

TP Chimie 04 DOSAGE PAR ETALONNAGE

UTILISATION D'UN SPECTROPHOTOMETRE

EXERCICES

Ces exercices présentent des corrections vidéo disponibles en ligne proposées par différents collègues (Madame Florence Raffin et Monsieur Ravi Ambroise) sur leurs pages YouTube. Je remercie ces collègues pour leur travail.

Dans un premier temps vous pouvez visionner la vidéo «La loi de Beer-Lambert: éviter les pièges !» qui reprend point par point les étapes à suivre lors d'un exercice classique sur le thème «Dosage par étalonnage».

Le lien (voir le site) <https://www.youtube.com/watch?v=iVFafRUEJik>

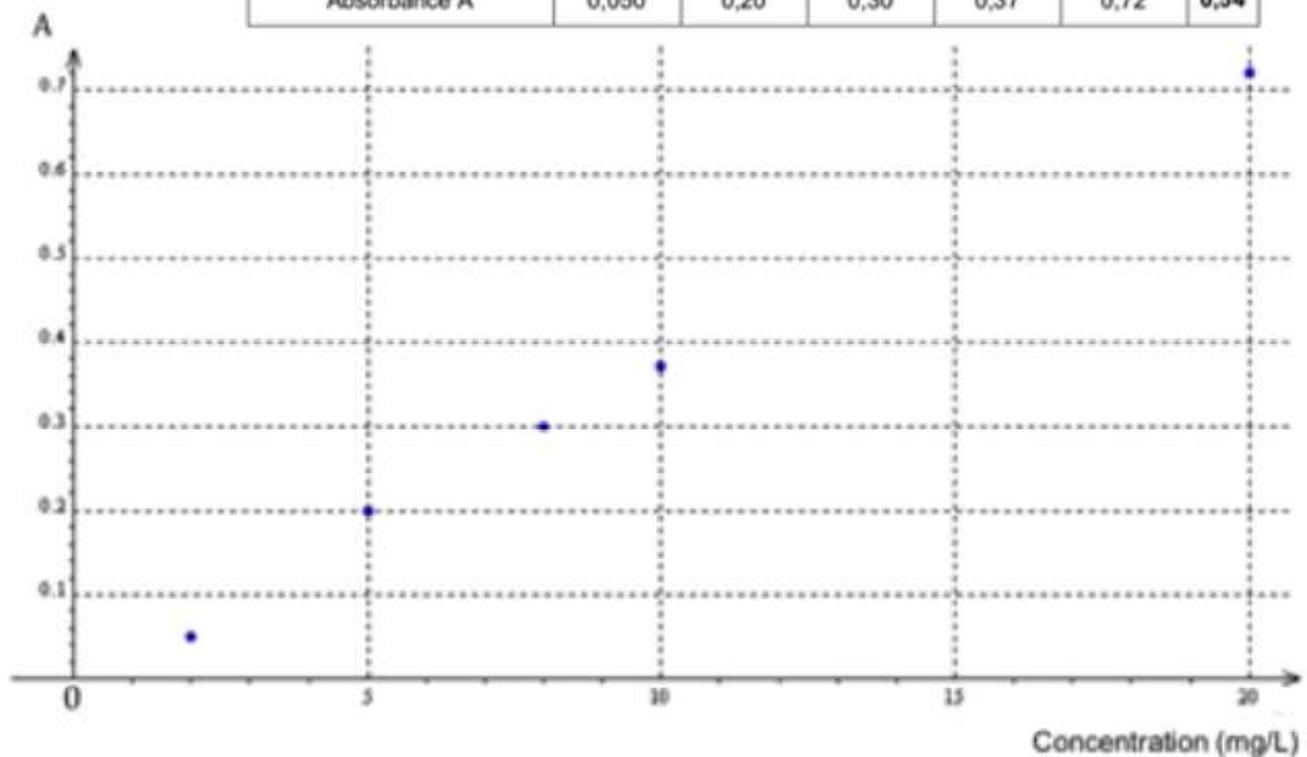
Exercice 1. Centre Etranger 1 - Jour 1 - 2022

On dispose d'une solution aqueuse de phycocyanine, notée S_E , de concentration en masse connue $C_E = 15,0$ mg/L. On cherche à savoir dans un premier temps si la méthode de dosage par étalonnage permet de retrouver cette valeur. Le tableau ci-dessous récapitule les résultats obtenus. Le nuage de points de l'absorbance pour différentes concentrations en masse de phycocyanine des solutions est donnée ci-dessous (figure 2).

