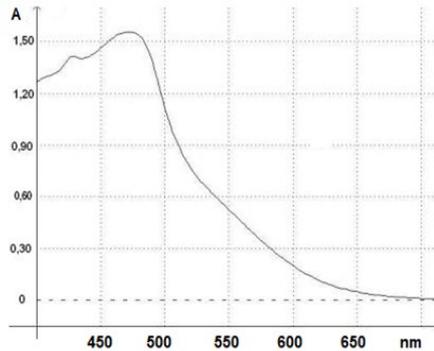
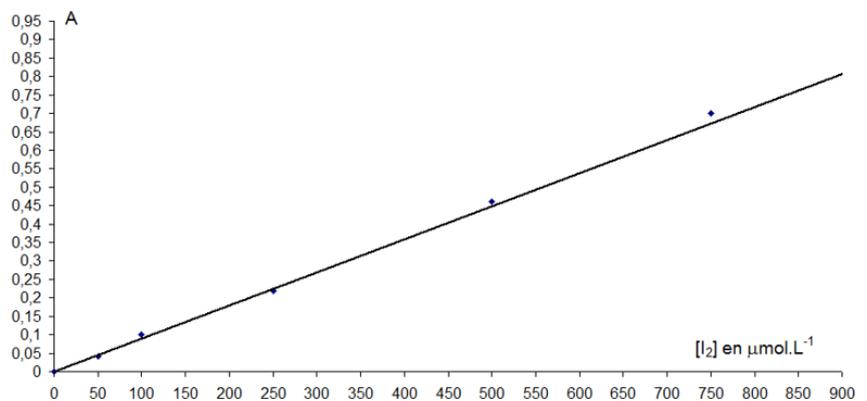


EX1/

Doc 1 : courbe d'absorbance du diiode**Doc 2 : Dosage d'une solution pharmaceutique de teinture de diiode**

- On réalise par dilutions successives des solutions de diiode de concentrations comprises entre 1000 et 50 $\mu\text{mol.L}^{-1}$
- On règle le spectrophotomètre sur une longueur d'onde particulière puis on relève l'absorbance des solutions étalons
- On trace la courbe $A = f([I_2])$ ci-dessous
- On dilue 200 fois la solution pharmaceutique de diiode et on mesure l'absorbance de la solution diluée. On trouve $A = 0,78$

**Doc 3 : Données**

- La teinture d'iode officinale est étiquetée à 5,0 % en masse de diiode. Sa masse volumique est $\rho = 900 \text{ g/L}$
- $M(I_2) = 254 \text{ g.mol}^{-1}$

- 1) Indiquer, en justifiant la réponse, quelle est la longueur d'onde choisie dans le réglage du spectrophotomètre.
- 2) Calculer la concentration massique de la solution pharmaceutique déterminée expérimentalement
- 3) Calculer l'écart relatif entre la valeur expérimentale et la valeur attendue

EX2/

Sur l'étiquette d'une bouteille de sirop de menthe, on peut lire les indications ci-contre.

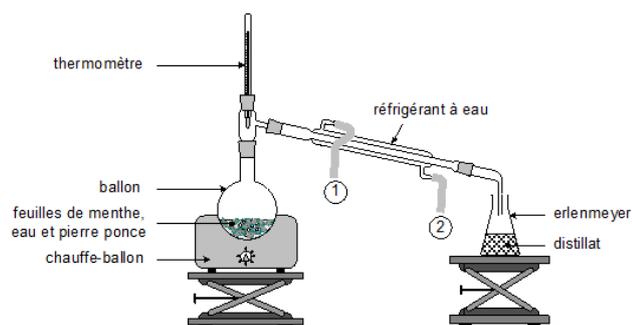
L'objectif de cet exercice est d'étudier une méthode d'extraction d'un arôme naturel de menthe puis d'analyser les colorants contenus de ce sirop.

Sucre, eau, sirop de glucose-fructose, arôme naturel de menthe, colorants : E102-E131.

