

Exercices sur les dosages par étalonnage – Plan de travail

Au cours de la séance, vous devez traiter au moins un exercice du niveau 1 ainsi que les deux exercices du niveau 2. La correction de tous les exercices se trouve au bureau. Vous pouvez les consulter à tout moment.

Plan de travail : NIVEAU 1

Exercice n°1 : solution de Lugol

Donnée : Masse molaire de l'iode $M(I) = 126,9 \text{ g.mol}^{-1}$

La solution de Lugol® est un antiseptique inventé par Jean Guillaume Auguste Lugol, médecin français (1786-1851). La solution de Lugol® est composée de 1 g de diiode I_2 et de 2 g d'iodure de potassium KI dans 100 mL d'eau.

On souhaite vérifier cette composition par une méthode spectrophotométrique.

1- A partir d'une solution S_0 de diiode de concentration molaire en soluté apporté $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on prépare cinq solutions étalons. On verse dans cinq tubes à essais un volume V_i de solution S_0 et on complète avec de l'eau distillée pour obtenir un volume final $V = 10 \text{ mL}$. On mesure ensuite l'absorbance $A_{480,i}$ de chaque solution étalon à la longueur d'onde $\lambda_m = 480 \text{ nm}$.

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Solution S_i	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Volume V_i (mL)	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Concentration C_i (mol.L ⁻¹)					
Absorbance $A_{480,i}$	0,23	0,49	0,96	1,45	1,92

- Exprimer la relation entre C_i , V_i , C_0 et V .
- Calculer C_i pour chacune des solutions étalons. Compléter la ligne correspondante dans le tableau précédent.
- Tracer la courbe représentant l'absorbance $A_{480,i}$ en fonction de la concentration. (En cas de besoin, du papier millimétré est à votre disposition.).

2- L'absorbance d'une solution de Lugol ® diluée 20 fois, dans les mêmes conditions de mesure, est $A_{480} = 0,92$.

- Déterminer la concentration molaire c en diiode dans la solution de Lugol® diluée puis la concentration en diiode C_L dans la solution du Lugol® commerciale.
- Calculer la quantité de matière n_L de diiode présente dans 100 mL de solution de Lugol®. A quelle masse m_L de diiode correspond cette quantité de matière ?
- Comparer cette valeur à la masse de diiode écrite dans la composition de la solution de Lugol®. Calculer l'écart relatif en pourcentage. Conclure.

Exercice n°2 : dosage d'un produit déboucheur d'évier

Sur l'étiquette d'un produit liquide déboucheur d'évier, on peut lire « solution d'hydroxyde de sodium à 10% ». On souhaite vérifier cette indication. Pour cela, on prépare cinq solutions étalons à partir d'une solution mère S_0 d'hydroxyde de sodium NaOH et on mesure la conductivité pour chaque solution étalon. La concentration en soluté apporté de la solution S_0 est $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Les solutions étalons ont toutes le même volume $V = 50,0 \text{ mL}$.

Solution S_i	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Volume V_i (mL)					
Concentration C_i (mmol.L ⁻¹)	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0
σ_i (mS.m ⁻¹)	24,8	75,0	124,0	174 ,5	224,1

✍1- Proposer un protocole pour préparer les solutions étalons S_i dont les concentrations C_i sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

✍2- Compléter la deuxième ligne du tableau.

✍3- Tracer la droite d'étalonnage correspondante.

✍4- La solution de déboucheur liquide, que l'on note S, est trop concentrée pour un tel dosage : on la dilue donc 500 fois. La solution obtenue est notée S' et sa conductivité vaut : $\sigma' = 149 \text{ mS.m}^{-1}$. A l'aide de la droite d'étalonnage, déterminer la concentration c' en soluté apporté de la solution S' .

✍5- En déduire la concentration c en soluté apporté de la solution S.

✍6- La masse volumique de la solution S est : $\rho = 1,2 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. En déduire le pourcentage en masse d'hydroxyde de sodium dans la solution S et le comparer avec celui indiqué sur l'étiquette.

Plan de travail : NIVEAU 2

Exercice n°1 : Quelle teneur en cuivre dans une pièce de 5 cts

La pièce de 5 centimes d'euro est composée d'un centre en acier (constitué essentiellement de fer et de carbone), entouré de cuivre. Elle a un diamètre de 21,25 mm, une épaisseur de 1,67 mm et une masse de 3,93 g.

