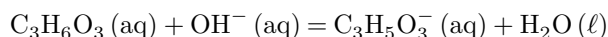


**Dosages**

**Dosages directs**

**Exercice 1 : Dosage de l'acide lactique dans le lait**

- 1/ Le  $pK_a$  du couple acide lactique/ions lactate est de 3,9. Or, quel que soit l'état de fraîcheur du lait, son pH reste supérieur à 5. On en déduit donc que les ions lactate sont toujours majoritaires dans le lait. Quel que soit l'état de fraîcheur de celui-ci, il restera toujours des ions lactate.
- 2/ L'objectif du dosage est de faire réagir l'acide lactique présent dans le lait avec les ions hydroxyde de la solution titrante de soude. On a donc la réaction suivante :



Il s'agit de la réaction de support du titrage dont la constante d'équilibre est donnée par :

$$K^\circ = \frac{[C_3H_5O_3^-]_{\text{éq}}}{[C_3H_6O_3]_{\text{éq}}[OH^-]_{\text{éq}}} = \frac{[C_3H_5O_3^-]_{\text{éq}}[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[C_3H_6O_3]_{\text{éq}}K_e} = \frac{K_a}{K_e}$$

L'application numérique donne :  $K^\circ = 10^{10,1}$  la réaction est bien totale, elle est donc pertinente pour être support d'un titrage.

- 3/ Notons  $c$  la concentration en acide lactique du lait et
  - $V = 10$  mL le volume de lait prélevé
  - $c_s = 0,111$  mol/L la concentration de la solution de soude

Réalisons un tableau d'avancement de la réaction pour l'équivalence :

	$C_3H_6O_3(aq)$	+	$HO^-(aq)$	=	$C_3H_5O_3^-(aq)$	+	$H_2O(\ell)$
Etat initial	$cV$		$c_s v_B$		0		0
Etat final	0		0		$c_s v_B$		$c_s v_B$

En effet, à l'équivalence, les réactifs ont été apportés en proportions stœchiométriques. On déduit donc du fait que la réaction soit totale que :

$$c = \frac{c_s v_B}{V}$$

Il nous faut ensuite relier cela au degré Dornic du lait  $d^\circ$ . On sait qu'il s'agit d'une concentration massique d'après l'énoncé. Donc :

$$d^\circ = cM(C_3H_6O_3) \quad \text{numériquement, } M(C_3H_6O_3) = 3 \times 12 + 6 \times 1 + 3 \times 16 = 90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'application numérique totale donne :

$$d^\circ = 2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 20^\circ$$

Le lait n'est donc pas aussi frais qu'après la traite mais il est loin d'avoir tourné, on peut donc le considérer comme frais d'un point de vue bactériologique.

**Exercice 2 : Dosage des ions chlorure dans une solution nettoyante pour lentilles de contact**

- 1/ D'après la loi d'action des masses :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{1}{[Ag^+]_{\text{éq}}[Cl^-]_{\text{éq}}}$$

- 2/  $K^\circ > 10^4$ , on peut donc en déduire que la réaction est totale.
- 3/ L'équivalence est la situation du dosage lors de laquelle les réactifs ont été apportés en proportions stœchiométriques.

Le dosage est suivi par conductimétrie. D'après la loi de Kohlrausch, on sait que la conductivité de la solution est donnée par :

$$\sigma = \lambda_{\text{Ag}^+}[\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{NO}_3^-}[\text{NO}_3^-] + \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+]$$

Or, avant équivalence, la quantité de  $\text{Ag}^+$  diminue et il n'y a quasiment pas de  $\text{Cl}^-$  en solution, la conductivité diminue donc. Après équivalence, il n'y a plus de  $\text{Ag}^+$  et la quantité de  $\text{Cl}^-$  augmente, donc la conductivité aussi. L'équivalence a donc lieu au moment de la rupture de pente.

On estime l'équivalence aux alentours de  $V_{\text{éq}} = 6,6 \text{ mL}$  de solution d'AOSEPT versée.

- 4/ La quantité de matière en ions  $\text{Cl}^-$  apportés à l'équivalence est égale à celle en ions  $\text{Ag}^+$  présente initialement dans le bécher. On en déduit que :

$$c_1 V_1 = C_0 V_{\text{éq}}$$

Pour obtenir la concentration massique, il nous faut multiplier par la masse molaire du chlorure de sodium :  $M(\text{NaCl}) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol}$ .

