

METHODE CHIMIQUE D'ANALYSE - DOSAGE DIRECT

EXERCICES

Exercice 1 :

Afin de réaliser le titrage de l'ibuprofène contenu dans un comprimé d'« ibuprofène 400 mg » :

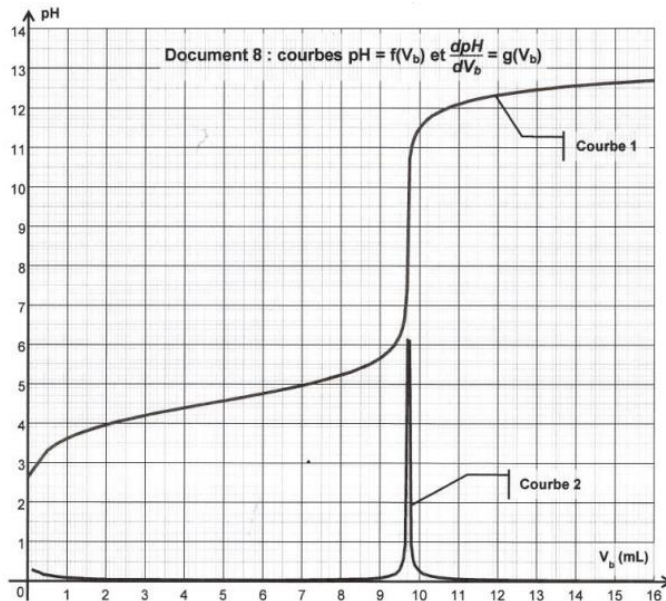
- on réduit en poudre le comprimé dans un mortier à l'aide d'un pilon ;
- on sépare la molécule active des excipients par dissolution dans l'éthanol que l'on évapore ensuite (les excipients sont insolubles dans l'éthanol) ;
- on introduit la poudre obtenue dans un becher et on ajoute environ 40 mL d'eau distillée ;
- le titrage est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire apportée $c_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie (les courbes obtenues sont tracées dans le document 3 ci-après).

3.1. Réaliser un schéma du montage permettant d'effectuer le titrage.

3.2. Définir l'équivalence d'un titrage.

3.3. On rentre dans un tableur-grapheur les différentes valeurs du pH mesurées en fonction du volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. On utilise les fonctionnalités du tableur-grapheur pour dériver le pH par rapport à V_b , la grandeur obtenue est notée $\frac{dpH}{dV_b}$. Les courbes

tracées suite au titrage pH-métrique sont $\text{pH} = f(V_b)$ et $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$ (document 8).



3.3.1. Parmi les courbes 1 et 2, quelle est celle qui représente $\text{pH} = f(V_b)$ et celle qui représente $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$? Justifier.

3.3.2. Déterminer la valeur du volume équivalent V_E par une méthode de votre choix.

On note, à présent, l'ibuprofène $\text{R}-\text{COOH}$.

3.4. À quel couple acide/base appartient l'ion hydroxyde HO^- ?

3.5. Écrire l'équation de la réaction support de titrage.

3.6. Quelles caractéristiques doit posséder une réaction chimique pour être utilisée lors d'un titrage ?

3.9. À l'aide des questions 3.3.2. et 3.5, déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde $n_E(\text{HO}^-)$ versée à l'équivalence et en déduire la quantité de matière $n_i(\text{ibu})$ d'ibuprofène titré.

3.10. Déduire des résultats précédents la masse m d'ibuprofène titré et comparer cette dernière à la valeur attendue.

3.12. Parmi les indicateurs colorés acido-basiques proposés dans le tableau ci-après, quel est celui qui est le mieux adapté au titrage précédent ? Justifier.

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Phénolphthaléine	incolore	8,2 – 10	rose
Jaune d'alizarine	jaune	10,1 – 12,0	rouge-orangé

Données :

Masse molaire de l'ibuprofène : $M(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2) = 206 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 2 :

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 $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ et $1,2 \text{ g.L}^{-1}$. Pour un lait « mammiteux », cette concentration est égale ou supérieure à $1,4 \text{ g.L}^{-1}$.