On cherche par une méthode spectrophotométrique à déterminer la teneur en cuivre d'une telle pièce.

Le cuivre, de masse molaire $63,5 \text{ g.mol}^{-1}$, est un métal qui peut être totalement oxydé en ions cuivre (II) par un oxydant puissant tel que l'acide nitrique selon la réaction d'équation :



Les ions cuivre (II) formés se retrouvent intégralement dissous en solution ; le monoxyde d'azote NO est un gaz peu soluble.

En pratique, on dépose une pièce de 5 centimes dans un erlenmeyer de 100 mL, on place cet erlenmeyer sous la hotte et on met en fonctionnement la ventilation.

Équipé de gants et de lunettes de protection, on verse dans l'erlenmeyer 20 mL d'une solution d'acide nitrique d'une concentration environ égale à 7 mol.L^{-1} .

La pièce est alors assez vite oxydée et on obtient une solution notée S_1 .

On transfère intégralement cette solution S_1 dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète cette dernière avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution S_2 qui contient également des ions fer (III) provenant de la réaction entre l'acide nitrique et le fer contenu dans le centre d'acier de la pièce.

L'absorbance de la solution S_2 à 800 nm est mesurée, elle vaut 0,575.

1. Étalonnage.

1.1. Déterminer, en argumentant votre réponse, les couleurs attendues pour une solution d'ions cuivre (II) et pour une solution d'ions fer (III). Pour quelle raison choisit-on de travailler à une longueur d'onde de 800 nm ?

1.2. On fait subir à différents échantillons de métal cuivre pur le même traitement que celui décrit ci-dessus pour la pièce. On obtient alors des solutions d'ions cuivre (II) dont on mesure l'absorbance à 800 nm.

Montrer, en utilisant le document 2 que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour ces solutions d'ions cuivre (II).

2. Détermination de la teneur en cuivre dans la pièce.

2.1. Déterminer la masse de cuivre contenue dans la pièce de 5 centimes d'euro.

2.2. En déduire la teneur (ou « pourcentage massique ») en cuivre dans la pièce.

3. Incertitude.

10 groupes d'élèves ont déterminé expérimentalement la masse de cuivre présente dans 10 pièces de 5 centimes de même masse. Leurs résultats sont les suivants :

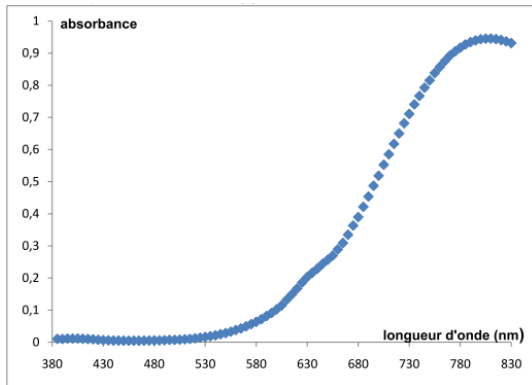
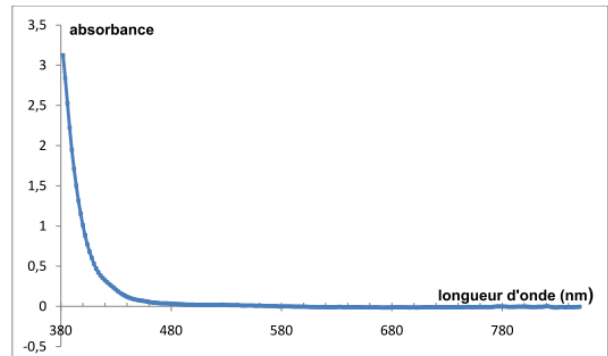
Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Masse de cuivre (mg)	260	270	265	263	264	265	262	261	269	267

3.1. Déterminer, grâce aux valeurs trouvées par les élèves, l'incertitude élargie (pour un niveau de confiance de 95 %) sur la mesure de la masse de cuivre dans une pièce.

3.2. En déduire l'intervalle dans lequel devrait se situer le résultat du mesurage de la masse de cuivre avec un niveau de confiance de 95 %.

Document 1 : Spectres d'absorption des ions cuivre (II) et fer (III) dans l'eau.

