Exercices sur les dosages

Exercice 1 : 14 p 477

Exercice 2 : 30 p 482

Exercice 3 : vitamine C

À la fin du XVI^{e} siècle, beaucoup de marins succombaient au scorbut. Cette mortalité était due à une carence en vitamine C aussi appelée « acide ascorbique ». Il s'agit d'un acide organique ayant entre autres des propriétés anti-oxydantes. Il est présent dans les citrons, les jus de fruits et les légumes frais.
Le nom « ascorbique » vient du préfixe grec *a* (privatif) et de *scorbut*, signifiant littéralement anti-scorbut.
La vitamine C intervient dans de nombreuses réactions d'oxydo-réduction dans l'organisme, dans le métabolisme du fer et des acides aminés.

On envisage d'effectuer le titrage conductimétrique d'une solution S' d'acide ascorbique dont la concentration molaire est de l'ordre de 6×10^{-3} mol.L^{-1} par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c'_B = 1{,}00 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}. On dispose de pipettes jaugées de 10,0 mL, 20,0 mL et 25,0 mL ainsi que de fioles jaugées de 50,0 mL, 100 mL, 200,0 mL et 250,0 mL.

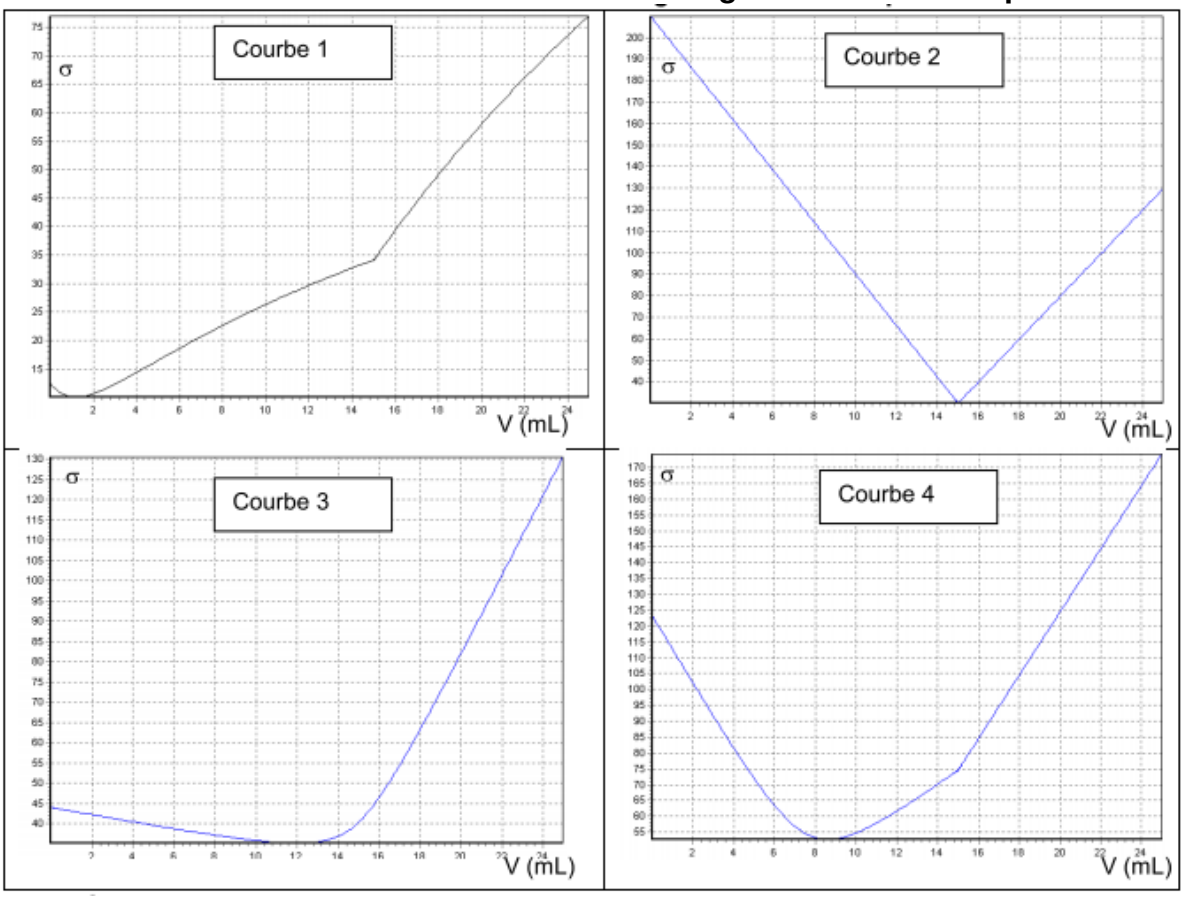
1) Expliquer pourquoi il n'est pas pertinent de titrer la solution d'acide ascorbique S' par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire c'_B.

