

Dosages

Dosages directs

Exercice 1 : Dosage de l'acide lactique du lait

Dosage direct, pH-métrie

Le lait est un produit hautement périssable. Il contient approximativement 5% de lactose qui, sous l'action de bactéries, est transformé en acide lactique.

On évalue en degré Dornic ($^{\circ}\text{D}$) l'acidité d'un lait : 1 degré Dornic correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait. Juste après la traite, le lait frais a une acidité de 15 à 18 $^{\circ}\text{D}$. Celle-ci, sous l'action des bactéries lactiques, peut progressivement augmenter. Lorsque l'acidité dépasse 37 $^{\circ}\text{D}$, la caséine va flocculer (le lait va « tourner »). Moins le lait est frais, plus son acidité totale est grande. Cependant, quelle que soit la fraîcheur du lait, son pH sera toujours supérieur à 5.

La détermination de l'acidité d'un lait est donc un moyen simple pour déterminer si l'activité bactérienne (fermentation) a débuté et si le lait est frais.

Ainsi, dans les fermes laitières, un peu de lait est régulièrement dosé pour déterminer sa teneur en acide lactique et pour valider sa commercialisation.

Les échantillons de lait de 10 mL sont titrés par une solution de NaOH de concentration 0,111 mol/L.

Le volume équivalent est $v_B = 2,1$ mL.

On donne $\text{p}K_A(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 / \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-) = 3,9$.

- 1/ Des ions lactates sont-ils présents dans le lait quel que soit son état de fraîcheur ?
- 2/ Ecrire l'équation support du titrage.
- 3/ Le lait dosé est-il frais ?

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

Dosage direct, conductimétrie

L'AOSEPT® était commercialisé il y a quelques années chez les opticiens et les pharmaciens pour le nettoyage et la décontamination des lentilles de contact.

La notice du produit indique que la solution aqueuse contient, entre autres, du peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée à 3% en masse et du chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-) (0,85 g pour 100 mL de solution).

Les ions chlorures apportés par le chlorure de sodium sont dosés par titrage conductimétrique. Toutes les mesures sont effectuées à 25 $^{\circ}\text{C}$.

Mode opératoire :

- ▷ Dans un bécher, on introduit un volume $V_1 = 10,0$ mL de solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$) de concentration molaire $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L et 90 mL d'eau distillée.
- ▷ On plonge la cellule de conductimétrie dans la solution de nitrate d'argent obtenue.
- ▷ On ajoute à l'aide d'une burette graduée mL par mL, la solution commerciale d'AOSEPT®, en notant à chaque ajout la conductivité σ de la solution. On obtient un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl.

La figure ci-dessous représente les valeurs de conductivité σ pour les différents volumes V de la solution commerciale d'AOSEPT® versés.

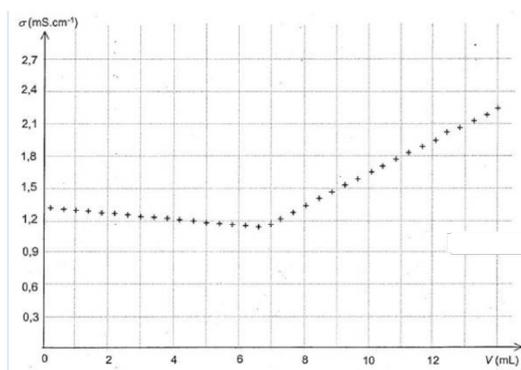
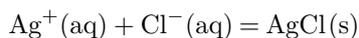


Figure - Evolution de la conductivité en fonction du volume versé

On négligera la variation de volume de la solution dans le bécher lors de l'ajout de la solution d'AOSEPT®.

L'équation associée à la réaction modélisant la transformation qui se produit au cours du titrage est :



La constante d'équilibre associée à cette réaction vaut : $K^\circ = 10^{9,8}$.

- 1/ Exprimer K° en fonction des concentrations des ions argent et chlorure à l'équilibre.
- 2/ Justifier que la réaction soit totale.
- 3/ Définir l'équivalence. À l'aide de la figure, déterminer le volume à l'équivalence V_E . Expliquer la démarche suivie.
- 4/ Déterminer la concentration molaire C_0 des ions chlorure dans la solution commerciale d'AOSEPT®, en expliquant comment sont exploités les résultats expérimentaux. En déduire la concentration massique du chlorure de sodium notée $c_{m,2}$ dans la solution commerciale.
- 5/ Exprimer la conductivité de la solution en fonction des concentrations des espèces chimiques adéquates et de leurs conductivités molaires ioniques. Expliquer alors la décroissance de la conductivité σ de la solution avant l'équivalence et son augmentation après l'équivalence.
- 6/ Pour un tel produit, on peut considérer que le contrôle de qualité est satisfaisant si l'écart relatif entre la mesure effectuée et l'indication du fabricant est inférieur à 10 %. Les résultats correspondent-ils à ce critère ?

