EXERCICES DOSAGE COMPLÉMENTAIRE

Exercice 1. ADDITIF ALIMENTAIRE POUR LES AGNEAUX (5 points)

Dans les élevages ovins, les agneaux consomment des céréales et des protéagineux riches en phosphore qui favorisent la formation de minuscules cristaux dans l'urine de ces animaux. Ces cristaux sont à l'origine d'une maladie appelée lithiase urinaire ou gravelle.

D'après le site des partenaires de la production ovine en France (inn-ovin.fr), l'ajout quotidien de chlorure d'ammonium à l'alimentation des agneaux, à raison de 300 mg (à 10 % près) par kilogramme de masse corporelle, est une solution efficace pour prévenir cette maladie. Le chlorure d'ammonium est en effet un acide qui permet d'abaisser le pH des urines pour le bien-être des animaux.

Un éleveur administre chaque jour, à un agneau de 24 kg, un litre de solution de chlorure d'ammonium (NH₄⁺ (aq) + Cl ⁻(aq)) qu'il a préparé lui-même.

On souhaite vérifier que la préparation de l'éleveur est conforme à la préconisation du site des partenaires de la production ovine en France.

Donnée: masse molaire du chlorure d'ammonium solide $NH_4Cl(s): M = 53,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Partie 1. Réalisation du titrage

On réalise le titrage conductimétrique d'un volume $V_A = 10,00$ mL de la solution préparée par l'éleveur, diluée avec $V_{\text{eau}} = 200 \text{ mL}$ d'eau distillée, par une solution titrante d'hydroxyde de sodium de concentration apportée en quantité de matière $C_B = (0.100 \pm 0.002) \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique mise en jeu lors du titrage est la suivante :

$$NH_4^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow NH_3(aq) + H_2O(\ell)$$

- **1.1** Indiquer en justifiant, si la transformation chimique mise en jeu lors du titrage est une réaction acido-basique ou d'oxydo-réduction.
- ou d'oxydo-réduction.

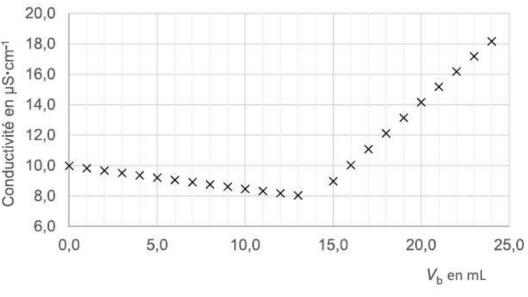
 2 Réaliser un schéma légendé du dispositif de titrage conductimétrique, en nommant la verrerie et les solutions.

 a obtient la courbe vante : **1.2** Réaliser un schéma

On suivante:

1.3 Exprimer, en fonction des données, concentration en C_{A} quantité matière

Titrage conductimétrique de la solution de chlorure d'ammonium par la solution d'hydroxyde de sodium



apportée de chlorure d'ammonium de la solution préparée par l'éleveur, puis calculer sa valeur.

L'incertitude type sur la valeur de la concentration obtenue satisfait à la relation :

$$\frac{U(C_A)}{C_A} = \sqrt{\left(\frac{U(C_B)}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_A)}{V_A}\right)^2}$$

L'incertitude type sur le volume à l'équivalence est estimée à $U(V_{eq}) = 0.1$ mL.

Les incertitudes notées sur la verrerie sont :

- burette de 25 mL : \pm 0,05 mL
- pipette jaugée de 10 mL : ± 0.02 mL
- éprouvette graduée de 250 mL: ± 1 mL
- **1.4** Calculer l'incertitude relative $\frac{U(C_A)}{C_A}$ et l'incertitude de la concentration $U(C_A)$.

- 1.5 Proposer un encadrement de la concentration de la solution préparée par l'éleveur.
- **1.6** Déterminer la masse de chlorure d'ammonium apportée par l'éleveur quotidiennement à l'agneau et comparer ce résultat à la valeur préconisée par le site *des partenaires de la production ovine en France*.

Partie 2. Simulation du titrage.