2) À partir des réactifs proposés, établir un protocole expérimental permettant d'effectuer le titrage conductimétrique en précisant :

- les éventuelles adaptations effectués au niveau des concentrations ;
- le volume de solution d'acide ascorbique prélevé.

3) Plusieurs allures de courbes modélisant ce titrage sont proposées ci-dessous. En argumentant, identifier la courbe qui peut correspondre au titrage conductiùétrique de l'acide ascorbique par la solution d'hydroxyde de sodium.

Allures de courbes de titrages conductimétriques.



Données :

- Masses molaires atomiques : $M(H) = 1{,}0$ g.mol^{-1} ; $M(C) = 12{,}0$ g.mol^{-1} ; $M(O) = 16{,}0$ g.mol^{-1}.
- Conductivités molaires ioniques à 25 °C :

$\lambda(HO^-) = 19{,}8$ mS.m^2.mol^{-1} ; $\lambda(Na^+) = 5{,}01$ mS.m^2.mol^{-1} ; λ(ion ascorbate) $= 2{,}5$ mS.m^2.mol^{-1}.

- Acide ascorbique : $C_6H_8O_6$. Soluble dans l'eau. Réagit avec les ions hydroxydes pour donner l'ion ascorbate $C_6H_7O_6^-{}_{(aq)}$ et de l'eau.

Exercice 4 : détermination de la teneur en cuivre d'une pièce de 5 centimes d'euros

La pièce de 5 centimes d'euro est composée d'un centre en acier (constitué essentiellement de fer et de carbone) entouré de cuivre. Elle a un diamètre de 21,25 mm, une épaisseur de 1,67 mm et une masse de 3,93 g.
On cherche par une méthode spectrophotométrique à déterminer la teneur en cuivre d'une telle pièce.

Le cuivre, de masse molaire 63,5 $g.mol^{-1}$, est un métal qui peut être totalement oxydé en ions cuivre (II) par un oxydant puissant tel que l'acide nitrique selon la réaction d'équation :

$$\ldots Cu(s) + \ldots. + \ldots. NO_3^-(aq) \rightarrow \ldots. Cu^{2+}(aq) + \ldots. + \ldots NO(g)$$

Les ions cuivre (II) formés se retrouvent intégralement dissous en solution ; le monoxyde d'azote NO est un gaz peu soluble.
En pratique, on dépose une pièce de 5 centimes dans un erlenmeyer de 100 mL, on place cet erlenmeyer sous la hotte et on met en fonctionnement la ventilation.
Équipé de gants et de lunettes de protection, on verse dans l'erlenmeyer 20 mL d'une solution d'acide nitrique d'une concentration environ égale à 7 $mol.L^{-1}$.
La pièce est alors assez vite oxydée et on obtient une solution notée S_1.
On transfère intégralement cette solution S_1 dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète cette dernière avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution S_2 qui contient également des ions fer (III) provenant de la réaction entre l'acide nitrique et le fer contenu dans le centre d'acier de la pièce.
L'absorbance de la solution S_2 à 800 nm est mesurée, elle vaut 0,575.

1. Étalonnage.

1.1. Déterminer, en argumentant votre réponse, les couleurs attendues pour une solution d'ions cuivre(II) et pour une solution d'ions fer (III). Pour quelle raison choisit-on de travailler à une longueur d'onde de 800 nm ?
1.2. On fait subir à différents échantillons de métal cuivre pur le même traitement que celui décrit ci-dessus pour la pièce. On obtient alors des solutions d'ions cuivre (II) dont on mesure l'absorbance à 800 nm.
Montrer, graphiquement que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour ces solutions d'ions cuivre (II).