Dosages indirects

Exercice 3 : Dosage de l'eau de Javel

Dosage indirect

Extrait Banque PT 2018 (mais aussi un peu 2016)

L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litre et mesuré à 0°C sous 1,0.10⁵ Pa de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :



On souhaite dans cette partie vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de Javel présentée dans l'annexe.

On part de la solution commerciale que l'on dilue 10 fois. Soit S_0 la solution obtenue.

Principe du dosage : Lors du dosage indirect, on ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode, obtenu par réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et iodure I^- , est ensuite dosé par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

Données à 298 K et à pH = 0 :

$$E^0(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 1,4 \text{ V};$$

$$E^0(\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{aq})) = 2,0 \text{ V};$$

$$E^0(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0,5 \text{ V};$$

$$E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = 0,1 \text{ V};$$

$$R = 8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Protocole expérimental du dosage :

Pour effectuer ce dosage, on introduit, dans cet ordre, dans un erlenmeyer $V_0 = 10 \text{ mL}$ de la solution S_0 , $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution d'iodure de potassium de concentration $c_1 = 0,01 \text{ mol/L}$ et 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à 5 mol/L. On dose ensuite le diiode formé à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $c_2 = 0,15 \text{ mol/L}$, en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent $V_E = 20 \text{ mL}$.

- 1/ Comment peut-on qualifier la réaction de l'acidification de l'eau de Javel ?
- 2/ Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est très important ?
- 3/ Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$.
- 4/ En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le bécher avant le dosage. Justifier le fait qu'elle est quasi-totale.

- 5/ En déduire une relation entre la quantité de diiode présent dans l'erlenmeyer et les quantités de matière des réactifs. On rappelle que les ions iodure ont été introduits en excès.
- 6/ Ecrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate.
- 7/ Calculer la quantité de matière de diiode présent dans 10 mL de la solution S_0 puis celle des ions hypochlorite ClO^- .
- 8/ En déduire la concentration des ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de Javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette (annexe).

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

Dosage indirect

On souhaite vérifier la teneur en ions chlorure dans une poudre de lait. Pour cela, on propose un dosage indirect qui utilise les ions argent Ag^+ . Certains constituants du lait peuvent réagir avec les ions Ag^+ et ainsi fausser le dosage. C'est pourquoi on réalise un traitement préalable du lait (minéralisation) qui ne sera pas décrit dans cet exercice.

Le principe de la méthode de Charpentier-Volhard est le suivant :

- Première étape : Réaction des ions chlorure présents dans le lait avec un excès d'ions Ag^+ pour former un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl(s) .
- Deuxième étape : Dosage de l'excès d'ions Ag^+ par une solution de thiocyanate d'ammonium (NH_4^+ (aq) + SCN^- (aq)) pour former un précipité blanc de thiocyanate d'argent AgSCN(s) .
- Troisième étape : Repérage de la fin de précipitation de AgSCN(s) grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré, l'alun de fer III, qui forme, avec l'excès d'ions thiocyanate SCN^- , un complexe de formule $[\text{Fe(SCN)}]^{2+}$. Le milieu prend alors une teinte « rose saumon ».

Protocole : On dissout une masse $m = 6,33$ g de poudre de lait dans $V_S = 100$ mL d'eau tiède. On ajoute $V_1 = 50$ mL de solution de nitrate d'argent à la concentration $C_{\text{Ag}^+} = 5,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ puis on procède à la minéralisation. Le milieu est rendu acide par ajout de $V_2 = 10$ mL d'acide nitrique. On prélève $V_0 = 50$ mL de la solution précédente, on ajoute 1 mL de solution saturée d'alun ferrique ammoniacal (indicateur coloré) et on dose par une solution de thiocyanate d'ammonium à $C_{\text{SCN}^-} = 2,50 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. La couleur « rose saumon » apparaît pour un volume $V_{eq} = 20$ mL de thiocyanate d'ammonium versé.

- 1/ Parmi les différents volumes à prélever, quels sont ceux qui doivent être mesurés de façon précise ? Quelle verrerie doit-on utiliser dans ce cas ?
- 2/ Écrire les équations des réactions intervenant dans les trois étapes de cette méthode.
- 3/ La coloration « rose saumon » est perceptible lorsque la concentration du complexe est égale à $5,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹. En considérant que la concentration totale en indicateur coloré est sensiblement constante et égale à $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, calculer la concentration en ions Ag^+ à l'apparition de la couleur « rose saumon ». Cette méthode vous paraît-elle précise ?
- 4/ Calculer la quantité d'ions argent restant dans le prélèvement de volume $V_0 = 50$ mL, puis la quantité d'ions chlorure présente initialement dans la masse $m = 6,33$ g de poudre de lait. En déduire la teneur en chlorure, exprimée en grammes d'ions chlorure pour 100 g de poudre de lait. L'étiquette indique une quantité de 505 mg d'ions Cl^- dans 100 g de poudre de lait. Conclure.

Données : $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$, $\text{p}K_s(\text{AgSCN}) = 12$.

Constante de dissociation associée à l'équilibre $[\text{Fe(SCN)}]^{2+}(\text{aq}) = \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq})$: $K_d = 10^{-2,1}$