2023 Centres étrangers 1 Jour 1

EXERCICE 1 – CONTRÔLE DE LA QUALITÉ D'UN BIBERON (9 points)



Chez le nourrisson, les ions nitrate (NO_3^-) sont incriminés dans la survenue de la méthémoglobinémie (ou maladie bleue). La formation des ions nitrite, à partir des ions nitrate ingérés, est réalisée par la flore bactérienne intestinale. Chez les enfants, les ions nitrite en excès provoquent une moindre capacité des globules rouges à fixer et transporter l'oxygène.

C'est pourquoi la concentration en ions nitrate dans l'eau potable est réglementée, notamment pour la préparation des biberons […].

Source : Observatoire régional de la santé Rhône-Alpes, 2007

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a fixé la concentration maximale en ions nitrate dans l'eau à 50 $mg \cdot L^{-1}$.

Par ailleurs, indépendamment de la quantité d'ions nitrate, l'état de conservation d'un lait s'apprécie en mesurant son acidité.

Dans cet exercice, on se propose de :

- vérifier par deux méthodes différentes si une eau supposée potable prélevée au robinet satisfait ou non à la recommandation de l'OMS concernant les nitrates (**partie A** et **partie B**) ;
- déterminer combien de temps un biberon préparé peut être conservé avant consommation (**partie C**).

Partie A - Dosage spectrophotométrique des ions nitrate dans une eau

Par ajout d'acide 2,4-phénoldisulfonique, une solution aqueuse initialement incolore prend une **teinte jaune** plus ou moins prononcée selon sa concentration en ions nitrate NO_3^-. La concentration en ions NO_3^- de cette solution peut alors être déterminée par la mesure de son absorbance à une longueur d'onde donnée.

Données

- *Absorption de la lumière du visible*

Longueurs d'onde d'absorption (nm)	400 - 424	424 - 491	491 - 575	575 - 585	585 - 647	647 - 850
Couleur absorbée	Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge
Couleur complémentaire	jaune-vert	jaune	magenta	bleu	bleu-cyan	cyan

- *Protocole du dosage*

ÉTAPE 1 : obtention d'une courbe d'étalonnage

Pour vérifier la concentration en masse en ions nitrate NO_3^- d'une eau, on réalise dans un premier temps plusieurs dilutions d'une solution aqueuse S de nitrate de potassium de concentration en masse $t_{NO_3^-} = 1{,}0 \times 10^{-1}$ g·L^{-1} (avec ajout d'acide 2,4-phénoldisulfonique).
On obtient alors une échelle de teintes à partir de cinq solutions filles S_1, S_2, S_3, S_4 et S_5 plus ou moins concentrées en ions nitrate.

On mesure ensuite l'absorbance *A* des différentes solutions filles à une longueur d'onde λ judicieusement choisie, puis on trace le graphe de l'absorbance *A* en fonction de la concentration en masse en ions nitrate $t_{NO_3^-}$ (**figure 1** ci-dessous).