2. Détermination de la teneur en cuivre dans la pièce.

2.0. Déterminer l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre le cuivre solide et les ions nitrate.
2.1. Déterminer la masse de cuivre contenue dans la pièce de 5 centimes d'euro.
2.2. En déduire la teneur (ou « pourcentage massique ») en cuivre dans la pièce.

3. Incertitude.

10 groupes d'élèves ont déterminé expérimentalement la masse de cuivre présente dans 10 pièces de 5 centimes de même masse. Leurs résultats sont les suivants :

Groupe	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Masse de cuivre (mg)	260	270	265	263	264	265	262	261	269	267

3.1. Déterminer, grâce aux valeurs trouvées par les élèves, l'incertitude élargie (pour un niveau de confiance de 95 %) sur la mesure de la masse de cuivre dans une pièce.
3.2. En déduire l'intervalle dans lequel devrait se situer le résultat du mesurage de la masse de cuivre avec un niveau de confiance de 95 %.

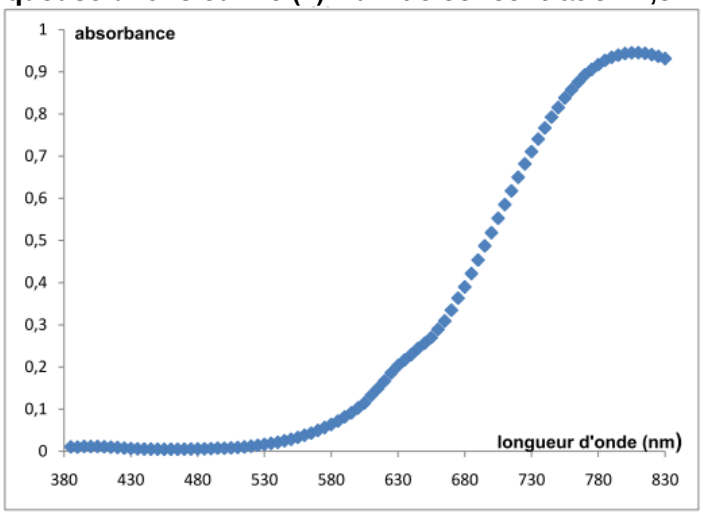
Document 1 : Courbe d'étalonnage.
Tableau donnant l'absorbance *A* à 800 nm de solutions aqueuses contenant des ions cuivre (II), obtenues à partir de divers échantillons de métal cuivre pur :

Masse de l'échantillon de cuivre (mg)	0	25,1	50,6	103,8	206,2	300,6
Concentration ($mol.L^{-1}$)	0	$3,95\times10^{-3}$	$7,97\times10^{-3}$	$1,63\times10^{-2}$	$3,25\times10^{-2}$	$4,74\times10^{-2}$
Absorbance	0	0,055	0,121	0,231	0,452	0,649

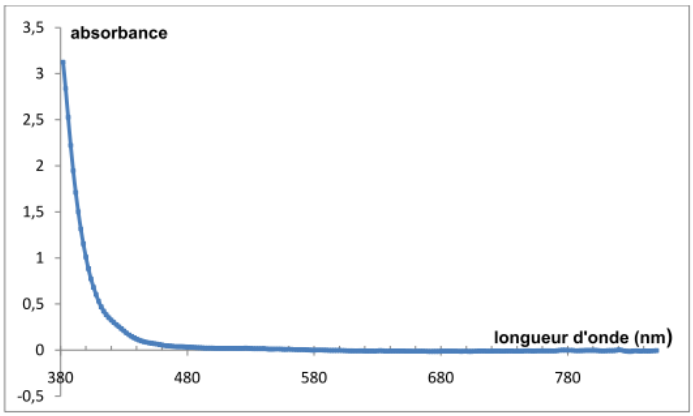
Document 2 : Spectres d'absorption des ions cuivre (II) et fer (III) dans l'eau.

