Devoir surveillé nº 2 2 Méthodes d'analyse + 3 Titrages

Exercice 1 (5 points) Un indicateur coloré naturel issu du chou rouge

Mots-clés: réactions acide-base; dosage par titrage.

Les anthocyanes sont des espèces chimiques responsables de la couleur de nombreux végétaux comme le chou rouge, l'hortensia ou encore l'aubergine. Une des propriétés remarquables des anthocyanes est que leur couleur en solution dépend fortement du pH de la solution.

Dans cet exercice, on se propose de modéliser un indicateur coloré naturel contenant des anthocyanes pour pouvoir l'utiliser lors du titrage d'un lait fermenté.

Données:

— numéros atomiques des éléments hydrogène, carbone et oxygène :

| Éléments chimiques | Н | С | О |
|--------------------|---|---|---|
| Numéros atomiques | 1 | 6 | 8 |

- masse molaire de l'acide lactique : $M_{AH} = 90.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l'acidité Dornic d'un lait, exprimée en degré Dornic de symbole °D, est reliée à la concentration en masse d'acide lactique dans ce lait en considérant qu'il est le seul acide présent : 1,0 °D correspond à une concentration en masse en acide lactique égale à 0,10 g · L⁻¹.

1. Modélisation d'un indicateur coloré naturel issu du chou rouge

La couleur du chou rouge est principalement due à la présence d'une vingtaine d'anthocyanes différentes. Pour comprendre l'influence du pH du milieu sur la couleur, on modélise ce mélange complexe d'espèces chimiques par une seule espèce chimique, la cyanidine (figure 1), dont la structure est commune à toutes les anthocyanes.

Figure 1 – Formule topologique de la cyanidine.

On limite la modélisation à des milieux où le pH est compris entre 4,5 et 9,0. Dans cet intervalle, la cyanidine existe principalement sous trois formes (figure 2 page 2).

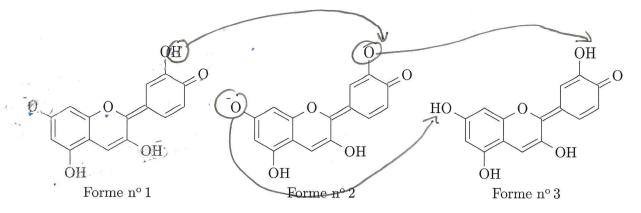


Figure 2 – Les trois formes de la cyanidine pour un pH entre 4,5 et 9,0.

Au laboratoire, on prépare une solution de jus de chou rouge en faisant macérer pendant dix minutes dans de l'eau distillée chaude le quart d'un chou rouge coupé en morceaux. On filtre le mélange et on obtient une solution aqueuse de couleur violet-bleu intense. On fait varier le pH de la solution et on note la couleur correspondante (tableau 1 ci-dessous).

| Couleur | Violet | Violet | Violet- bleu | Violet- bleu | | | | | Vert | Vert |
|---------|--------|--------|-----------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| рН | 4,5 | 5,0 | 5,5 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 | 9,0 |

Table 1 – Teintes d'une solution de chou rouge en fonction du pH.

- 1.1. Justifier que la forme n° 1 est une espèce amphotère.
- 1.2. Recopier puis compléter les pointillés du diagramme de prédominance proposé en figure 3 ci-après pour cet indicateur coloré.

Associer une couleur à chaque forme en solution agueuse.

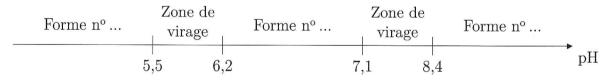


Figure 3 – Teintes de la cyanidine en fonction du pH (à recopier et à compléter).

2. Titrage d'un lait fermenté

Pour préparer des fromages ou des yaourts, il est nécessaire de faire fermenter du lait frais. Des bactéries appelées ferments lactiques sont utilisées pour transformer notamment le lactose du lait frais en acide lactique (figure 4).

Lors de la fabrication des produits laitiers, pour déterminer l'avancement de la fermentation du lait, les techniciens réalisent un titrage acido-basique de l'acide lactique formé afin de déterminer l'acidité Dornic. L'acidité Dornic d'un lait doit être supérieure à 80 °D pour pouvoir fabriquer un yaourt.

$$H_3C$$
 CH
 C
 OH
 OH

Figure 4 – Formule semi-développée de l'acide lactique.