Doc 1 : Quelques caractéristiques physiques

	<i>Huile essentielle de menthe</i>	<i>Dichlorométhane</i>	<i>Eau salée saturée</i>
Densité par rapport à l'eau	0,9	1,3	1,1
Solubilité dans l'eau	faible	quasi nulle	-
Solubilité dans l'eau salée	très faible	quasi nulle	-
Solubilité dans le dichlorométhane	importante	-	quasi nulle

	<i>menthol</i>	<i>dichlorométhane</i>	<i>menthone</i>
Température d'ébullition	212°C	40°C	207°C

Doc 2 : Montage pour l'extraction de l'arôme de menthe**Doc 3 : Solubilités des colorants dans une solution de chlorure de sodium**

E102	E131
faible	importante

Doc 4 : Identification par chromatographie**Étape 1 : extraction des colorants.**

Des brins de laine écrue (c'est-à-dire non teintée) sont placés dans un bécher contenant du sirop de menthe. Les colorants contenus dans le sirop se fixent, à chaud et en présence d'acide éthanoïque, sur les brins de laine. Après rinçage et essorage, les brins de laine teints en vert sont placés dans une solution d'ammoniac où ils se décolorent. La solution verte obtenue est portée à ébullition afin de la concentrer par évaporation d'eau. Cette solution est ensuite analysée par chromatographie.

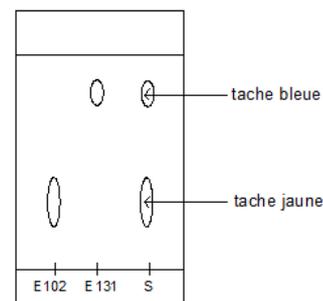
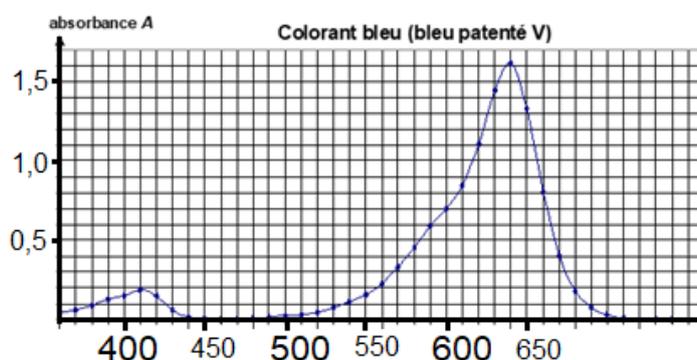
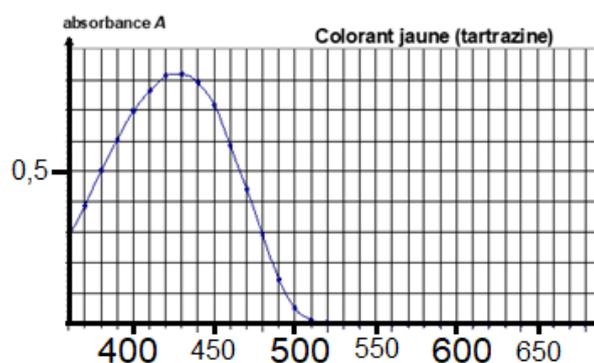
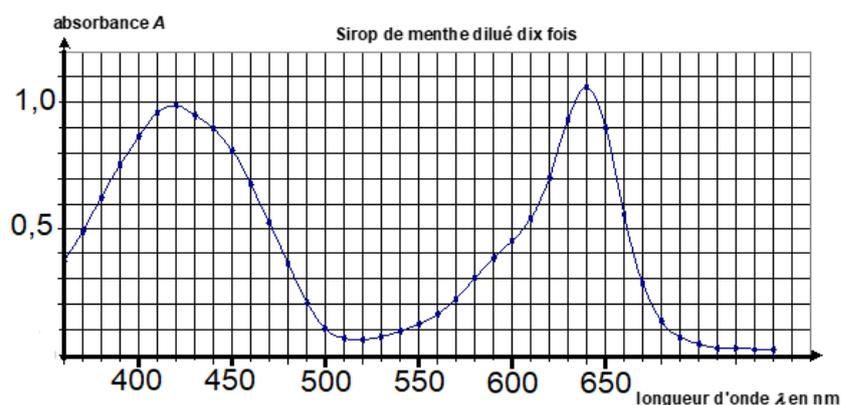
Étape 2 : chromatographie.

