

## Chapitre 18: contrôle de la qualité par dosage

02/02/2013

Devoir n°5

T.S

NOM:

Prénom :

### Exercice 1 : Déterminer une valeur de pKA.

Le chlorure d'hydroxylammonium de formule  $NH_3OHCl$  est un solide ionique blanc qui industriellement, est utilisé dans la synthèse des colorants et de produits pharmaceutiques. Il est très soluble dans l'eau.

On se propose d'étudier le caractère acide d'une solution aqueuse S de chlorure d'hydroxylammonium de concentration  $c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , préparée au laboratoire.

L'ion hydroxylammonium appartient au couple acide / base :

ion hydroxylammonium / hydroxylamine  $NH_3OH^+(aq) / NH_2OH(aq)$ .

1°) Donner la définition d'un acide au sens de Bronsted.

2°) Ecrire l'équation (1) de la réaction entre l'ion hydroxylammonium et l'eau.

3°) Le pH de la solution aqueuse S est 4,7. En déduire la concentration des ions oxonium  $H_3O^+$  dans cette solution.

4°) L'ion hydroxylammonium est-il un acide fort ? Justifier.

5°) **Pour ce pH**, la concentration en ions hydroxylammonium est 20 fois plus élevée que celle d'hydroxylamine.

a) Exprimer la constante d'acidité  $K_A$  de la réaction (1) puis la calculer.

b) En déduire la valeur du pKA .

6°) On cherche le pH d'une solution d'hydroxylamine.

a) Ecrire la réaction de l'hydroxylamine avec l'eau.

b) La concentration des ions hydroxyde de la solution vaut  $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Quel le pH de la solution?

### Exercice 2 : Contrôle de qualité d'un lait de vache.

Document 1 : Lait marmiteux.

Dans certaines étables la conductivité du lait de vache est mesurée, lors de la traite, afin de détecter une possible inflammation des mamelles (mammites) qui rend impropre la consommation du lait.

La conductivité du lait dépend essentiellement des concentrations en ions sodium  $Na^+$ , potassium  $K^+$  et chlorure  $Cl^-$ . Les mammites, en provoquant une élévation des concentrations en ions  $Na^+$  et  $Cl^-$ , augmentent la conductivité du lait.

Dans le lait frais de vache, la concentration massique moyenne en ions chlorure se situe entre 0,8 et 1,2  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Dans le cas de laits dits «marmiteux», la valeur moyenne est voisine de 1,4  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

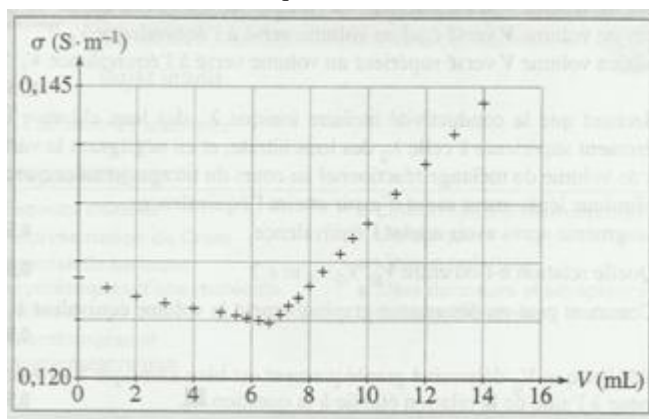
Document 2 : Titrage des ions chlorure contenus dans le lait.

On prélève, dans une bouteille de lait du commerce, un volume  $V = 20,0 \text{ ml}$ , de lait frais que l'on introduit dans un bécher. On y ajoute 250 ml d'eau distillée et quelques gouttes d'acide nitrique concentré.

Soit ( $S_0$ ) le mélange ainsi préparé. On observe la formation précipité blanc: les protéines du lait précipitent en milieu acide et ainsi, ne peuvent plus réagir avec les ions argent  $Ag^+(aq)$  et chlorure  $Cl^-(aq)$ . On introduit une sonde conductimétrique dans ce bécher et on note sa conductivité de l'ajout de la même solution titrante de nitrate d'argent que précédemment : solution aqueuse ( $S_a$ ) de nitrate d'argent de concentration molaire en soluté apporté  $c = 0,080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On obtient les points expérimentaux reportés sur la figure ci-contre.

L'équation du titrage est  $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$ .



d'un

lors

Document 3 : Données diverses.

Masse molaire atomique du chlore  $M(Cl) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La conductivité d'une solution s'exprime en fonction des concentrations molaires effectives  $[X_i]$  des espèces ioniques en solutions :  $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$

| Ion                                       | $Ag^+$               | $Cl^-$               | $NO_3^-$             |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\lambda$ en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ | $6,2 \times 10^{-3}$ | $7,6 \times 10^{-3}$ | $7,1 \times 10^{-3}$ |

1°) Lors de la réalisation du titrage, avec quelle verrerie doit-on prélever le lait ? L'eau ? Justifier.

2°) Expliquer pourquoi on doit éviter qu'il se produise une réaction entre les protéines du lait et les ions  $Ag^+$  versés.

