}$