

S'autoévaluer

Définition d'un dosage par étalonnage

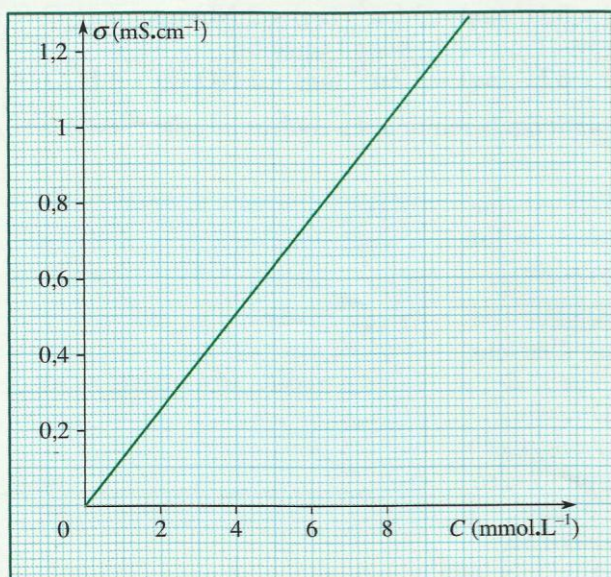
1. Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s)

- Au cours d'un dosage par étalonnage :
 - on utilise une grandeur physique dont la valeur dépend de la concentration de l'espèce à doser ;
 - la courbe d'étalonnage doit être une droite.
- Lors d'un dosage spectrophotométrique par étalonnage, la grandeur physique utilisée est :
 - l'absorption ;
 - la conductance ;
 - l'absorbance ;
 - la conductivité.
- Lors d'un dosage conductimétrique par étalonnage, la grandeur physique utilisée est :
 - l'absorption ;
 - la conductance ;
 - l'absorbance ;
 - la conductivité.

Exploitation d'une courbe d'étalonnage

2. Utiliser la conductimétrie

La courbe d'étalonnage représentant la conductivité σ d'une solution diluée de chlorure de sodium en fonction de la concentration C de cette solution est donnée ci-dessous :

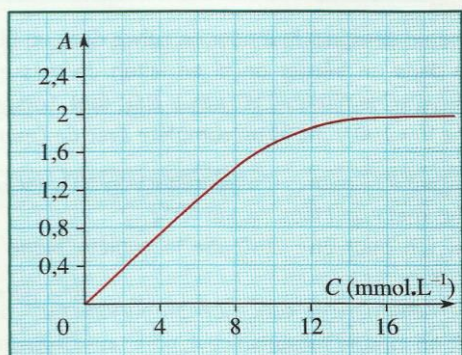


- Justifier l'allure du graphe $\sigma = f(C)$.
- Une solution S_0 de chlorure de sodium de concentration C_0 inconnue a une conductivité σ_0 égale à $0,64 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Déterminer C_0 .

3. Utiliser la spectrophotométrie

La courbe d'étalonnage représentant l'absorbance A d'une espèce chimique en fonction de sa concentration C est fournie sur le **document** ci-après.

- Dans quel domaine de concentration la loi de BEER-LAMBERT est-elle vérifiée ?
- Quelle concentration maximale peut-on déterminer précisément avec cette courbe d'étalonnage ?
- La mesure d'une absorbance donne $A_0 = 1,2$. Quelle est la valeur de la concentration de l'espèce chimique correspondante ?



Utiliser les acquis

5. Hypocalcémie

L'hypocalcémie, carence en élément calcium, peut être traitée par injection intraveineuse de chlorure de calcium. On souhaite déterminer la masse de chlorure de calcium hexahydraté, $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, présent dans une ampoule de 10 mL. Le contenu d'une ampoule est dilué 100 fois. La mesure de la conductivité σ de la solution obtenue, notée S , donne $1,23 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

On mesure également la conductivité de différentes solutions étalons de chlorure de calcium. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

$C \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
$\sigma \text{ (mS} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	0,27	0,68	1,33	2,04	2,70

- Tracer la courbe $\sigma = f(C)$. En déduire la concentration en chlorure de calcium dans la solution S puis dans l'ampoule.
- Quelle est la masse de chlorure de calcium hexahydraté contenue dans une ampoule ?

6. Dosage de la caféine

D'après Bac, Nouvelle Calédonie, 2003

Le but de l'exercice est de déterminer la concentration en caféine dans deux tasses de café de provenances différentes, (notées boisson 1 et boisson 2). On prépare des solutions de caféine de différentes concentrations. À l'aide d'un spectrophotomètre, on mesure l'absorbance A de ces solutions de caféine.