On donne ci-dessous les spectres d'absorption d'une solution d'ions cuivre (II) et d'une solution d'ions fer (III), ainsi qu'un tableau reliant longueur d'onde d'absorption et couleur complémentaire. Le « blanc » a été fait avec de l'eau pure.

Solution aqueuse d'ions cuivre (II)
 Cu^{2+} de concentration $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Solution aqueuse d'ions fer (III)
 Fe^{3+} de concentration $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$


couleur absorbée	violet	bleu	vert	jaune	orange	Rouge
longueur d'onde d'absorption (nm)	400-424	424-491	491-575	575-585	585-647	647-850
couleur complémentaire	jaune-vert	jaune	pourpre	bleu	vert-bleu	bleu-vert

Document 2 : Courbe d'étalonnage.

Tableau donnant l'absorbance A à 800 nm de solutions aqueuses contenant des ions cuivre (II), obtenues à partir de divers échantillons de métal cuivre pur :

Masse de l'échantillon de cuivre (mg)	0	25,1	50,6	103,8	206,2	300,6
Concentration (mol.L^{-1})	0	$3,95 \times 10^{-3}$	$7,97 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-2}$	$3,25 \times 10^{-2}$	$4,74 \times 10^{-2}$
Absorbance	0	0,055	0,121	0,231	0,452	0,649

Document 3 : Incertitude sur un mesurage.

On rappelle les différentes formules intervenant dans la détermination de l'incertitude sur le résultat du mesurage d'un ensemble de n valeurs $\{x_1, x_2 \dots x_n\}$:

$$\text{Écart-type : } \sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\text{Incertitude-type sur la moyenne : } u(\bar{x}) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

Incertitude élargie sur la moyenne : $U(\bar{x}) = k \cdot u(\bar{x})$,

avec : $k = 1$ pour un niveau de confiance de 68% ;

$k = 2$ pour un niveau de confiance de 95% ;

$k = 3$ pour un niveau de confiance de 98% ;

Exercice 2 : Détermination du titre alcoométrique d'un vin

On peut lire dans *le code de la santé publique* depuis juin 2000 : catégorie *Vins doux* : vins, apéritifs à base de vin ne titrant pas plus de 18 degrés. On se propose de vérifier en laboratoire si un vin obéit à cette législation. Le titre alcoométrique, exprimé en degré, est égal au nombre de litres d'éthanol contenus dans 100 litres de vin. Afin de procéder au contrôle, on réalise le titrage par spectrophotométrie du vin en suivant le protocole suivant :

Première étape : On recueille l'éthanol du vin par distillation.

Deuxième étape : L'éthanol est oxydé par la NAD^+ dans une réaction catalysée par une enzyme spécifique. La réaction produit de la nicotinamide-adénine-dinucléotide réduite (NADH) en quantité de matière égale à celle de l'éthanol dosé selon l'équation : $\text{Ethanol} + \text{NAD}^+ \longrightarrow \text{Ethanal} + \text{NADH} + \text{H}^+$.

Troisième étape : La NADH absorbant dans le domaine UV, on mesure son absorbance par spectrophotométrie.

L'étalonnage du spectrophotomètre avec différentes solutions d'éthanol permet de vérifier la loi de Beer-Lambert : $A = k \cdot C_m$ avec $k = 1,6 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ et C_m la concentration massique d'éthanol dans l'échantillon.

Réalisation de la mesure : On distille 10 mL de vin ; le distillat est ensuite ajusté à 100 mL avec de l'eau distillée pour obtenir une solution appelée *S*. On prépare l'échantillon à doser par spectrophotométrie en introduisant dans une fiole jaugée de 100 mL :

- 1 mL de solution *S*,
- le catalyseur,
- NAD^+ en excès,

On complète avec de l'eau distillée. L'absorbance mesurée pour cet échantillon vaut : $A_e = 0,15$.

Données : $M(\text{éthanol}) = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\rho(\text{éthanol}) = 0,78 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

1- Déterminer à partir de l'absorbance mesurée A_e , la concentration massique C_m en éthanol de l'échantillon étudié.

2- En tenant compte des deux dilutions successives, calculer les concentrations massiques en éthanol suivantes :

- a) C_S dans la solution *S*.
- b) C_V dans le vin.

3- Quelle est la valeur du titre alcoométrique exprimé en degrés du vin ?

4- Ce vin est-il conforme au code de la santé publique ? Justifiez.