Pour simuler l'évolution des quantités de matières de cinq espèces chimiques présentes en solution lors du titrage précédent : NH_4^+ ; HO^- ; $C\ell^-$; Na^+ et NH_3 on utilise un programme en langage Python. Dans ce programme, les quantités de matière sont notées nA, nB, nC, nS_A et nS_B .

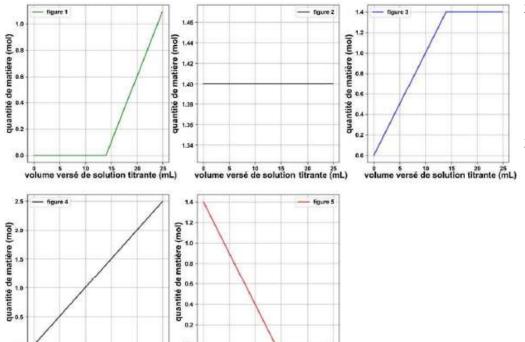
```
1 # Simulation du titrage dont la réaction support est de la forme
 2 # a A + b B -> c C + H20
3 # a, b, c et d sont les coefficients stoechiométriques
4 from matplotlib import pyplot as plt
           # nombre stoechiométrique de l'espèce à titrer A COMPLETER
6 a=
           # nombre stoechiométrique de l'espèce titrante A COMPLETER
8 c=
           # nombre stoechiométrique du produit de la réaction A COMPLETER
9 Ca=0.14 # concentration de la solution à titrer (mol/L)
           # volume de la solution à titrer (mL)
11 Cb=0.10 # concentration de la solution titrante (mol/L)
          # Calcul du volume à l'équivalence (mL) A COMPLETER
13 pasVb=0.1
14 nA,nB,nC,nS_A,nS_B=[],[],[],[],[]
15 v=[i/10 for i in range(250)]
16 for Vb in V:
17
       if Vb<Veq:
18
           nA.append(Ca*Va-Cb*Vb*a/b)
19
                   # A COMPLETER AVEC LE CALCUL DE nB
20
           nC.append(c/b*Cb*Vb)
21
           nS_A.append(Ca*Va)
22
           nS_B.append(Cb*Vb)
23
       else:
24
           nA.append(0)
25
           nB.append(Cb*Vb-Cb*Veq)
26
           nC.append(c/b*Cb*Veq)
27
           nS A.append(Ca*Va)
           nS_B.append(Cb*Vb)
```

2.1 Compléter le code à écrire aux lignes 6, 7 et 8.

o 5 10 15 26 25 volume versé de solution titrante (mL)

2.2 Identifier les espèces qui correspondent aux variables nS A et nS B.

Chacun des cinq graphiques suivants, obtenus à l'aide du programme en langage Python représente l'évolution de la quantité de matière d'une des espèces chimiques en fonction du volume versé de solution titrante.



volume versé de solution titrante (mL)

- 2.3 En justifiant explicitement le raisonnement, indiquer pour chaque graphe l'espèce chimique correspondante.
- **2.4** Compléter le code des lignes 12 et 19.

Exercice 2. TRAITEMENT ANTI-ACARIEN (5 points)

Le varroa (destructor) est un acarien qui parasite les abeilles et entraîne la destruction de très nombreuses colonies d'abeilles dans le monde.

L'utilisation d'un diffuseur contenant une solution d'acide méthanoïque permet de l'éradiquer.

Cet exercice porte sur l'étude de quelques propriétés de l'acide méthanoïque, puis sur la détermination de la concentration en acide méthanoïque d'une solution commerciale pour la comparer à l'indication donnée par le fabricant: solution aqueuse contenant 65,0 g d'acide méthanoïque pour 100 mL de solution.