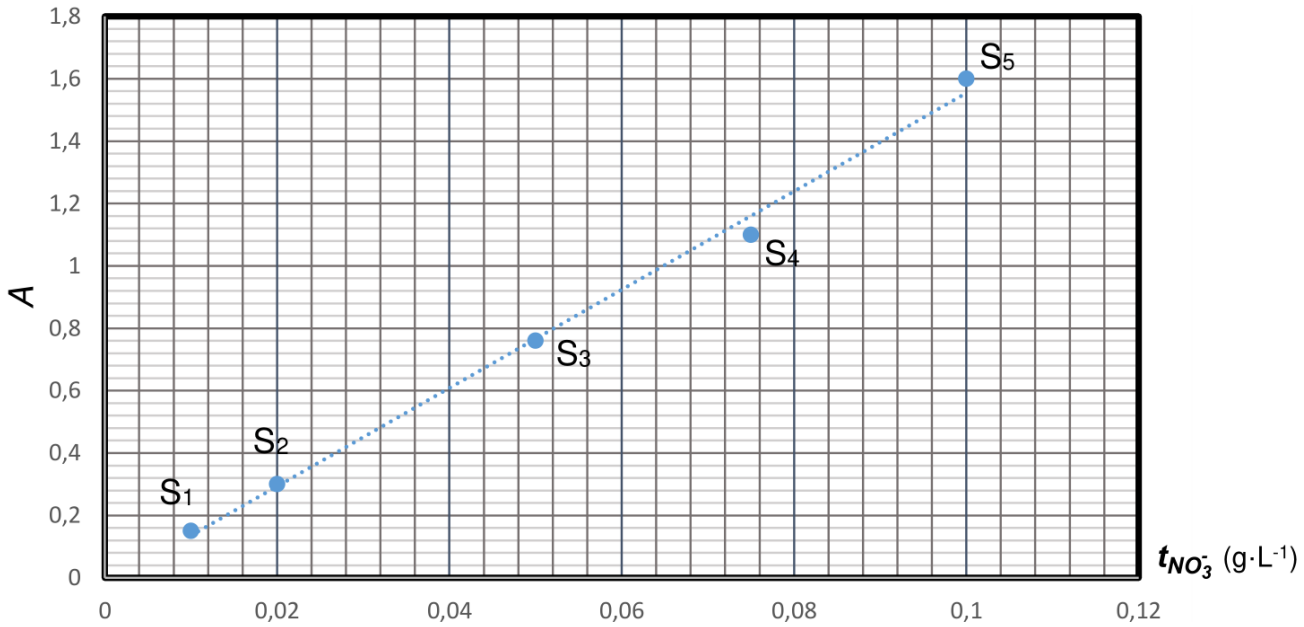


Figure 1. Courbe d'étalonnage des ions nitrate, NO_3^-

ÉTAPE 2 : mesure sur l'échantillon à analyser

On prélève un volume *V* = 250 mL de l'eau étudiée que l'on fait réagir avec un excès d'acide 2,4-phénoldisulfonique. On mesure ensuite l'absorbance de cette solution avec les mêmes réglages que ceux utilisés à l'*ÉTAPE 1*. L'absorbance mesurée est : *A* = 0,48.

Le spectrophotomètre utilisé lors de ce dosage peut fonctionner avec des radiations monochromatiques de longueurs d'onde : 440 nm, 510 nm, 580 nm, 640 nm.

1. Indiquer la longueur d'onde la plus adaptée pour réaliser ce dosage. Justifier.

2. Utiliser la **figure 1** pour déterminer la concentration en masse en ions nitrate t_1 de l'eau analysée.

On désigne par $u(t_1)$ l'incertitude-type sur la valeur de t_1. Pour cette détermination, on estime que l'incertitude-type relative $\frac{u(t_1)}{t_1}$ est de l'ordre de 15 %.

3. Écrire, en conservant un seul chiffre significatif pour l'incertitude-type, le résultat de la mesure de la concentration en ions nitrate t_1.

Partie B - Dosage par titrage conductimétrique des ions nitrate dans l'eau étudiée

Une autre méthode de dosage consiste à faire réagir les ions nitrate, NO_3^-, en milieu acide, avec une quantité connue d'ions Fe^{2+}. Cette quantité notée $n(Fe^{2+})$ totale est largement suffisante pour consommer tous les ions nitrate : c'est l'étape 1.
On titre ensuite les ions Fe^{2+} en excès (qui n'ont pas réagi précédemment) à l'aide d'un dosage par titrage conductimétrique : c'est l'étape 2.

Données

- Masses molaires :

  $M(NO_3^-) = 62{,}0\ g\cdot mol^{-1}$; $M(Fe^{2+}) = 55{,}8\ g\cdot mol^{-1}$; $M(Cr_2O_7^{2-}) = 216\ g\cdot mol^{-1}$

- Protocole du titrage :

ÉTAPE 1 : on prélève un volume $V = 250{,}0 \pm 0{,}2$ mL de l'eau étudiée dans la **partie A**. On fait réagir ce volume avec une solution acidifiée contenant $n(Fe^{2+})_{totale} = 4{,}0\times10^{-3}$ mol d'ions Fe^{2+}.