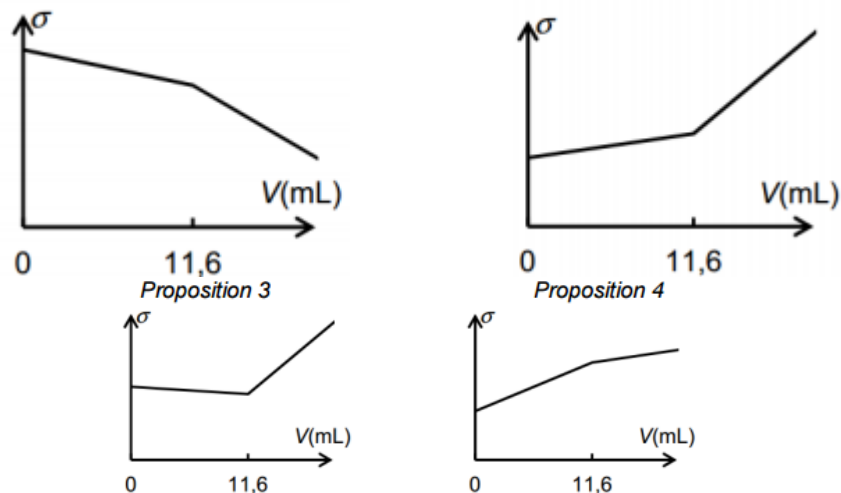
Dans un laboratoire d'analyse, une technicienne titre 20,0 mL de lait mélangé à 200 mL d'eau déminéralisée par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les ions argent réagissent avec les ions chlorure pour former un précipité de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(\text{s})}$. Le titrage est suivi par conductimétrie. Le volume équivalent déterminé par la technicienne est $11,6 \pm 0,1 \text{ mL}$.

2.1. Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

2.2. 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



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

Exercice 3 :

➤ numéros atomiques et masses molaires atomiques :

	H	C	N	O	P
Z	1	6	7	8	15
M (en g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	31,0

3. L'acide phosphorique

Des études récentes laissent penser que l'acide phosphorique, H_3PO_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.

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

Dosage de l'acide phosphorique dans le soda étudié

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

On réalise ensuite le titrage de la boisson dégazée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq})$; $\text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration molaire $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie.

On donne ci-dessous les mesures effectuées lors de ce titrage, V étant le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé :

$V(\text{mL})$	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
pH	2,9	3,1	3,2	3,3	3,6	4,5	5,8	6,2	6,3	6,4	6,4

Dans cette partie, on admet que seul le couple $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})/\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$ intervient et que l'acide benzoïque étant en faible quantité, sa présence influe très peu sur le dosage de l'acide phosphorique.

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 sa santé ?

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.

Exercice 4

L'acide ascorbique, couramment dénommé vitamine C, est un réducteur naturel que l'on qualifie usuellement d'antioxydant. On le trouve dans de nombreux fruits et légumes. Une carence prolongée en vitamine C favorise le scorbut. On a montré que la vitamine C peut prévenir des petits maux quotidiens tels que le rhume ainsi qu'aider dans le traitement de certains cancers.

En pharmacie il est possible de trouver l'acide ascorbique, par exemple sous forme de comprimés « de vitamine C 500 ».

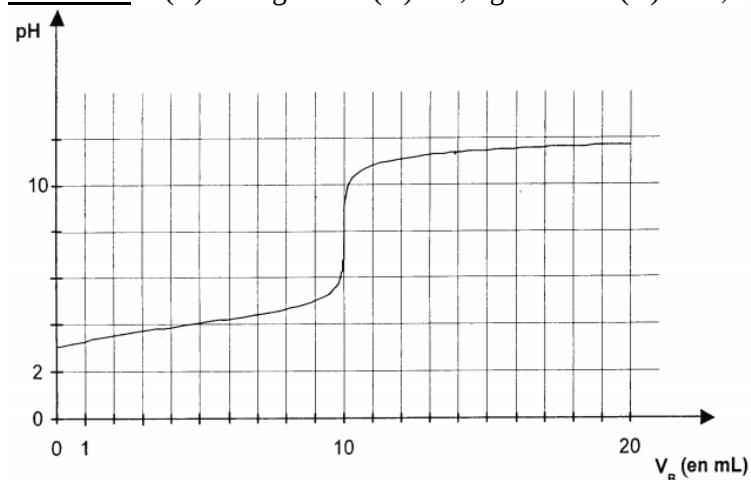
Pour simplifier, l'acide ascorbique, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, sera désigné par HA dans la suite de l'exercice.

On écrase un comprimé de « vitamine C 500 » dans un mortier. On dissout la poudre dans un peu d'eau distillée et l'on introduit l'ensemble dans une fiole jaugée de 100,0 mL; on complète avec de l'eau distillée. Après homogénéisation, on obtient la solution S.

On prélève un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S que l'on dose avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté $C_B = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré convenablement choisi.