Source https://www.inrae.fr

Données:

Formule développée de l'acide méthanoïque :



- Masse molaire moléculaire de l'acide méthanoïque : $M = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- pK_A , à 25 °C, du couple acide méthanoïque / ion méthanoate : 3,8.
- Extrait de table de spectroscopie infrarouge :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Caractéristiques de la bande d'absorption		
O – H alcool	3200 – 3700	forte, large		
O – H acide carboxylique	2600 – 3200	forte à moyenne, large		
C – H	2800 – 3100	forte ou moyenne		
C = O	1650 – 1740	forte, fine		

Partie 1 . Propriétés de l'acide méthanoïque

- 1.1 Citer la définition d'un acide selon la théorie de Brönsted et donner les noms de deux acides usuels.
- **1.2** Donner la formule de l'ion méthanoate, base conjuguée de l'acide méthanoïque.
- 1.3 Représenter le diagramme de prédominance de l'acide méthanoïque et de sa base conjuguée. Justifier.
- 1.4 Parmi les trois spectres infrarouges A, B et C présent sur la dernière page, identifier celui pouvant être attribué à l'acide méthanoïque. Justifier la réponse.

Partie 2. Titrage de l'acide méthanoïque contenu dans la solution commerciale de traitement antiacarien

Un titrage de l'acide méthanoïque contenu dans une solution commerciale de traitement anti-acarien par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est réalisé en mettant en œuvre le protocole suivant. Protocole du titrage:

- Diluer 1 000 fois la solution commerciale.
- Prélever un volume $V_a = 20,0$ mL de la solution diluée S_a de concentration C_0 .
- Titrer le prélèvement par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (Na+(aq) + HO-(aq)) de concentration $C_b = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le suivi du titrage est effectué par pH-métrie.
- Utiliser un tableur-grapheur dans lequel sont entrées les différentes valeurs du pH mesurées en fonction du volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée.

La courbe de titrage pH = f(V), ainsi que la courbe $\frac{dpH}{dV_L}$ = g(V) obtenues à l'aide des données du tableur-

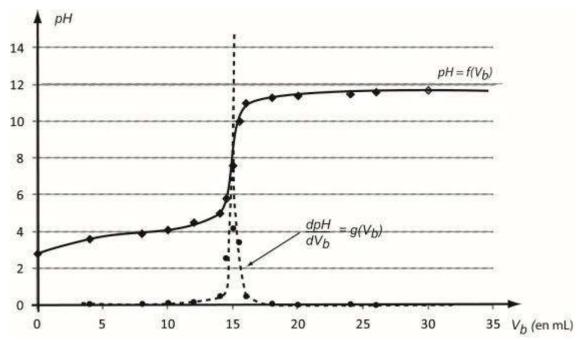


figure 1 – Courbes de suivi du titrage de l'acide méthanoïque par l'hydroxyde de sodium

- **2.1** Faire un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour réaliser le titrage.
- **2.2** Écrire, en la justifiant, l'équation de la réaction support du titrage.
- **2.3** Montrer que la concentration d'acide méthanoïque de la solution diluée déterminée expérimentalement est égale à $C_0 = 15,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Dans les conditions de l'expérience, les incertitudes-type sur la concentration C_b et sur les volumes V_a , $V_{\text{éq}}$ (volume à l'équivalence) sont les suivantes :

$$u(C_b) = 0.02 \times 10^{-2} \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
 $u(V_a) = 0.2 \,\text{mL}$ $u(V_{eq}) = 0.5 \,\text{mL}$

L'incertitude-type sur la concentration C_0 d'acide méthanoïque dans la solution diluée est déterminée à partir des valeurs et incertitudes-type sur C_0 , C_0 a partir de l'expression suivante :