L'équation de la réaction est la suivante :

$NO_3^-(aq) + 3\ Fe^{2+}(aq) + 4\ H_3O^+(aq) \rightarrow NO(g) + 3\ Fe^{3+}(aq) + 6\ H_2O(\ell)$ (**équation 1**)

On note $n(Fe^{2+})_{excès}$ la quantité de matière en ions Fe^{2+} encore présente à l'état final de la réaction d'**équation 1**.

ÉTAPE 2 : la quantité de matière $n(Fe^{2+})$ excès est déterminée à l'aide d'un titrage par les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ d'une solution aqueuse de dichromate de potassium pour laquelle $[Cr_2O_7^{2-}] = C = 5{,}0\times10^{-2} \pm 0{,}2\times10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$.

L'équation de la réaction support de ce titrage s'écrit :

$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6\ Fe^{2+}(aq) + 14\ H_3O^+(aq) \rightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) + 6\ Fe^{3+}(aq) + 21\ H_2O(\ell)$ (**équation 2**)

La courbe du titrage obtenue est présentée dans la **figure 2** ci-dessous.

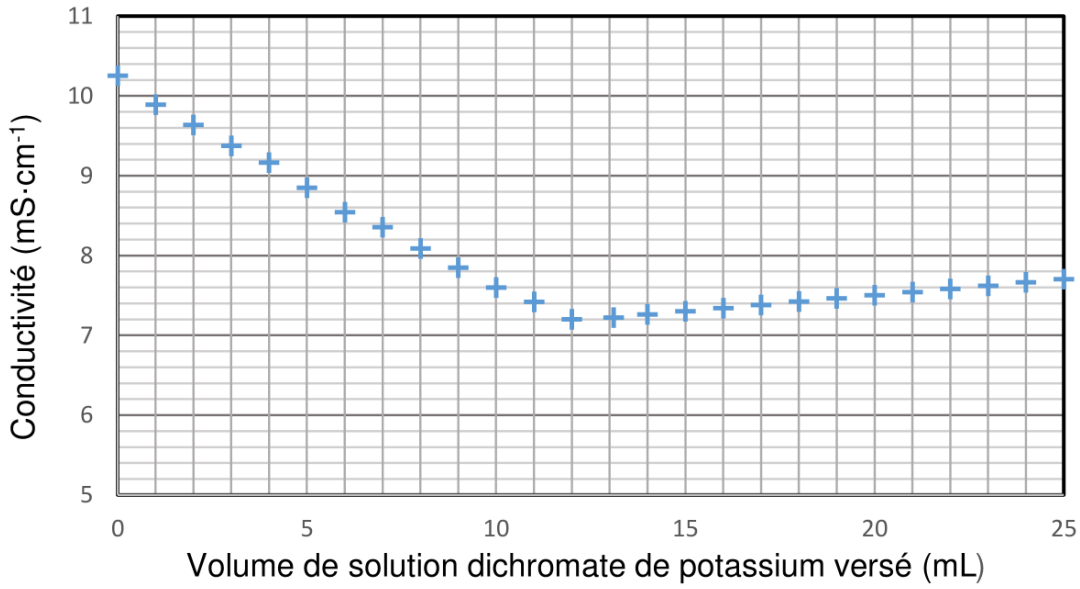


Figure 2. Courbe de titrage conductimétrique de l'eau analysée

4. Identifier le réactif titré et le réactif titrant lors du titrage de l'*ÉTAPE 2*.

5. À partir de l'exploitation de la **figure 2**, montrer que la quantité de matière des ions Fe^{2+} qui ont été versés en excès $n(Fe^{2+})_{excès}$ vaut environ 3,6 mmol.