3°) Justifier avec la méthode de votre choix l'évolution de la conductivité de la solution titrée avant et après

L'équivalence. (=Justifier l'allure de la courbe du document 2).

4°) Donner la définition de l'équivalence. En déduire une relation, à l'équivalence, entre la quantité d'ions argent introduite et la quantité d'ions chlorure présents dans les 20,0 mL de lait.

5° ) Calculer la quantité d'ions chlorure contenus dans le prélèvement de lait.

6°) En déduire la masse d'ions chlorure contenue dans un litre de lait. Le lait étudié est-il « mammiteux » ?

### Exercice 3 : Des équilibres acido-basiques en milieu biologique

Le pH des liquides biologiques doit être maintenu dans des fourchettes étroites pour que la vie soit possible.

Un changement de pH perturberait très sérieusement le métabolisme des organismes vivants. Les différents milieux disposent de systèmes tampon performant pour maintenir constant leur pH.

L'objectif de l'exercice est de comprendre le maintien et la régulation du pH des milieux biologiques, puis d'effectuer une étude de l'acide lactique, acide intervenant dans des processus biologiques de notre organisme.

**Données :** Pour un couple acido-basique symbolisé A / B, on peut écrire :  $\text{pH} = \text{pK}_A + \log$

Demi-équation associée au couple  $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^- (\text{aq})$  :  $\text{CO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

#### Les solutions tampon : maintien du pH des milieux biologiques

##### Document 1.

Dans les milieux biologiques, les systèmes tampon amortissent les variations de pH lorsqu'il y a une perturbation de l'équilibre acide-base. L'effet du système tampon est plus efficace si la concentration en chacune des espèces le constituant est grande et si le pK<sub>A</sub> du système tampon est proche du pH des milieux biologiques ; l'effet est maximum lorsque  $\text{pH} = \text{pK}_A$ .

Dans le corps humain, le pH du sang et des fluides extracellulaires varie peu autour de 7,4 et le pH normal intracellulaire est de 6,8 à 7,0 selon les cellules.

Ainsi, le pH intracellulaire est maintenu pratiquement constant grâce au système "phosphate"

$\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq}) / \text{HPO}_4^{2-} (\text{aq})$ .

1. Donner une estimation de la valeur du pK<sub>A</sub> du couple  $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq}) / \text{HPO}_4^{2-} (\text{aq})$ .

##### Document 2

Un autre système tampon important dans l'organisme fait intervenir le couple dioxyde de carbone / ion

hydrogénocarbonate  $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^- (\text{aq})$ . Dans les conditions normales de respiration, la concentration

molaire en dioxyde de carbone dans le sang est telle que  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = \alpha \times p(\text{CO}_2)$ .  $\alpha$  est la constante de solubilité de valeur  $\alpha = 0,030 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{mmHg}^{-1}$  et  $p(\text{CO}_2)$  la pression partielle du dioxyde de carbone dans l'alvéole pulmonaire exprimée en millimètre de mercure (mm Hg). Sa valeur est normalement  $p(\text{CO}_2) = 40 \text{ mmHg}$ . La concentration molaire des ions hydrogénocarbonate est  $[\text{HCO}_3^- (\text{aq})] = 24 \text{ mmol.L}^{-1}$

2. Sachant que le pK<sub>A</sub> du couple  $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^- (\text{aq})$  est égal à 6,1 à 37°C, montrer que le pH du sang humain est maintenu à la valeur habituelle dans les conditions normales de respiration.

### 3. Les perturbations et les mécanismes régulateurs

##### Document 3

Les perturbations portant sur la régulation du pH dans l'organisme peuvent provenir du métabolisme. Par exemple les acidoses métaboliques peuvent être dues à une activité physique importante au cours de laquelle un acide est fabriqué par l'organisme suite à une mauvaise oxygénation des tissus.

Dans les acidoses métaboliques, la réaction ventilatoire est rapide, elle implique une hyperventilation pour abaisser la quantité de dioxyde de carbone dans le sang, qui doit normalement diminuer en quelques minutes.

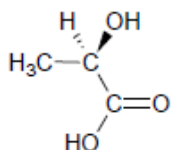
Le sang contient, à l'état normal, 1,65 g.L<sup>-1</sup> d'ions hydrogénocarbonate et 0,060 g.L<sup>-1</sup> de dioxyde de carbone dissous, les concentrations en base et en acide pouvant être régulées par contrôle de leur excrétion :  $\text{CO}_2(\text{g})$

par voie respiratoire (rapide) et  $\text{HCO}_3^- (\text{aq})$  par voie rénale (lente).

3. A l'aide de l'expression de la constante d'acidité du couple  $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^- (\text{aq})$ , expliquer comment une hyperventilation permet de corriger une acidose métabolique.