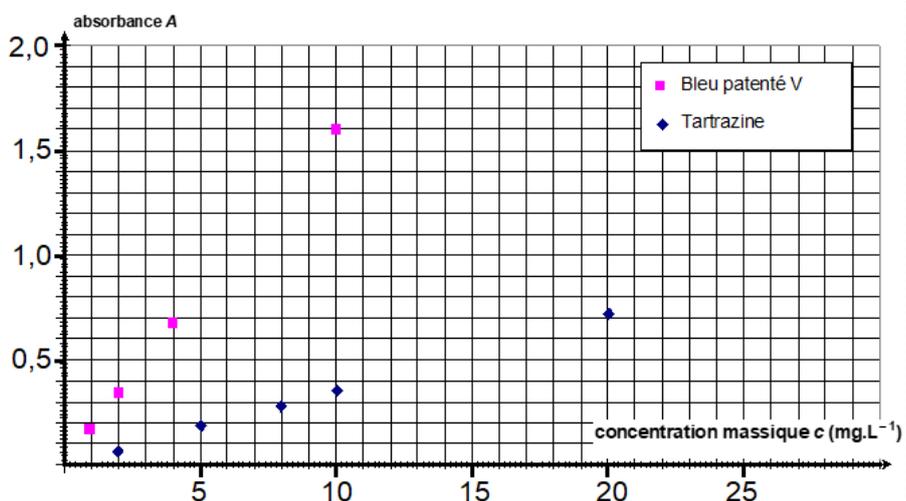
Sur un papier filtre, on réalise les trois dépôts suivants :

colorant alimentaire E102 (tartrazine) - colorant alimentaire E131 (bleu patenté V) - solution verte obtenue S

L'éluant utilisé est une solution de chlorure de sodium de concentration égale à 20 g.L^{-1} .

Le chromatogramme obtenu est schématisé ci-contre

**Doc 5 : Spectre d'absorbance de 2 colorants****Doc 6 : Spectre d'absorbance du sirop de menthe dilué 10 fois**

Doc 7 : Spectre d'absorbance du sirop de menthe dilué 10 fois**1^{ère} partie : Extraction de l'arôme naturel de menthe**

L'arôme naturel de menthe est principalement dû à deux molécules : le menthol et la menthone que l'on trouve dans l'huile essentielle de menthe. Cette dernière est extraite à partir des feuilles de menthe.

1) Pour extraire l'arôme naturel de menthe au laboratoire, on utilise le montage du **doc 2**

1.1. Quel est le nom du procédé d'extraction correspondant à ce montage ?

1.2. Sur la figure, la légende ① correspond-elle à l'entrée ou à la sortie de l'eau ? Préciser le rôle du réfrigérant.

2) Le distillat obtenu est trouble car il contient deux phases mal séparées : l'huile essentielle de menthe et l'eau. Afin de faciliter leur séparation, on ajoute une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium dans le distillat recueilli. On place ensuite le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter. On verse du dichlorométhane dans l'ampoule puis après agitation et décantation, on recueille la phase organique. On ajoute du sulfate de magnésium anhydre à la phase organique. Après filtration, on procède à l'évaporation du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif afin d'isoler l'huile essentielle de menthe.

2.1. À l'aide du tableau des caractéristiques physiques, justifier l'ajout de chlorure de sodium dans le distillat.