Ainsi, l'application numérique donne :

$$C_0 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad c_{m,2} = 8,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 5/ Déjà expliqué en question 3/..
- 6/ Pour 100 mL de solution, il y a 0,89 g de chlorure de sodium. Or, l'indication du fabricant est de 0,85 g pour 100 mL. L'écart relatif vaut donc :

$$\varepsilon = \frac{|0,85 - 0,89|}{0,85} = 5\%$$

Le dosage nous permet de valider le critère de qualité.

## Dosages indirects

### Exercice 4 : Dosage des ions chlorure dans une poudre de lait

- 1/ L'indicateur coloré n'est pas mesuré avec précision car il suffit qu'il soit en excès. Il en est de même pour l'acide nitrique dans la mesure où on cherche seulement à rendre le milieu acide, on ne vise pas un pH précis.

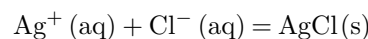
Pour le dosage direct, on cherche à doser les ions  $\text{Ag}^+$ , on veut donc savoir quelle quantité il y a dans la solution de volume  $V_0$ , on le prélève donc à la pipette jaugée.

De même, la solution de nitrate d'argent est prélevée à la pipette jaugée pour connaître la quantité initiale d'ions  $\text{Ag}^+$  dans la première solution.

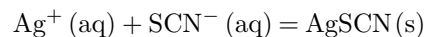
La dissolution de la poudre de lait doit aussi être précise toujours pour connaître la quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  présente en solution : on utilise une fiole jaugée pour cette dissolution.

Enfin, le volume équivalent doit être mesuré précisément également : burette graduée...

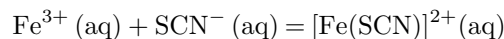
- 2/ Première étape :



Deuxième étape :



Troisième étape :



- 3/ La constante de réaction associée à la troisième étape est donnée par la loi d'action des masses :

$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}[\text{SCN}^-]_{\text{éq}}}{[[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}]_{\text{éq}}}$$

On en déduit que  $[\text{SCN}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_d [[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}$ , on a ainsi accès à la concentration en ions thiocyanate à l'apparition de la couleur rosée.

On peut la lier à la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  à l'aide du produit de solubilité de  $\text{AgSCN}$  :

$$K_s(\text{AgSCN}) = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}}[\text{SCN}^-]_{\text{éq}}$$

Ainsi, la concentration en  $\text{Ag}^+$  à l'apparition de la coloration est de :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_s(\text{AgSCN})[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{K_d[[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}]_{\text{éq}}}$$

L'application numérique donne :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il ne reste quasiment plus de  $\text{Ag}^+$  lorsque la couleur apparaît, la méthode est plutôt précise.

- 4/ On peut donc raisonnablement considérer comme totale la réaction entre les ions argent et les ions thiocyanate. À l'équivalence, les quantités de matière apportées en réactifs sont égales, on peut donc écrire :

$$V_{\text{éq}} C_{\text{SCN}^-} = n_{\text{Ag}^+}$$

On obtient numériquement :  $n_{\text{Ag}^+} = 5,0 \cdot 10^{-4}$  mol d'ions argent restant dans le prélèvement de volume  $V_0$ .

Ayant introduit une quantité  $C_{\text{Ag}^+} V_1$  d'argent initialement dans la solution de poudre de lait et prélevé  $V_{\text{tot}} = V_s + V_1 + V_2 = 160$  mL, on peut obtenir la quantité de matière d' $\text{Ag}^+$  restante après formation de  $\text{AgCl}$   $n_r$  car c'est une simple dilution :

$$\frac{n_r}{V_{\text{tot}}} = \frac{n_{\text{Ag}^+}}{V_0}$$

De plus, la quantité d'ions chlorure présente initialement  $n_{\text{Cl}^-}$  est liée à  $n_r$  par :

$$n_r = C_{\text{Ag}^+} V_1 - n_{\text{Cl}^-} \quad \text{un tableau d'avancement peut aider à y voir plus clair}$$

Ainsi, l'application numérique donne :  $n_r = 9,0 \cdot 10^{-4}$  mol

$$n_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Ag}^+} V_1 - \frac{n_{\text{Ag}^+} V_{\text{tot}}}{V_0}$$

Sachant que la masse molaire du chlore est de 35,5 g/mol, on en déduit que la masse de poudre de lait présente dans l'échantillon est de  $m = 32$  mg. Ainsi, pour 100 g, l'échantillon contient une masse 505 mg (règle de trois...) d'ions  $\text{Cl}^-$ . Ce résultat semble proche du résultat proposé dans l'énoncé... Les ions chlorure présent dans la poudre sont en quantité prévue par l'industriel.