### 4. Un acide de l'organisme : l'acide lactique

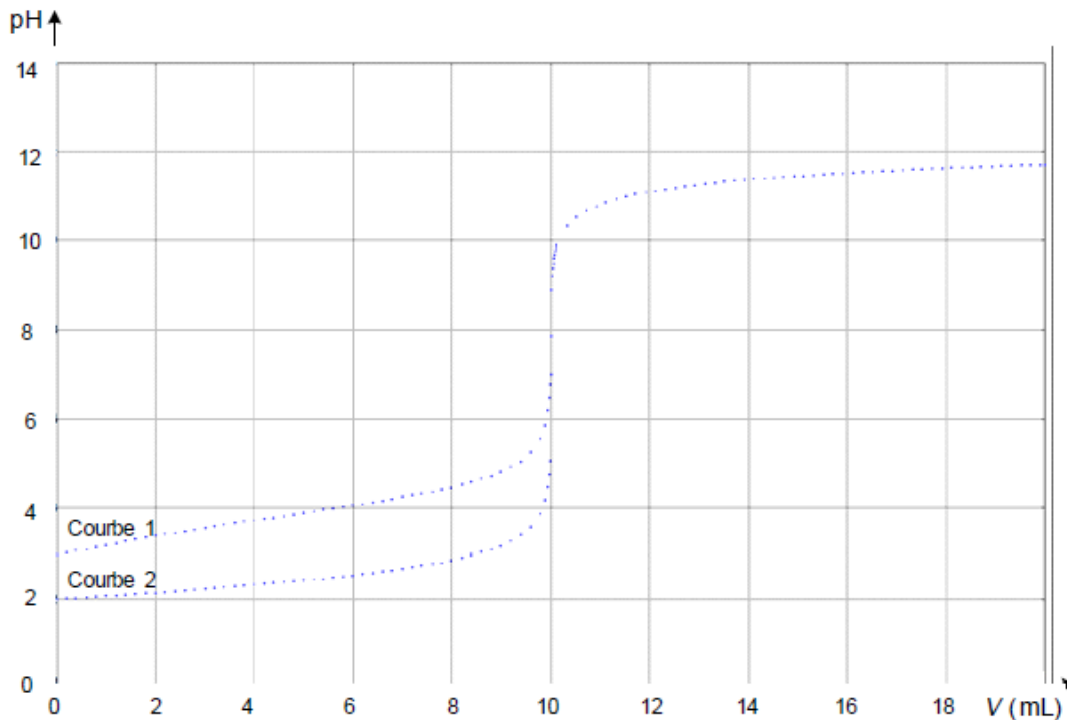
L'acide produit par l'organisme lors d'une acidose métabolique est l'acide lactique. C'est un acide faible de formule brute  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ . Recopier la représentation de l'acide lactique figurant ci-dessous puis entourer et nommer les groupes caractéristiques.



La figure 1 représente deux simulations de courbes de titrage pH-métrique de deux solutions aqueuses acides différentes par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ ).

Les deux acides sont l'acide chlorhydrique, un acide fort et l'acide lactique, un acide faible.

La concentration molaire en soluté apporte des deux solutions aqueuses d'acide est  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Figure 1. Titration des solutions A et B**

**4.1** Calculer le pH de la solution d'acide fort avant l'ajout de la solution aqueuse de soude et en déduire la courbe correspondant à son titrage pH-métrique.

**4.2** On donne l'équation de la réaction de titrage de l'acide lactique :  
 $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Montrer que pour un volume de solution aqueuse de soude ajoutée égal à  $\frac{V_E}{2}$ ,  $V_E$  étant le volume versé à l'équivalence, le pH de la solution vaut  $\text{pK}_A$ .

**4.3** En déduire une estimation du  $\text{pK}_A$  de l'acide lactique.

### 5. La précision d'un titrage

Un élève effectue le titrage colorimétrique d'un volume  $V_A = (20,0 \pm 0,1)$  mL d'une solution aqueuse d'acide lactique de concentration molaire attendue  $c_A = (2,22 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution aqueuse de soude étiquetée «concentration  $C_B = (3,00 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ».

La valeur du volume à l'équivalence relevée par un élève est  $V_E = (10,1 \pm 0,6)$  mL. L'estimation de l'incertitude sur la mesure est liée au repérage de l'équivalence et à la précision de la burette dans les conditions de l'expérience.

**5.1** Déterminer la concentration molaire expérimentale  $C_{A\text{exp}}$  en acide lactique, obtenue par l'élève.

**5.2** On définit l'incertitude relative d'une grandeur  $X$  par le rapport  $\frac{\Delta X}{X}$ . On estime qu'une incertitude relative est négligeable

devant une autre, si elle est environ dix fois plus petite.

Montrer que les incertitudes relatives sur  $V_A$  et  $C_B$  sont négligeables devant celle sur  $V_E$ .

**5.3** Dans cette hypothèse, on peut montrer que l'incertitude relative  $\frac{\Delta C_{A\text{exp}}}{C_{A\text{exp}}} = \frac{\Delta V_E}{V_E}$

En déduire l'encadrement de la concentration molaire en acide lactique  $C_{A\text{exp}}$ , obtenue par l'élève.

**5.4** L'encadrement de la concentration molaire obtenue expérimentalement est-elle cohérente avec l'encadrement de la concentration molaire attendue ? Justifier.

**5.5** Quelle(s) raison(s) pourrai(en)t expliquer un écart éventuel entre l'encadrement attendu et l'encadrement expérimental ?