3. Rappeler la loi de Beer-Lambert. Discuter l'accord des mesures obtenues avec cette loi.

4. En précisant la méthode utilisée, déterminer la concentration en masse C_E de la solution S_E .

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_E
Concentration en phycocyanine en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2,00	5,00	8,00	10,0	20,0	
Absorbance A	0,050	0,20	0,30	0,37	0,72	0,54



Exercice 2. Eosine

La solution pharmaceutique photographiée ci-contre contient un antiseptique local léger. Elle est utilisée dans le traitement d'appoint des lésions cutanées susceptibles de s'infecter. Elle se présente sous la forme de dosette de 2,00 mL. La solution pharmaceutique a une masse volumique de 1,02 g/mL et contient 2% en masse d'éosine de formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_4\text{Na}_2$.

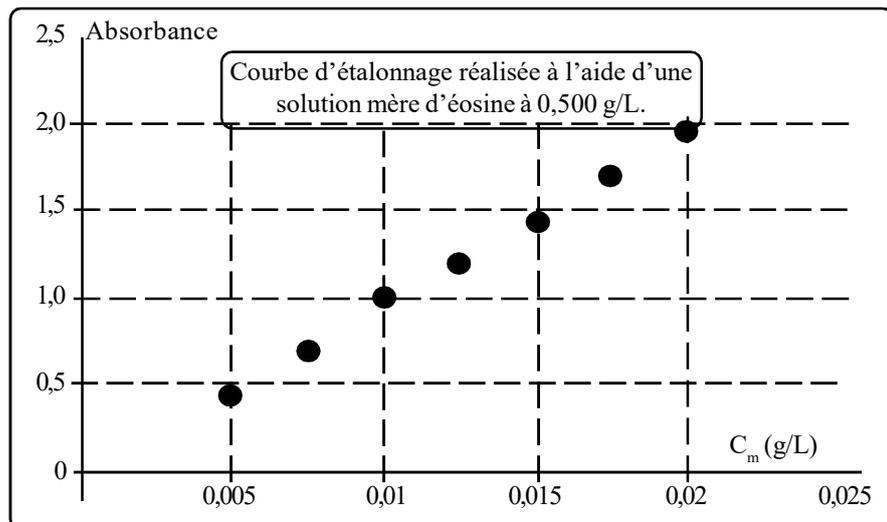
Une classe souhaite vérifier le pourcentage massique d'éosine en suivant le protocole suivant:

- Vider une dosette de 2,00 mL dans une fiole jaugée de 1,00 L et compléter par de l'eau distillée.
- Introduire 10,0 mL de la solution obtenue dans une fiole jaugée de 25,0 mL et compléter avec de l'eau distillée pour obtenir la solution notée S_2 .
- Mesurer l'absorbance A_0 de la solution S_2 . Le binôme n° 1 mesure $A_0 = 1,6$.



Documents à disposition:

Doc 1. Courbe d'étalonnage



A l'aide des documents à disposition.

1. Prévoir la couleur de solution d'éosine. Justifier.
2. Déterminer la concentration en masse d'éosine dans la solution S_0 trouvée par le binôme n°1.
3. En déduire la masse d'éosine dans une dosette trouvée par le binôme n°1.

La question 4 corrigée en vidéo n'est pas à faire. Vous pouvez l'écouter et essayer de comprendre.

Exercice 3. Du charbon pour éliminer

Comme tous les êtres vivants, les poissons ne sont pas à l'abri des maladies. Celle des «points blancs» se rencontre assez fréquemment dans les aquariums d'eau douce. Cette maladie, due à un parasite, se soigne avec du vert de malachite à condition de respecter rigoureusement les doses et les durées d'exposition.