- On dispose d'une solution de caféine dans le dichlorométhane, de concentration $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

On désire préparer des solutions de concentrations

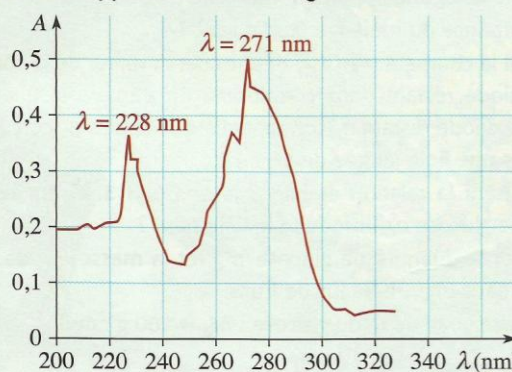
$$4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, 8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Parmi le matériel suivant, indiquer celui utilisé pour préparer la solution de caféine de concentration $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Justifier votre choix.

Matériel à disposition

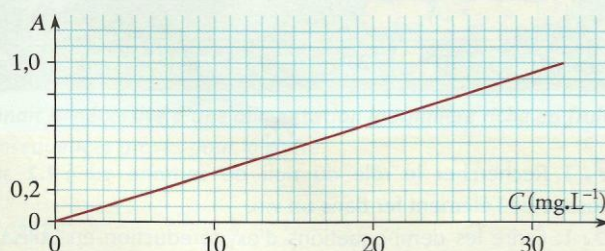
- béchers de 100 mL et 200 mL ;
- fioles jaugées de 5,0 mL ; 10,0 mL et 50,0 mL ;
- pipettes jaugées de 2,0 mL et 5,0 mL ;
- éprouvette graduée de 5 mL.

- On a tracé ci-dessous **[Doc. 1]** le spectre d'absorption de la caféine entre 200 nm et 320 nm pour une des solutions de caféine. À quel domaine appartiennent ces longueurs d'onde ?



Doc. 1

- On veut tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ de la caféine à l'aide des différentes solutions précédemment préparées. Pour cela, il faut régler le spectrophotomètre sur une longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorption de la caféine. On choisit de se placer à une longueur d'onde de 271 nm et l'on mesure les absorbances des cinq solutions de caféine. À l'aide de ces mesures, on obtient la courbe $A = f(C)$ ci-dessous **[Doc. 2]**.



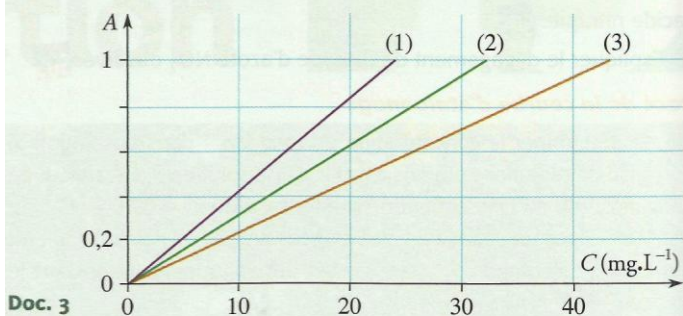
Doc. 2

Sans changer les réglages du spectrophotomètre, on mesure les absorbances des boissons 1 et 2. On trouve $A_1 = 0,17$ pour la boisson 1 et $A_2 = 0,53$ pour la boisson 2.

Quel est le café le plus excitant pour le consommateur ?

4. À l'aide de la droite d'étalonnage, trouver quelle est la concentration de la solution qui a permis le tracé du spectre d'absorption du document 1.

5. Parmi les trois droites d'étalonnage du document 3, l'une correspond à l'étalonnage effectué à 228 nm. Sachant que la droite (2) correspond à un étalonnage à 271 nm, en déduire celle qui correspond à l'étalonnage à 228 nm.



8. Dosage du manganèse dans un alliage

(Voir Résoudre un exercice 2)

On souhaite déterminer la teneur en manganèse dans un alliage.

Préparation de la solution

On place dans un bécher 1,00 g d'alliage puis on ajoute, avec précaution et sous la hotte, 10 mL de solution concentrée d'acide nitrique. Une fois la réaction terminée, on verse le contenu du bécher dans une fiole de 100,0 mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On note S la solution obtenue.

1. En utilisant les couples $Mn^{2+}(aq)/Mn(s)$ et $NO_3^-(aq)/NO(g)$, écrire l'équation d'oxydoréduction entre le manganèse et la solution d'acide nitrique. **SOS**

2. Expliquer le dégagement de dioxyde d'azote NO_2 observé. **SOS**

Tracé de la courbe d'étalonnage

Afin de déterminer la concentration en ions Mn^{2+} dans la solution S, on réalise des solutions étalons à partir d'une solution S_0 de sulfate de manganèse(II) de concentration massique $t_0(Mn^{2+}) = 0,10 \text{ g} \cdot L^{-1}$ en ions Mn^{2+} . Dans une série de fioles jaugées de 100 mL, on introduit un volume V_{S_0} de solution S_0 . (Les valeurs des volumes figurent dans le tableau ci-dessous.)

On oxyde les ions Mn^{2+} de chaque fiole par la même quantité de periodate de potassium, $K^+ + IO_4^-$, en excès, puis on complète chaque fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

3. En utilisant les couples MnO_4^-/Mn^{2+} et IO_4^-/IO_3^- , écrire l'équation d'oxydation des ions Mn^{2+} par les ions IO_4^- .