2.2. Citer deux raisons qui justifient le choix du dichlorométhane comme solvant extracteur.

2.3. A quoi sert le sulfate de magnésium anhydre ?

2.4. Faire un schéma de l'ampoule à décanter en indiquant la position des phases aqueuse et organique obtenues. Justifier.

2^{nde} partie : Analyses qualitative et quantitative des colorants contenus dans le sirop**1) Chromatographie des colorants**

On ne peut pas réaliser directement la chromatographie du sirop de menthe à cause de la présence des sucres. On procède alors en deux étapes données dans le **doc 4**.

1.1. Une révélation du chromatogramme est-elle nécessaire ? Pourquoi ?

1.2. Le chromatogramme est-il en accord avec les indications portées sur la bouteille de sirop ? Justifier la réponse.

1.3. À partir des données, proposer une interprétation de la disposition relative des taches sur le chromatogramme.

2) Détermination de la concentration de chaque colorant dans le sirop

À l'aide d'un spectrophotomètre, on obtient les courbes donnant l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ pour trois solutions :

- Une solution de tartrazine
- Une solution de bleu patenté
- Du sirop de menthe dilué dix fois

Les courbes obtenues sont représentées ci-dessus dans les **doc 5 et 6**

On réalise ensuite une échelle de teintes à partir des solutions de colorants. On mesure l'absorbance de chaque solution à l'aide du spectrophotomètre en se plaçant à la longueur d'onde $\lambda_1 = 450$ nm pour la tartrazine et à la longueur d'onde $\lambda_2 = 640$ nm pour le bleu patenté V.

On obtient les graphiques $A = f(c)$ (**voir doc 7**) pour chaque colorant alimentaire

2.1. Pourquoi choisit-on de se placer à la longueur d'onde $\lambda = 450$ nm plutôt que 420 nm pour réaliser le dosage par étalonnage de la tartrazine dans le mélange?

2.2. À partir des figures précédentes, déterminer graphiquement la concentration massique en colorants jaune et bleu dans le sirop dilué.

2.3. En déduire les concentrations massiques en colorant tartrazine c_{mT} et en colorant bleu patenté c_{mB} dans le sirop.

EX3/

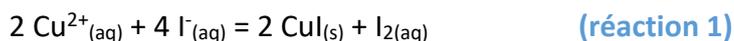
Le but de l'exercice est d'illustrer le dosage de solutions parfois utilisées en hydrométallurgie et contenant des ions cuivre (II) : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$.

On dispose d'une solution S_1 contenant des ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$.

1^{ère} partie : Une première méthode de dosage

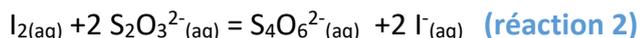
▪ Cette méthode met en jeu deux réactions successives : on prélève un volume $V_1 = 20,0$ mL de la solution S_1 que l'on place dans un erlenmeyer, on ajoute une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+_{(aq)}; \text{I}^-_{(aq)}$).

La transformation chimique mise en jeu est modélisée par :



▪ On dose ensuite le diode formé $\text{I}_{2(aq)}$ par une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$) : l'erlenmeyer est placé sous une burette contenant la solution de thiosulfate de sodium telle que $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}] = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est repérée grâce à la décoloration d'empois d'amidon ajouté. Le volume de solution de thiosulfate de sodium ajouté est alors $V_E = 12,4$ mL.

La transformation chimique mise en jeu est modélisée par :



1) Quelques questions sur cette méthode de dosage.

1.1. Dans la réaction (1), il est nécessaire que l'ion iodure $\text{I}^-_{(aq)}$ soit en excès par rapport aux ions cuivre $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$. Justifier cette nécessité.

On considérera que cette condition est vérifiée par la suite.

1.2. La méthode proposée constitue-t-elle un dosage direct ou indirect des ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$? Justifier votre réponse.

2) Exploitation du dosage.