Dans un parc zoologique, se trouve un bassin d'ornement, dans lequel de nombreux poissons ont les symptômes de cette maladie: présence de petits points blancs, état amorphe et irritation. Un technicien introduit dans l'eau du bassin, une solution de vert de malachite. A la fin du traitement des poissons, il souhaite éliminer le vert de malachite restant par ajout de charbon actif dans l'eau. Pour cela, le technicien réalise une analyse de l'eau du bassin pour déterminer la concentration en vert de malachite.

L'objectif de ce problème est de trouver la quantité de charbon actif nécessaire à l'élimination du vert de malachite restant dans les boissons.

Données.

- Le vert de malachite est noté (VM)*
- masse molaire du vert de malachite $M(\text{VM}^*) = 329 \text{ g/mol}$.
- on considère que seul le vert de malachite absorbe dans le domaine visible.
- dimensions moyennes du bassin d'ornement contenant les poissons à traiter:
profondeur $h = 0,50 \text{ m}$ largeur $l = 3,0 \text{ m}$ longueur $L = 4,0 \text{ m}$.

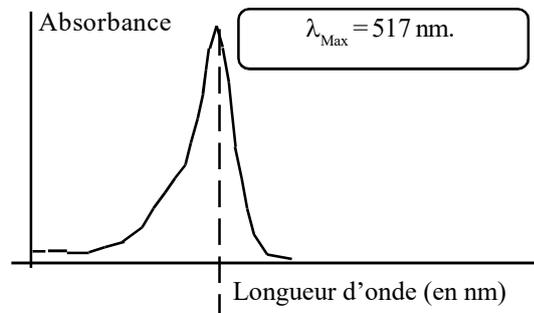
Protocole expérimental mis en oeuvre par le technicien:

- à partir d'une solution aqueuse S_0 de vert de malachite de concentration molaire égale à $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, préparer des solutions diluées 5 fois, 2,5 fois et 2 fois, notées respectivement S_1 , S_2 et S_3 .
- mesurer l'absorbance A des solutions aqueuses étalons de vert de malachite à la longueur d'onde du maximum d'absorption dans l'eau de cette espèce chimique.
- mesurer l'absorbance de l'eau du bassin à cette même longueur d'onde.

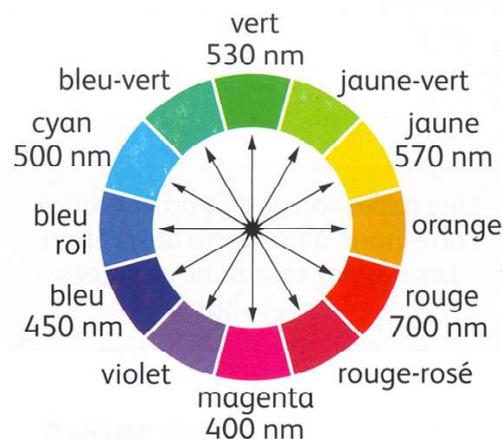
Résultats des mesures d'absorbance effectuées par le technicien

Solution	S_1	S_2	S_3
Facteur de dilution réalisée à partir de S_0 .	5	2,5	2
A	0,35	0,72	0,90

Doc 2. Spectre d'absorption d'une solution d'éosine



Doc 3. Cercle chromatique



L'absorbance de l'eau du bassin mesurée par le technicien est $A_{\text{eau}} = 0,67$.

Le charbon actif en aquariophilie.

Le charbon actif est un composé qui est généralement fabriqué à partir de matières végétales (bois, houille). La structure microporeuse unique de ce charbon le rend idéal pour la filtration et le traitement de l'eau. Chaque grain de charbon actif développe une surface de contact avec l'eau comprise entre 500 et 1 500 m² par gramme, ce qui est énorme au regard de son faible volume ! Il acquiert alors une forte capacité de fixation notamment vis-à-vis des molécules organiques (pesticides, colorants, médicaments...).

Pour le traitement de l'eau, le charbon actif se présente en granulés ou en poudre et on admet que 1 g de charbon actif peut retenir ainsi au minimum 10 mg de vert de malachite.