La quantité d'ions nitrate recherchée $n(NO_3^-)$ peut être calculée à partir de la quantité d'ions Fe^{2+} initialement introduite lors de l'*ÉTAPE 1*, $n(Fe^{2+})_{totale}$, et à partir de la quantité d'ions Fe^{2+} titrée lors du titrage $n(Fe^{2+})_{excès}$ en utilisant la relation suivante :

$$n(NO_3^-) = \frac{1}{3}\left[n(Fe^{2+})_{totale} - n(Fe^{2+})_{excès}\right]$$

6. Justifier cette relation.

7. Calculer la quantité d'ion nitrate $n(NO_3^-)$ présente dans l'échantillon d'eau. En déduire que la concentration en masse en ion nitrate t_2 vaut environ 33 $mg \cdot L^{-1}$.

L'incertitude-type $u(t_2)$ sur la valeur de la concentration t_2 de nitrates déterminée avec le titrage est donnée par la relation :

$$u(t_2) = t_2 \times \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

avec :

- $u(V_E)$ = 0,5 mL, incertitude-type sur la valeur du volume V_E de solution titrante versée à l'équivalence.
- $u(V)$, incertitude-type sur la valeur du volume de solution titrée V.
- $u(C)$, incertitude-type sur la valeur de la concentration en quantité de matière $[Cr_2O_7^{2-}] = C$ en ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

8. Calculer l'incertitude-type $u(t_2)$ de la teneur en ions nitrate puis donner un encadrement de la concentration en masse t_2 obtenue avec cette méthode de titrage.

9. Conclure sur la potabilité de l'eau prélevée au regard des résultats obtenus par les deux méthodes de dosage étudiées.

Partie C - Combien de temps peut-on conserver un biberon préparé avec du lait en poudre ?

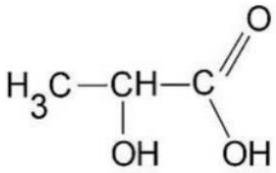
On prépare un biberon par dissolution de lait en poudre dans de l'eau.

Un lait présente une légère acidité qui peut se développer assez vite selon les conditions de conservation. En effet, le lactose présent dans le lait se transforme progressivement en acide lactique.

On vérifie l'état de conservation d'un lait en mesurant son acidité exprimée en degré Dornic (°D). Un degré Dornic, noté 1°D, correspond à 0,10 g d'acide lactique par litre de lait.

Données

- Formule semi-développée de l'acide lactique :



- Masse molaire de l'acide lactique : M = 90,0 g·mol^{-1}
- pKa (acide lactique/ion lactate) = 3,9
- Couples acide/base de l'eau : $H_3O^+(aq)/H_2O(\ell)$ $H_2O(\ell)/HO^-(aq)$
- Rappel : pKa = – log Ka

Le couple acide lactique / ion lactate

10. Recopier la formule semi-développée de l'acide lactique, entourer les groupes caractéristiques et indiquer leur nom.

11. Représenter le schéma de Lewis de l'ion lactate, base conjuguée de l'acide lactique.

Pour la suite, on note AH l'acide lactique et A^- sa base conjuguée. La réaction chimique entre l'acide lactique AH et l'eau du biberon conduit à un équilibre chimique :

$$AH(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La mesure au laboratoire du pH du lait contenu dans le biberon indique un pH = 6,2.

12. Après avoir représenté le diagramme de prédominance du couple AH/A^-, indiquer quelle espèce prédomine dans le lait du biberon.

13. Exprimer la constante d'acidité Ka du couple AH/ A^- en fonction des concentrations [AH], $[A^-]$, $[H_3O^+]$ et c° avec $c°$ = 1 mol·L^{-1}, concentration standard.

14. En déduire que la concentration en ion lactate $[A^-]$ dans le lait du biberon est environ 200 fois supérieure à celle en acide lactique [AH].

Dosage de l'acide lactique

Afin de déterminer la concentration en acide lactique dans le lait, on met en œuvre le protocole suivant :

- Verser dans un erlenmeyer V_L = 40,0 mL de lait.
- Ajouter V_{eau} = 150 mL d'eau distillée.
- Ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré (qui permettront de repérer l'équivalence).
- Placer l'erlenmeyer sous une burette remplie de solution d'hydroxyde de sodium (Na^+, HO^-) de concentration $c_B = 2{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1} et agiter.
- Verser jusqu'au changement de couleur et noter le volume de soude versé V_{BE}.