On mesure l'absorbance des solutions avec une radiation ayant une longueur d'onde 545 nm. On obtient les résultats suivants.

Fiole n°	0	1	2	3	4	5
V_{S_0} (mL)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
A	0	0,130	0,270	0,405	0,550	0,680

4. Quel est l'intérêt de la solution n° 0 ?

5. Déterminer les concentrations massiques t en élément manganèse dans chacune des fioles.

6. Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(t)$.

Dosage de la solution S

La solution S est diluée 50 fois. On obtient la solution S' . On prélève 10,0 mL de solution S' que l'on oxyde par le periodate de potassium dans les mêmes conditions que précédemment puis on complète à 100,0 mL avec de l'eau distillée. L'absorbance de la solution obtenue vaut 0,360.

7. Déterminer la concentration massique en ions Mn^{2+} dans l'échantillon, dans les solutions S' puis S.

8. Quel le pourcentage massique en manganèse dans cet alliage ? **SOS**

9. Dosage du glucose dans un jus de fruit

D'après Bac, Antilles Guyane, 2004

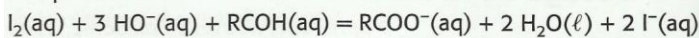
1. On prélève 2,0 mL de jus de fruit que l'on verse dans une fiole jaugée de 50 mL. On y ajoute 20,0 mL d'une solution colorée de diiode, de concentration $[I_2] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On complète au trait de jauge par une solution d'hydroxyde de sodium afin de maintenir un excès d'ions hydroxyde dans le milieu réactionnel.

Quelle est la quantité n_D de diiode initialement introduit ? On note n_G la quantité de glucose initialement présente.

2. Le glucose G (que l'on notera $RCOH(aq)$) réagit avec le diiode.

Il se forme des ions iodure $I^-(aq)$ et le glucose se transforme en ion gluconate (qui sera noté $RCOO^-(aq)$). Dans le mélange étudié, on supposera que seul le diiode est coloré.

Il se produit la réaction totale :



$I_2(aq)$ et $I^-(aq)$ constituent un couple oxydant réducteur ainsi que $RCOH(aq)$ et $RCOO^-(aq)$.

a. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondant au couple $I_2(aq)$ et $I^-(aq)$.

b. Identifier l'espèce chimique oxydante et l'espèce chimique réductrice du couple $RCOH(aq)$ et $RCOO^-(aq)$.

c. Au bout d'une demi-heure l'aspect de la solution n'évolue plus, celle-ci restant légèrement colorée. Quel est le réactif limitant ?

3. a. Établir le tableau d'avancement de la réaction.

b. En déduire que la quantité de glucose n_G introduite dans la solution peut s'écrire $n_G = n_D - n_R$ où n_R représente la quantité de diiode n'ayant pas réagi.

4. On souhaite déterminer la quantité de diiode, n_R n'ayant pas réagi. Pour cela, on prépare cinq solutions de diiode de concentrations différentes et on mesure l'absorbance A de chacune à l'aide d'un spectrophotomètre.

Les valeurs obtenues permettent de tracer la courbe $A = f([I_2])$ ci-dessous.

a. À quelle catégorie appartient une telle courbe ?

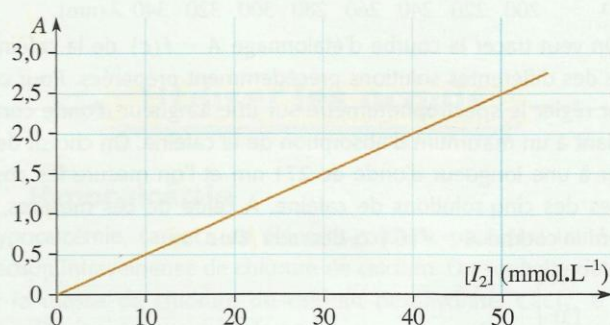
b. L'absorbance du mélange étudié vaut 1,5.

En utilisant la courbe $A = f([I_2])$ déterminer la valeur de la concentration en diiode restant dans la solution. En déduire la quantité de matière de diiode restant n_R (on rappelle que cette solution était préparée dans une fiole jaugée de 50 mL).

c. En utilisant la relation établie à la question 3. b. en déduire la quantité de glucose n_G introduite initialement ?

d. Calculer la quantité de glucose n'_G et la masse m_G de glucose présentes dans un litre de jus de fruits.

Donnée : masse molaire du glucose : $M_G = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



7. 1. Rechercher le rôle du noir de carbone au § 2.2 sur le dosage de l'élément fer dans un vin.

8. 1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction en utilisant, si nécessaire, la méthode proposée page 34 de Chimie TS 2006, puis l'équation de la réaction.

2. Repérer, dans l'équation précédente, le gaz susceptible de réagir avec le dioxygène de l'air. Écrire l'équation de la réaction correspondante.

8. Calculer, d'abord, la masse de manganèse présente dans l'échantillon.