Pour la résolution de l'exercice, deux options se présentent à vous.

- Option 1. Répondre au problème posé sans aucune aide par des questions intermédiaires.
- Option 2. Des questions intermédiaires vous guident dans la résolution du problème posé.

A vous de choisir laquelle vous convient.

L'option 1 suppose une autonomie de la part de l'élève. Il/elle se doit de développer une démarche complète qui va lui permettre de résoudre le problème posé.

Option 1. Problème.

Déterminer le nombre de sacs de charbon actif de 500 g que doit utiliser le technicien pour éliminer le vert de malachite restant dans l'eau du bassin d'ornement du parc.

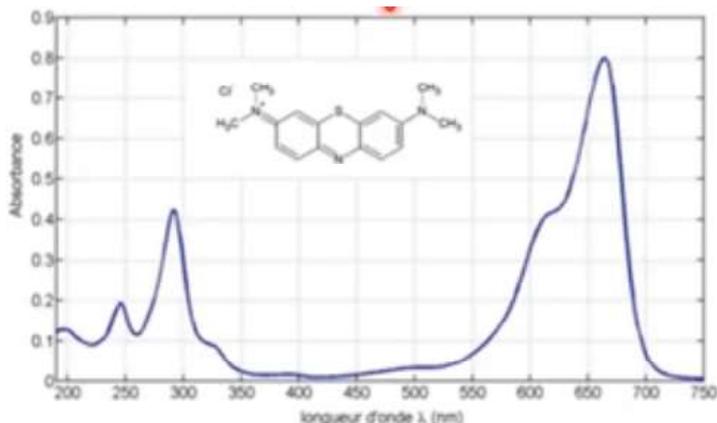
Option 2. A l'aide de questions intermédiaires.

1. Déterminer les concentrations en mole des solutions filles répertoriées dans le tableau et préparées par dilution de la solution S_0 .
2. Construire alors la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentration en mole.
3. A partir de cette courbe et de la donnée de l'absorbance de l'eau du bassin, en déduire la concentration en mole de cette eau de bassin.
4. En déduire la concentration en masse de cette eau de bassin.
5. Calculer le volume du bassin.
6. En déduire alors la masse de vert de malachite restant dans l'eau du bassin.
7. En déduire la masse de charbon actif nécessaire pour neutraliser cette masse de vert de malachite encore présente dans l'eau du bassin.
8. Résolution du problème: Déterminer le nombre de sacs de charbon actif de 500 g que doit utiliser le technicien pour éliminer le vert de malachite restant dans l'eau du bassin d'ornement du parc.

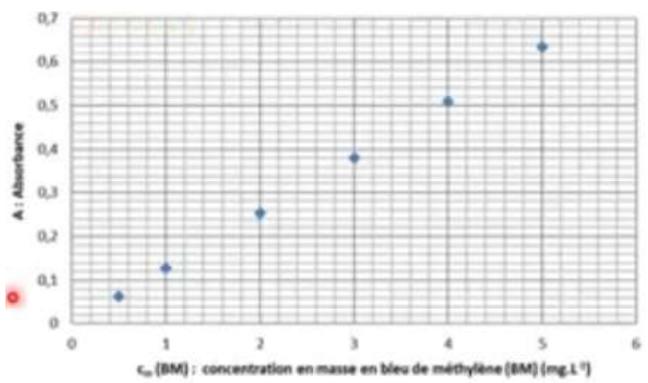
Exercice 4. Le bleu de méthylène (BM)

Le collyre est une solution pharmaceutique qui permet de traiter les infections des yeux ou des paupières. Le collyre utilisé contient du bleu de méthylène (noté BM dans la suite) dont on veut déterminer la concentration à l'aide d'un dosage spectrophotométrique par étalonnage. Le doc 1 donne le spectre d'absorption du BM. La courbe d'étalonnage (doc 2) est obtenue à l'aide d'une solution mère S_0 de BM de concentration $c_0 = 5,00$ mg/L (les solutions étalons ont été préparées à partir de S_0). Une mesure d'absorbance du collyre dilué 100 fois donne 0,32.