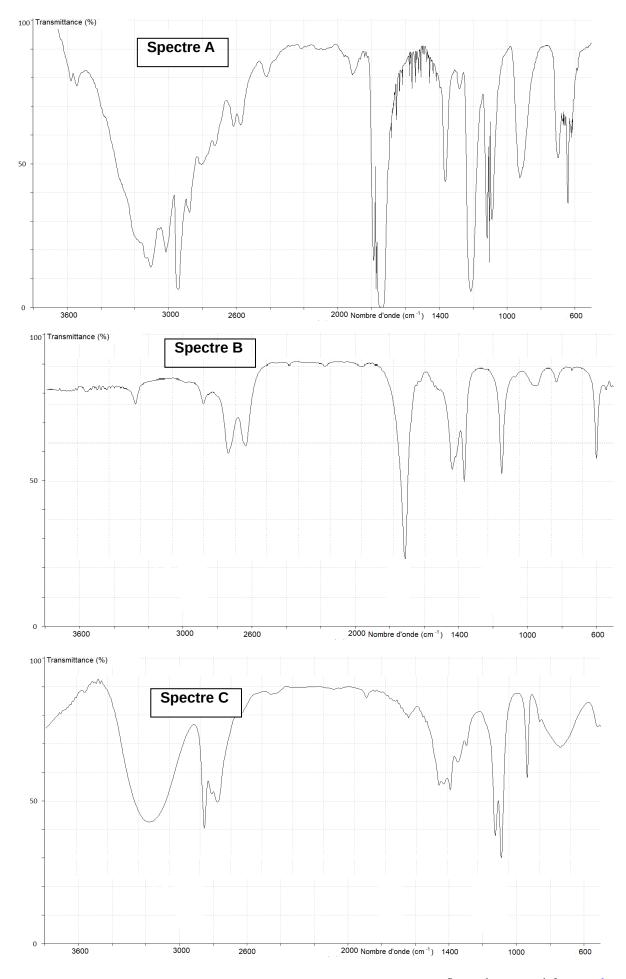
$$\frac{U(C_0)}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{U(C_b)}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_a)}{V_a}\right)^2}$$

2.4 Écrire le résultat de la mesure de la concentration expérimentale *C* de la solution commerciale assortie de son incertitude, sachant que dans les conditions expérimentales :

$$\frac{U(C)}{C} = \frac{U(C_0)}{C_0}$$

2.5 Confronter la concentration C obtenue expérimentalement à la concentration indiquée par le fabricant C_{fab} en calculant le quotient ci-dessous. Conclure.

$$z = \frac{|C - C_{fab}|}{U(C)}$$



Exercice 3. LA SPIRULINE (5 points)

La spiruline est un produit a base de cyanobactéries généralement séchées et broyées. Ce produit est vendu en tant que complément alimentaire supposé améliorer le tonus et la vitalité. La spiruline est très riche en phycocyanine, un pigment bleu, également utilisé comme colorant alimentaire naturel. Une entreprise commercialisant de la spiruline déshydratée utilise la teneur en phycocyanine comme critère qualité pour sa production. Pour une qualité optimale du produit fabriqué, la teneur en phycocyanine doit être comprise entre 10 et 15 grammes pour 100 grammes de spiruline déshydratée.



Dans la partie 1, on s'intéresse a la validité d'une méthode de dosage par spectrophotométrie ;

dans la partie 2, on utilise cette méthode pour déterminer la qualité de la spiruline.

Partie 1 . Validité d'une méthode de dosage

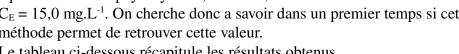
On met en œuvre une méthode de dosage de la phycocyanine par spectrométrie suivant le protocole ci-après :

- On dispose d'une solution mère de phycocyanine, notée S_0 , de concentration en masse $C_0 = 25.0$ mg.L⁻¹.
- Préparer une gamme de cinq solutions notées S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, par dilution a partir de la solution mère.
- Mesurer l'absorbance A de chacune des cinq solutions a une longueur d'onde fixée.
- Tracer le graphique présentant l'absorbance en fonction de la concentration.
- Mesurer l'absorbance de la solution aqueuse étudiée et en déduire sa concentration par lecture graphique.

Données

- On considère que, dans les solutions étudiées, seule la phycocyanine absorbe la lumière dans la gamme de longueurs d'onde considérée.
- Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de phycocyanine est donné ci-contre (Figure 1).
- 1.1 Décrire un protocole de dilution permettant d'obtenir 100 mL de la solution S_2 de concentration $C_2 = 5,00$ mg.L⁻¹ à partir de la solution S_0 .
- 1.2 Indiquer une valeur de la longueur d'onde adaptée pour mesurer l'absorbance de la solution a l'aide du spectrophotomètre.

Pour valider la méthode de dosage mise en œuvre, on dispose d'une solution aqueuse étalon de phycocyanine, notée Se, de concentration en masse connue $C_E = 15,0 \text{ mg.L}^{-1}$. On cherche donc a savoir dans un premier temps si cette méthode permet de retrouver cette valeur.



Le tableau ci-dessous récapitule les résultats obtenus.