On étudie les variations du pH en fonction du volume de solution titrante introduite dans le milieu réactionnel. Le graphe obtenu est donné ci-dessous :

Données : $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$ $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g/mol}$ et $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g/mol}$



- 1) a) Ecrire la réaction support de dosage.
- b) Quelle est la masse, en mg, d'acide ascorbique contenu dans un comprimé ? Expliquer l'indication du fabricant « vitamine C500 ».

2) Quel indicateur coloré peut on utiliser pour ce dosage parmi ceux proposés ci-dessous.

<i>indicateur coloré</i>	<i>zone de virage</i>
<i>rouge de méthyle</i>	<i>4,2 - 6,2</i>
<i>bleu de bromophénol</i>	<i>3,0 - 4,6</i>
<i>rouge de crésol</i>	<i>7,2 - 8,8</i>

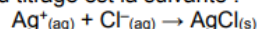
Exercice 5

L'électrolyse de sel est une des techniques utilisées dans le traitement des eaux d'une piscine. Cette technique permet d'éviter l'utilisation souvent excessive de produits chlorés pour le traitement de l'eau.

Un électrolyseur de sel pour piscine est constitué d'un boîtier électronique et d'une cellule d'électrolyse insérée dans le circuit de filtration. La cellule contient des électrodes de titane recouvertes de métaux précieux : ruthénium et iridium. Quand l'eau circule entre les électrodes aux bornes desquelles est appliquée une tension continue, un courant électrique continu s'établit et l'électrolyse du chlorure de sodium dissous ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) se produit. De l'acide hypochloreux $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ (appelée chlore actif) est généré indirectement *in situ*. Cette espèce est particulièrement efficace pour désinfecter l'eau de la piscine.

Pour que l'électrolyse soit efficace, l'eau de piscine doit contenir entre 3 et 5 grammes de sel par litre. Pour s'assurer du bon fonctionnement du système de désinfection de sa piscine, un chimiste prélève un échantillon d'eau de piscine qu'il va analyser dans son laboratoire. Il procède à un dosage conductimétrique des ions chlorure présents dans l'eau de piscine par les ions argent.

L'équation de la réaction support du titrage est la suivante :



Protocole du dosage :

- Remplir la burette graduée avec la solution aqueuse titrante de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté $c = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Dans un bécher de 200 mL, introduire précisément 10,0 mL d'eau de piscine prélevée et ajouter 90 mL d'eau distillée.
- Placer, dans le bécher, la cellule conductimétrique reliée au conductimètre.
- Verser des volumes successifs de 2,0 mL de solution de nitrate d'argent dans le bécher en maintenant en permanence une agitation. Relever après chaque addition la conductivité σ de la solution obtenue et rassembler les résultats dans un tableau.

Données :

• Loi de Kohlrausch

La conductimétrie est une méthode d'analyse qui permet de mesurer la conductivité d'une solution, c'est-à-dire son aptitude à conduire le courant électrique.

La conductivité σ d'une solution ionique dépend de la nature des ions X_i présents dans la solution et de leur concentration molaire $[X_i]$.

Ainsi, pour une solution ne contenant que des ions monochargés, notés $X_1, X_2, X_3 \dots$, l'expression de la conductivité s'écrit :

$\sigma = \lambda_1.[X_1] + \lambda_2.[X_2] + \lambda_3.[X_3] + \dots$ avec σ en S.m^{-1} ; λ_i (conductivité molaire de l'ion X_i) en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $[X_i]$ en mol.m^{-3} .

- Conductivités molaires ioniques des ions à prendre en considérations pour l'étude :

Ion	Na^+	Ag^+	Cl^-	NO_3^-
λ ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)	5,01	6,19	7,63	7,14

- Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $M(\text{Cl}) = 35,5$; $M(\text{Na}) = 23,0$.

2.1. Schématiser et légender le montage expérimental réalisé pour effectuer le dosage conductimétrique.

2.2. Quelles verreries doit-on utiliser pour introduire dans le bécher les 10,0 mL d'eau de piscine à doser, puis les 90 mL d'eau distillée ? Justifier.

2.3. Donner l'expression de la conductivité σ du mélange avant l'équivalence, puis celle après l'équivalence.

2.4. Interpréter qualitativement les variations de la conductivité avant et après l'équivalence.

2.5. Donner l'allure de la courbe de titrage $\sigma = f(V_{\text{Ag}^+})$ représentant la conductivité σ du mélange en fonction du volume de solution de nitrate d'argent versé et justifier la position du point d'équivalence sur cette courbe.

Le volume versé à l'équivalence est $V_E = 15,0 \text{ mL}$.

2.6. En explicitant votre démarche, déterminer la concentration molaire en ions chlorure de l'eau de piscine.

2.7. Est-il nécessaire de rajouter du sel dans la piscine ? Justifier.