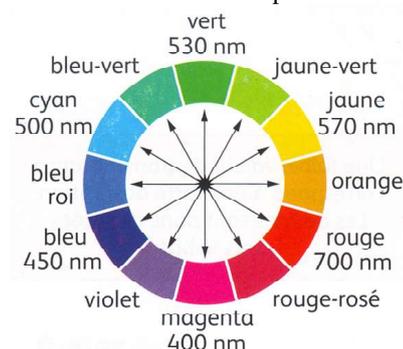
Doc 1. Spectre d'absorption du bleu de méthylène.



Doc 2. Courbe d'étalonnage



Doc 3. Cercle chromatique



1. Justifier la couleur bleue du BM et indiquer la longueur d'onde à fixer au spectrophotomètre pour les mesures d'absorbance.

2. Citer les contenances de la pipette jaugée et de la fiole jaugée à utiliser pour préparer 50 mL de solution étalon de concentration en masse 1,00 mg/L à partir de S_0 . Détailler les calculs.

3. Justifier à l'aide du doc 2 que la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

4. Déterminer la concentration en masse (g/L) et la concentration molaire du BM dans le collyre commercial.

Donnée: $M(\text{BM}) = 319,9$ g/mol.

5. Le collyre a une densité de 1,0. Déterminer le pourcentage massique de BM dans le collyre.

Exercice 5. Gélule de guarana

Le guarana est une liane originaire de la forêt amazonienne qui produit des graines riches en caféine ($C_8H_{10}N_4O_2$), oligo éléments et vitamines.

Utilisé dès l'époque précolombienne, il est recommandé pour favoriser la concentration mentale.

L'agence Européenne pour la sécurité des aliments a publié, en 2015, une recommandation de dose journalière au-delà de laquelle la caféine peut présenter un risque pour la santé. Pour les adolescents, la dose journalière de caféine est fixée à 3 mg par kilogramme de masse corporelle.

On souhaite déterminer le nombre de gélules de guarana qui pourrait être consommé quotidiennement sans risque pour la santé.

Pour déterminer la quantité de caféine contenue dans une gélule, on réalise le protocole suivant:

- Préparation d'une solution aqueuse S_0 de caféine de concentration en quantité de matière 2,50 mmol/L.
- Préparation de six solutions filles à partir de la solution S_0 .
- On mesure de l'absorbance de chacune des solutions filles:

Solution fille	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
Concentration molaire (mmol · L ⁻¹)	2,50 × 10 ⁻²	5,00 × 10 ⁻²	7,50 × 10 ⁻²	1,00 × 10 ⁻¹	1,25 × 10 ⁻¹	1,50 × 10 ⁻¹
Absorbance A	0,230	0,452	0,677	0,880	1,112	1,325

- Dissolution d'une gélule de guarana dans 500 mL d'eau distillée. La solution obtenue est diluée d'un facteur 10.
- On mesure une absorbance de cette solution diluée: $A_{\text{Sdiluée}} = 0,534$.

Pour la résolution de l'exercice, deux options se présentent à vous.

- Option 1. Répondre au problème posé sans aucune aide par des questions intermédiaires.
- Option 2. Des questions intermédiaires vous guident dans la résolution du problème posé.

A vous de choisir laquelle vous convient.

L'option 1 suppose une autonomie de la part de l'élève. Il/elle se doit de développer une démarche complète qui va lui permettre de résoudre le problème posé.

Option 1. Problème.

Combien de gélules un adolescent de 60 kg peut-il ingérer sans aucun risque pour sa santé ? Commenter.

Option 2. A l'aide de questions intermédiaires.

1. Construire alors la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mole.
2. Déterminer le coefficient directeur de la droite obtenue.
3. En déduire la concentration de la solution $C_{\text{Sdiluée}}$.
4. En déduire la concentration de la solution C.
5. En déduire la masse de caféine contenue dans une gélule.
6. A partir de la DJA autorisée, en déduire la masse de caféine que peut consommer quotidiennement l'adolescent.
7. En déduire le nombre de gélules que cet adolescent peut consommer.