Pour un même échantillon de lait, on recommence la manipulation plusieurs fois. Les valeurs de V_{BE} ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

V_{BE} (mL)	12,3	12,2	12,4	12,0	12,1	12,2

La valeur moyenne de ces valeurs est $\overline{V_{BE}}$ = 12,2 mL.

Au cours de la transformation, les couples acide-base mis en jeu sont : AH/A^- et H_2O/HO^-.

15. Écrire la réaction support du dosage.

16. Déterminer la concentration en masse d'acide lactique dans le lait de biberon.

La dispersion des mesures de V_{BE} peut s'expliquer par des imprécisions sur les valeurs de certains paramètres.

17. Parmi les deux paramètres suivants, volume de lait, V_L, et volume d'eau distillée, V_{eau}, indiquer lequel a une incidence sur la valeur de V_{BE}.

Suivi temporel de la concentration en acide lactique dans plusieurs échantillons

Des tests ont été effectués sur trois échantillons provenant du lait d'un biberon classique préparé par dissolution de lait en poudre dans de l'eau. Ces échantillons ont ensuite été stockés pendant plusieurs jours aux températures suivantes :

- Échantillon 1 : 5 °C.
- Échantillon 2 : 20 °C.
- Échantillon 3 : 30 °C.

Un suivi par titrage a permis de déterminer la concentration en masse d'acide lactique dans chaque échantillon en fonction du temps. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (**figure 3**). Chaque courbe correspond à l'un des échantillons étudiés.

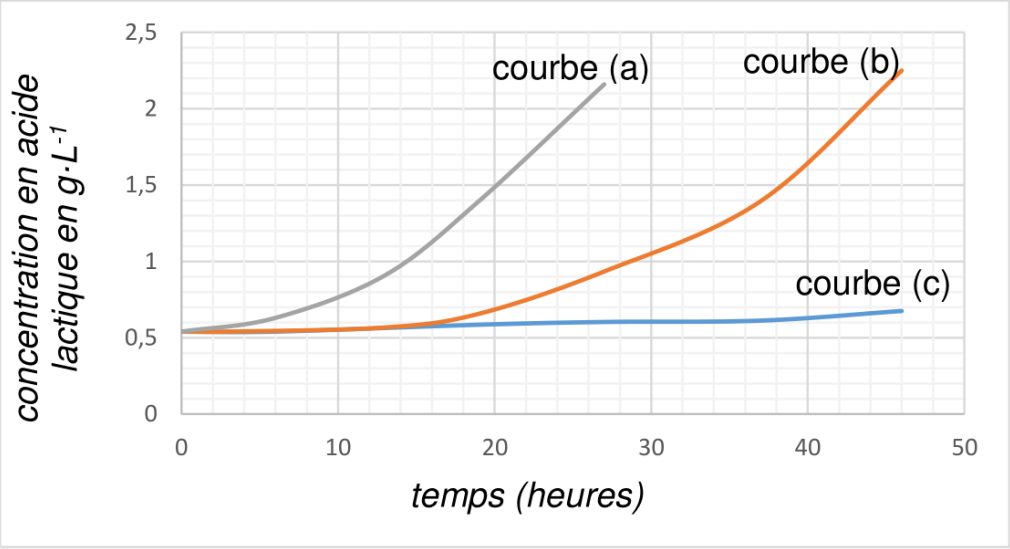


Figure 3. Suivi cinétique de la formation d'acide lactique pour trois températures

Un lait est considéré comme frais, selon les normes en vigueur, si son acidité est inférieure à 18°D.

18. À l'aide du graphe de la **figure 3**, déterminer au bout de combien de temps les échantillons 2 et 3 ne sont plus considérés comme étant des laits frais.

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.