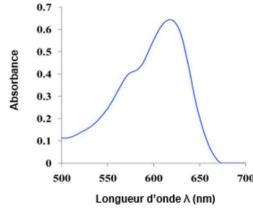


Figure 1 : spectre d'absorption de la phycocyanine

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5 s	$S_{\rm E}$
Concentration en phycocyanine en mg.L ⁻¹	2.00	5,00	8,00	10,0	20,0	
Absorbance A	0,050	0,20	0,30	0,37	0,72	0,54

Le nuage de points de l'absorbance pour différentes concentrations en masse de phycocyanine des solutions est donné ci-dessous (figure 2).

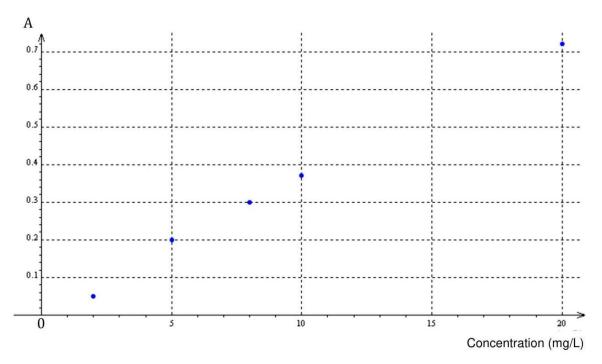


Figure 2 : absorbance en fonction de la concentration en phycocyanine

- **1.3** Rappeler la loi de Beer-Lambert. Discuter l'accord des mesures obtenues avec cette loi.
- 1.4 En précisant la méthode utilisée, déterminer la concentration en masse Ce de la solution S_E.

Le même mode opératoire est répété 10 fois. Les résultats obtenus sont réunis ci-dessous.

C _E (en mg.L ⁻¹)	14,2	14,7	152	15,9	14,7	14,1	14,9	14,4	15,1	14,6

L'incertitude-type u(X) d'une grandeur X associée a la moyenne de N mesures est donnée par : $u(X) = \frac{O}{\sqrt{N}}$

- **1.5** Calculer la valeur moyenne C_E et la valeur de l'écart type de cette série de mesures σ .
- **1.6** Calculer l'incertitude-type $u(C_E)$ liées a cette série de mesures. Écrire le résultat de cette mesure avec son incertitude-type en conservant trois chiffres significatifs sur la valeur de C_E .
- 1.7 Conclure quant à la validité de la méthode de dosage.

Partie 2. Contrôle de la qualité de la spiruline

On utilise cette méthode de dosage pour vérifier la teneur en phycocyanine de la spiruline déshydratée fabriquée par l'entreprise.

La solution de spiruline à doser, notée S, est réalisée en dissolvant 5.0 mg de spiruline déshydratée dans 50.0 mL d'eau déminéralisée. L'absorbance de cette solution, mesurée dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, est $A_s = 0.44$.

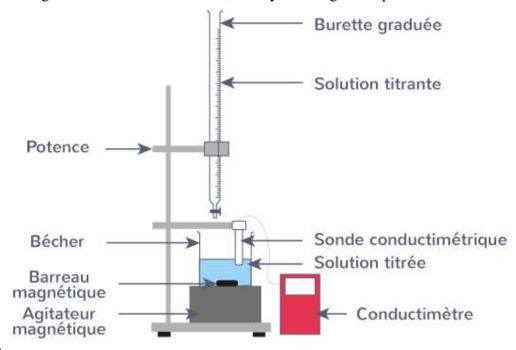
- 2.1 Déterminer la concentration en masse en phycocyanine de la solution de spiruline S.
- **2.2** Calculer la teneur en phycocyanine, exprimée en g pour 100 g, de spiruline déshydratée. Conclure sur la qualité de la spiruline déshydratée.