Exercice 6. La Spiruline

La spiruline est un produit à base de cyanobactéries généralement séchées et broyées. Ce produit est vendu en tant que complément alimentaire supposé améliorer le tonus et la vitalité. La spiruline est très riche en phycocyanine, un pigment, également utilisé comme colorant alimentaire naturel.

Une entreprise commercialisant de la spiruline déshydratée utilise la teneur en phycocyanine comme critère de qualité pour sa production. Pour une teneur optimale du produit fabriqué, la teneur en phycocyanine doit être comprise entre 10 et 15 grammes pour 100 grammes de spiruline déshydratée.

Dans la partie A on s'intéresse à la validité d'une méthode de dosage par spectrophotométrie; dans la partie B on utilise cette méthode pour déterminer la qualité de la spiruline.

Partie 1- Validité d'une méthode de dosage.

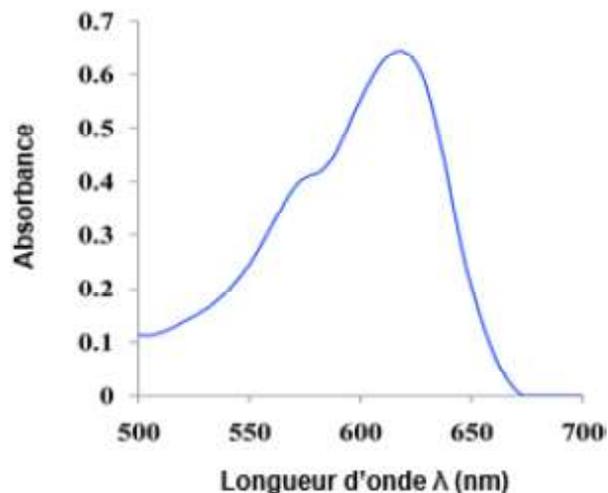
On met en œuvre une méthode de dosage de la phycocyanine suivant le protocole ci-après:

- On dispose d'une solution mère de phycocyanine, notée S_0 , de concentration en masse $C_0 = 25,0$ mg/L.
- Préparer une gamme de cinq solutions notées S_1, S_2, S_3, S_4, S_5 , par dilution à partir de la solution mère.
- Mesurer l'absorbance A de chacune des cinq solutions à une longueur d'onde fixée.
- Tracer le graphique présentant l'absorbance en fonction de la concentration.
- Mesurer l'absorbance de la solution aqueuse étudiée et en déduire sa concentration par lecture graphique.

Données.

On considère que, dans les solutions étudiées, seule la phycocyanine absorbe la lumière dans la gamme de longueurs d'onde considérée.

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de phycocyanine est donné ci-contre.



1. Décrire un protocole de dilution permettant d'obtenir 100 mL de la solution S_2 de concentration $C_2 = 5,00$ mg/L à partir de la solution S_0 .
2. Indiquer une valeur de la longueur d'onde adaptée pour mesurer l'absorbance de la solution à l'aide du spectrophotomètre.

Pour valider la méthode de dosage mise en oeuvre, on dispose d'une solution aqueuse étalon de phycocyanine, notée S_E , de concentration en masse connue $C_E = 15,0$ mg/L. On cherche donc à savoir dans un premier temps si cette méthode permet de retrouver cette valeur.

Le tableau ci-dessous récapitule les résultats obtenus.

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_E
Concentration en phycocyanine en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2,00	5,00	8,00	10,0	20,0	
Absorbance A	0,050	0,20	0,30	0,37	0,72	0,54

Le nuage de points de l'absorbance pour différentes concentrations en masse de phycocyanine des solutions est donné ci-dessous (figure 2).