On donne ci-dessous les spectres d'absorption d'une solution d'ions cuivre (II) et d'une solution d'ions fer (III), ainsi qu'un tableau reliant longueur d'onde d'absorption et couleur complémentaire. Le « blanc » a été fait avec de l'eau pure.

Solution aqueuse d'ions cuivre (II) Cu^{2+} de concentration $7{,}5\times10^{-3}$ mol.L^{-1}



Solution aqueuse d'ions fer (III) Fe^{3+} de concentration $5{,}0\times10^{-2}$ mol.L^{-1}



couleur absorbée	violet	bleu	vert	jaune	orange	Rouge
longueur d'onde d'absorption (nm)	400-424	424-491	491-575	575-585	585-647	647-850
couleur complémentaire	jaune-vert	jaune	pourpre	bleu	vert-bleu	bleu-vert

Document 3 : Incertitude sur un mesurage.

On rappelle les différentes formules intervenant dans la détermination de l'incertitude sur le résultat du mesurage d'un ensemble de n valeurs $\{x_1, x_2 \ldots x_n\}$:

Écart-type : $\sigma_{n-1} = \sqrt{\dfrac{\Sigma_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2}{n-1}}$

Incertitude-type sur la moyenne : $u(\overline{x}) = \dfrac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$

Incertitude élargie sur la moyenne : $U(\overline{x}) = k.u(\overline{x})$,

avec : k = 1 pour un niveau de confiance de 68% ;
k = 2 pour un niveau de confiance de 95% ;
k = 3 pour un niveau de confiance de 98% ;

Exercice 5 : Détermination de la teneur en ions chlorure d'un lait

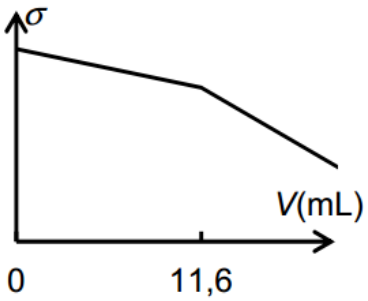
La mammite est une maladie fréquente dans les élevages de vaches laitières. Il s'agit d'une inflammation de la mamelle engendrant la présence de cellules inflammatoires et de bactéries dans le lait. La composition chimique et biologique du lait est alors sensiblement modifiée. La concentration de lactose 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 20,0 mL de lait mélangé à 200 mL d'eau déminéralisée par une solution de nitrate d'argent ($Ag^+_{(aq)}+NO_3^-{}_{(aq)}$) de concentration molaire 5,00 x 10^{-2} $mol.L^{-1}$. Les ions argent réagissent avec les ions chlorure pour former un précipité de chlorure d'argent $AgCl_{(S)}$. Le titrage est suivi par conductimétrie. Le volume équivalent déterminé par la technicienne est 11,6 ± 0,1 mL.

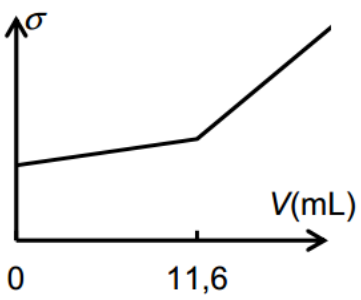
1) Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

2) 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.

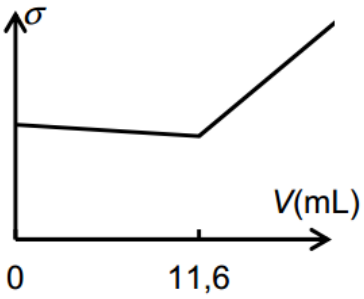
Proposition 1



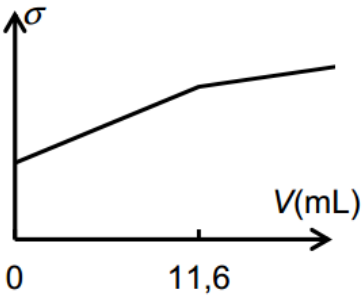
Proposition 2



Proposition 3



Proposition 4



3) Le lait analysé est-il « mammiteux » ? Une réponse argumentée et des calculs rigoureux sont attendus.

Masses molaires atomiques :

Atome	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^-
$\lambda°(mS.m^2.mol^{-1})$	6,19	7,63	7,14

Exercice 6 : 22 p 459