CORRECTION

Exercice 1. ADDITIF ALIMENTAIRE POUR LES AGNEAUX

Partie 1. Réalisation du titrage

1.1 Il s'agit d'une réaction acide-base, car il y a échange d'un proton H⁺entre les réactifs.



1.2

1.3
$$\frac{C_A \times V_A}{1} = \frac{C_B \times V_{eq}}{1} \rightarrow C_A = \frac{C_B \times V_{eq}}{V_A} = \frac{0.1 \times 14 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 0.14 \, mol. L^{-1}$$

$$\frac{U(C_A)}{C_A} = \sqrt{\left(\frac{U(C_B)}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_A)}{V_A}\right)^2}$$

1.4
$$\frac{U(C_A)}{C_A} = \sqrt{\left(\frac{0,002}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,05 \times 10^{-3}}{14 \times 10^{-3}}\right)^2 + \left(\frac{0,02 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}}\right)^2} = 0,020$$

$$U(C_A) = 0,020 \times 0,14 = 2,8 \times 10^{-3} mol. L^{-1}$$

$$C_A - U(C_A) < C_A < C_A + U(C_A)$$
1.5
$$0,14 - 0,02 < C_A < 0,14 + 0,02$$

1.5
$$0.14 - 0.02 < C_A < 0.14 + 0.02$$

$$0.12 \, mol. \, L^{-1} < C_{A} < 0.16 \, mol. \, L^{-1}$$

$$C = \frac{n}{V} \rightarrow n = C_A \times V = 0,14 \times 1 = 0,14 \, mol$$

1.6
$$V$$
 $n = \frac{m}{M} \rightarrow m = n \times M = 0,14 \times 53,5 = 7,49 g$

avec l'encadrement des concentrations, on obtient 6,42 g<m<8,56 g

1 kg masse corporelle
$$\rightarrow$$
 300 mg d'additif
24 kg \rightarrow m_{leaale}

$$m_{legale} = \frac{24 \times 300}{1} = 7200 \, mg = 7.2 \, g$$

l'éleveur est dans la norme préconisée.

Partie 2. Simulation du titrage.

- 2.1 Pour les lignes 6,7 et 8, on place le chiffre 1 correspondant au nombre stoechiométrique présent dans l'équation.
- 2.2 nS_A et nS_B sont les quantités de matière des ions spectateurs.
- 2.3 La figure 1 correspond au réactif limitant avant l'équivalence donc à la solution titrante la soude la figure 2 correspond à un ion spectateur présent dans le bécher (Cl⁻), sa quantité de matière ne dépend pas du volume ajouté en titrante.

la figure 3 correspond à une espèce produite par la réaction, ici l'ammoniaque NH₃. On ne prend pas l'eau car c'est un solvant.

Figure 4 correspond à l'autre ion spectateur, ils sont impactés par le titrage et ils croient avec l'ajout de

volume de solution titrante.

La figure 5 correspond à l'ammonium, dont la quantité de matière diminue jusqu'à zéro au moment de l'équivalence.

2.4 Veq=14 et nB.append(0)

Exercice 2. TRAITEMENT ANTI-ACARIEN

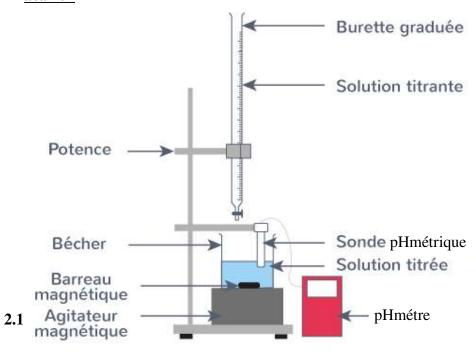
Partie 1 . Propriétés de l'acide méthanoïque

- 1.1 Un acide est une espèce capable de libérer un proton H⁺.
- **1.2** HCOO est la formule.

2.2

- **1.3** Partie du programme non traitée.
- **1.4** Il s'agit spectre A, on observe une BL vers 3100 cm⁻¹ correspondant à O-H, un pic vers 1750 cm⁻¹ correspondant à C=O, des pics vers 3000 cm⁻¹ et 1400 cm⁻¹ correspond au carbone tétravalent et vers 3000 cm⁻¹ correspond au carbone trivalent.