- 2.1.** Quelle relation lie les quantités de diiode n_{I_2} et d'ions thiosulfate $n_{S_2O_3^{2-}}$ ayant réagi à l'équivalence ?
- 2.2.** Quelle relation lie les quantités de diiode n_{I_2} et d'ions cuivre $n_{Cu^{2+}}$ mises en jeu lors de la réaction (1)?
- 2.3.** En déduire la concentration $[Cu^{2+}]$ de la solution S_1 en ion cuivre (II).

2^{ème} partie : Une deuxième méthode de dosage

On veut maintenant réaliser le dosage spectrophotométrique de la solution S_1 .

Pour cela, on prépare un ensemble de solutions de sulfate de cuivre ($Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$) à partir d'une solution mère S_m de concentration $c_m = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. La teinte bleue de ces solutions est due à la présence des ions $Cu^{2+}_{(aq)}$.

Solution	S_m	S_{d1}	S_{d2}	S_{d3}	S_{d4}	S_{d5}
$[Cu^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,500	0,250	0,200	0,100	0,050	0,010

1) Préparation d'une solution diluée

- Décrire soigneusement la préparation de 50 mL de la solution S_{d2} à partir de la solution mère S_m sachant que l'on dispose de la verrerie suivante :

*fioles jaugées de 25 mL, 50 mL, 100 mL
 pipettes jaugées de 10 mL, 20 mL, 25 mL*

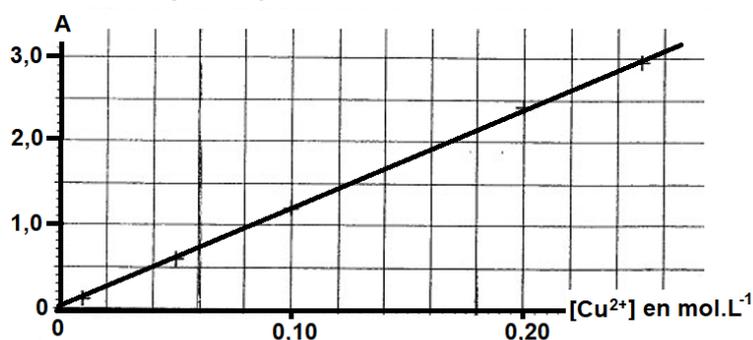
*béchers de 50 mL et de 100 mL ;
 éprouvettes graduées de 20 mL et 50 mL.*

2) Mesure de l'absorbance de chacune des solutions avec un spectrophotomètre.

2.1. L'opérateur introduit de l'eau distillée dans une cuve qu'il place dans le spectrophotomètre, il règle alors l'absorbance sur la valeur "zéro". Justifier cette opération.

2.2. On mesure l'absorbance des solutions préparées. Les points expérimentaux sont présentés sur le graphique suivant :

- La loi de Beer-Lambert $A = k \cdot [Cu^{2+}_{(aq)}]$ est-elle vérifiée ?

**3) Détermination de la concentration de la solution S_1 .**

On prélève 25,0 mL de cette solution que l'on introduit dans une fiole jaugée de 50 mL dont on complète le niveau avec de l'eau distillée. Après homogénéisation l'absorbance de cette solution S_2 est mesurée : on trouve $A = 1,5$.

- Déterminer graphiquement la concentration en ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ de la solution S_2 . En déduire celle de la solution S_1 .

4) La méthode employée constitue-t-elle un dosage par titrage ou un dosage par étalonnage ? Justifier.

3^{ème} partie : Validité des dosages**1) Préparation de la solution S_1 .**

En réalité, la solution S_1 a été préparée par dissolution de sulfate de cuivre pentahydraté solide ($CuSO_4 \cdot 5 H_2O$) de masse molaire $M = 249,6 \text{ g.mol}^{-1}$.

Une masse $m = 15,6 \text{ g}$ de ce produit est utilisée pour préparer un volume $V = 250 \text{ mL}$ de solution, déterminer la concentration en ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ de cette solution.

2) Conclure sur la validité des dosages effectués précédemment. Justifier votre réponse.