- 2.1. Représenter le schéma de Lewis de l'ion lactate.
- 2.2. Justifier que la fermentation du lait contribue à acidifier celui-ci.

2.3. On veut modéliser la transformation chimique entre l'acide lactique et l'eau du lait. On notera AH l'acide lactique et A⁻ l'ion lactate.

Écrire l'équation de réaction modélisant cette transformation chimique.

La méthode Dornic consiste à titrer 10,0 mL de lait par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière $C_0 = 1,1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On note V_E le volume de solution titrante versée à l'équivalence.

On modélise la transformation chimique mise en jeu lors de ce titrage par une réaction support dont l'équation est la suivante :

$$AH_{(aq)} + OH_{(aq)}^- \longrightarrow A_{(aq)}^- + H_2O_{(\ell)}$$

On applique la méthode Dornic à un lait en utilisant le chou rouge comme indicateur coloré. Le pH initial vaut 5,9 et le pH à l'équivalence vaut 8,3. Le volume versé à l'équivalence est égal à 2,8 mL.

- 2.4. Justifier que le jus de chou rouge peut être utilisé pour repérer l'équivalence de ce titrage et préciser le changement de couleur du milieu.
- 2.5. En détaillant le raisonnement, déterminer si l'acidité Dornic du lait fermenté testé permet la fabrication d'un yaourt.

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 2 (5 points) Additif alimentaire pour les agneaux

Mots-clés: titrage avec suivi conductimétrique; incertitudes types composées; Python.

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.



Figure 5 – Cet agneau n'est pas concerné par l'alimentation dont il est question dans ce sujet.

Un éleveur administre chaque jour, à un agneau de 24 kg, un litre de solution de chlorure d'ammonium $(NH_{4(aq)}^+ + C\ell_{(aq)}^-)$ 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 $NH_4C\ell_{(s)}: M=53,5 \text{ g} \cdot mol^{-1}$.

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 $V_{\rm eau} = 200$ mL d'eau distillée, par une solution titrante d'hydroxyde de sodium de concentration apportée en quantité de matière $C_B = (0,100\pm0,002)$ mol· L^{-1} .

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

$$NH_{4(aq)}^{+} + OH_{(aq)}^{-} \longrightarrow NH_{3(aq)} + H_{2}O_{(\ell)}$$

- 1.1. Indiquer en justifiant, si la transformation chimique mise en jeu lors du titrage est une réaction acido-basique ou d'oxydo-réduction.
- 1.2. On obtient la courbe proposée en annexe 1 de l'exercice 2, à rendre avec l'énoncé. Réaliser un schéma légendé du dispositif de titrage conductimétrique ayant permis de l'obtenir, en nommant la verrerie et les solutions.
- 1.3. Exprimer, en fonction des données, la concentration C_A en quantité de matière apportée de chlorure d'ammonium de la solution préparée par l'éleveur, puis calculer sa valeur. Le tracé en annexe annexe 1 de l'exercice 2 doit rester apparent.

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

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

L'incertitude type sur le volume à l'équivalence est estimée à $U(V_{\rm \acute{e}q})=0.1~\rm mL.$ Les incertitudes notées sur la verrerie sont :

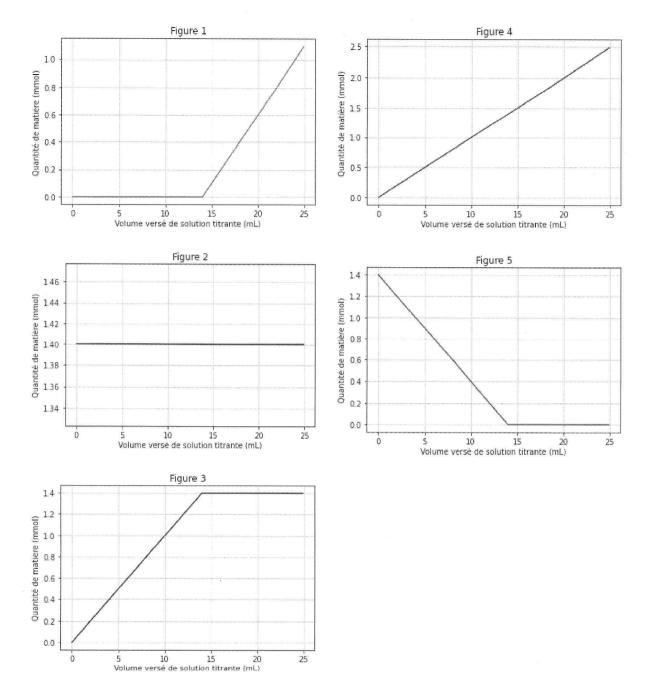
- burette de 25 mL : ± 0.05 mL;
- pipette jaugée de 10 mL : ± 0.02 mL;
- éprouvette graduée de 250 mL : ±1 mL.
- 1.4. Proposer un encadrement de la concentration de la solution préparée par l'éleveur.
- 1.5. Déterminer la masse de chlorure d'ammonium apportée par l'éleveur quotidiennement à l'agneau et comparer ce résultat à la valeur préconisée par le site des partenaires de la production ovine en France.