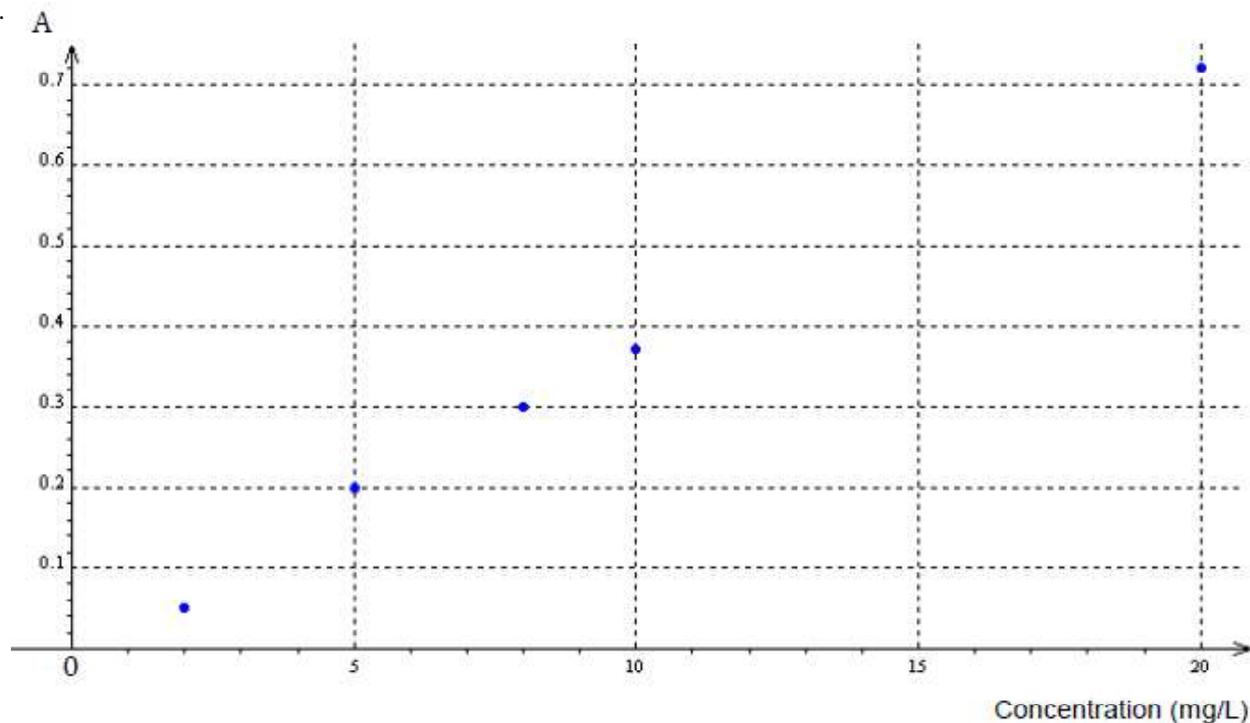


Figure 2 : absorbance en fonction de la concentration en phycocyanine

4. Rappeler la loi de Beer Lambert. Discuter l'accord des mesures obtenues avec cette loi.
5. En précisant la méthode utilisée, déterminer la concentration en masse C_{Exp} de la solution S_E .

Le même mode opératoire est répété 10 fois. Les résultats obtenus sont réunis ci-dessous.

C_E (en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	14,2	14,7	15,2	15,9	14,7	14,1	14,9	14,4	15,1	14,6
--	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

La valeur de l'écart type de cette série de mesures est $\sigma = 0,53$ mg/L.

L'incertitude-type $u(X)$ d'une grandeur X associée à la moyenne de N mesures est donnée par $u(X) = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$

6. Calculer la valeur moyenne C_E et l'incertitude-type $u(C_E)$ liées à cette série de mesures. Ecrire le résultat de cette mesure avec son incertitude-type en conservant trois chiffres significatifs sur la valeur de C_E .

7. Conclure quant à la validité de la méthode de dosage.

Partie B - Contrôle de la qualité de la spiruline.

On utilise cette méthode de dosage pour vérifier la teneur en phycocyanine de la spiruline déshydratée fabriquée par l'entreprise.

La solution de spiruline à doser, notée S , est réalisée en dissolvant 5,0 mg de spiruline déshydratée dans 50,0 mL d'eau déminéralisée. L'absorbance de cette solution, mesurée dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, est $A_s = 0,44$.

8. Déterminer la concentration en masse en phycocyanine de spiruline S .

9. Calculer la teneur en phycocyanine, exprimée en g pour 100 g, de spiruline déshydratée. Conclure sur la qualité de la spiruline déshydratée.