Partie 2 . <u>Titrage de l'acide méthanoïque contenu dans la solution commerciale de traitement antiacarien</u>



$$HCOOH/HCOO^ HCOOH \hookrightarrow HCOO^- + H^+$$

 $H_2O/HO^ HO^- \hookrightarrow H_2O + H^+$

$$HCOOH + HO^- \leftrightarrows HCOO^- + H_2O$$

2.3
$$\frac{C_0 \times V_A}{1} = \frac{C_B \times V_{eq}}{1} \rightarrow C_0 = \frac{C_B \times V_{eq}}{V_A} = \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 15 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0,015 \, mol. L^{-1}$$

$$\frac{U(C_0)}{C_0} = \frac{U(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{U(C_b)}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_a)}{V_a}\right)^2}$$

$$\frac{U(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{0,02 \times 10^{-2}}{2 \times 10^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{0,5 \times 10^{-3}}{15 \times 10^{-3}}\right)^2 + \left(\frac{0,2 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}}\right)^2} = 0,036$$

$$C = C_0 \times 1000 = 15 \, \text{mol.} \, L^{-1} \quad \text{donc} \quad U(C) = 0.036 \times C = 0.54$$

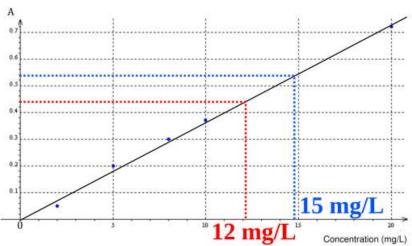
2.5
$$n = \frac{m}{M} = \frac{65}{46} = 1,41 \, mol$$
 et $C_{fab} = \frac{n}{V} = \frac{1,14}{100 \times 10^{-3}} = 14,1 \, mol \cdot L^{-1}$

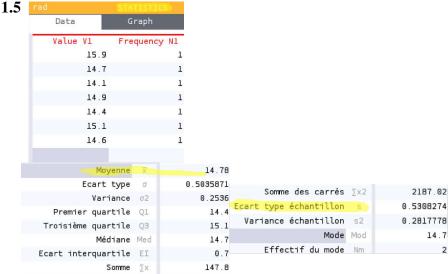
 $z = \frac{|C - C_{fab}|}{U(C)} = \frac{|15 - 14,1|}{0,54} = 1,7 < 2$ ici le quotient correspond à la qualité Q également appelé z-score (cf premier TP) quand z<2, on considère le résultat expérience comme juste.

Exercice 3. LA SPIRULINE (5 points)

Partie 1 . Validité d'une méthode de dosage

- **1.1** Placer un peu de solution mère dans un bécher. A l'aide d'une pipette, prélever le volume mère. Verser ce volume dans une fiole, compléter au trait de jauge et agiter.
- **1.2** On choisit l=630 nm, car c'est la longueur d'onde où l'absorbance est maximale.
- **1.3** La loi de Beer-Lambert est vérifiée, car la courbe correspond à une droite passant par l'origine.
- **1.4** Par mesure graphique en faisant le report de A=0,54, on trouve Ce=15 mg.L⁻¹.





Donc $C_E=14.8 \text{ mg.L}^{-1} \text{ et } \sigma=0.53$

1.6
$$u(C_E) = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{0,53}{\sqrt{10}} = 0,20 \, \text{mol.} L^{-1}$$

 $C_E - U(C_E) < C_E < C_E + U(C_E)$

1.7 $14,8-0,2 < C_A < 14,8+0,2$ on est en accord avec solution préparée à 15 mg.L⁻¹. $14,6 \, mg.L^{-1} < C_A < 15 \, mg.L^{-1}$

Partie 2 . Contrôle de la qualité de la spiruline

2.1 en utilisant la courbe, on trouve une concentration $C_s=12 \text{ mg.L}^{-1}$.

2.2
$$Cm = \frac{m}{V} \rightarrow m = Cm \times V = 12 \times 50 \times 10^{-3} = 0.6 \, mg$$

$$0.6 \, mg = 0.6 \times 10^{-3} \, phycocyanine \rightarrow 5.0 \, mg = 5.0 \times 10^{-3} \, g$$

$$m_{phycocyanine} \rightarrow 100 \, g$$

$$m_{phycocyanine} = \frac{100 \times 0.6 \times 10^{-3}}{5.0 \times 10^{-3}} = 12 g$$

On se retrouve dans la teneur indiquée par le fabricant.