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^+ ; OH^- ; $C\ell^-$; 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. Le programme à compléter est montré en annexe 2 de l'exercice 2, à rendre avec la copie.

- 2.1. Compléter le code à écrire aux lignes 6, 7 et 8.
- 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 (selon un code qui n'est pas montré en annexe), représente l'évolution de la quantité de matière d'une des espèces chimiques en fonction du volume versé de solution titrante.



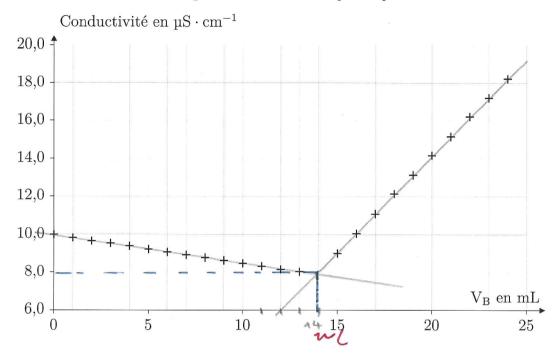
- **2.3.** En justifiant explicitement le raisonnement, indiquer pour chaque graphe l'espèce chimique correspondante.
- ${\bf 2.4.}$ Compléter le code des lignes 12 et 19.

Nom: CUER Prénom: Adrien

Annexe 1 Exercice 2 Document réponse à rendre avec la copie

Partie 1 : Questions 1.2 et 1.3

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



Nom: CUER Prénom: Adrien

Annexe 2 Exercice 2 Document réponse à rendre avec la copie

Partie 2: Questions 2.1 et 2.4

```
1 # Simulation du titrage dont la réaction support est de la forme
 2 \# a A + b B -> c C + H2O
 3 # a, b, c et d sont les coefficients stoechiométriques
 4 from matplotlib import pyplot as plt
            # nombre stoechiométrique de l'espèce à titrer
                                                                        À COMPLÉTER.
   b= 1 # nombre stoechiométrique de l'espèce titrante
                                                                        À COMPLÉTER
   c=1 / # nombre stoechiométrique du produit de la réaction À COMPLÉTER
9 Ca=0.14 \# concentration de la solution à titrer (mol/L)
10 Va=10.0 # volume de la solution à titrer (mL)
   Cb=0.10 # concentration de la solution titrante (mol/L)
12
   Veq= 1/4
                          # calcul du volume à l'equivalence (mL) À COMPLÉTER
   pasVb=0.1
   \mathtt{nA}\,\mathtt{,\,nB}\,\mathtt{,\,nC}\,\mathtt{,\,nS\_A}\,\mathtt{,\,nS\_B} = [\,]\,\mathtt{,\,[\,]}\,\mathtt{,\,[\,]}\,\mathtt{,\,[\,]}
   v=[i/10 \text{ for i in range}(250)]
16
   for Vb in v:
17
        if Vb<Veq:
18
            nA.append(Ca*Va-Cb*Vb*a/b)
19
             nB. eyend (Cb steg)
                                             # calcul de nB
                                                                     À COMPLÉTER
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)
            nB.append(Cb*Vb-Cb*Veq)
25
26
            nC.append(c/b*Cb*Veq)
27
            nS_A.append(Ca*Va)
28
            nS_B.append(Cb*Vb)
```