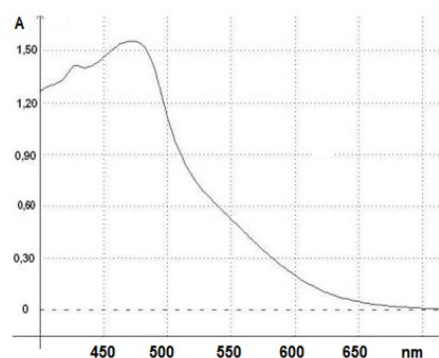




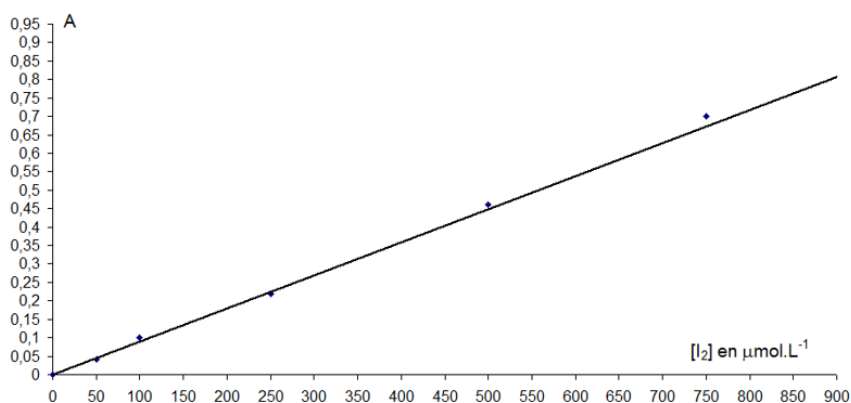
Spectroscopie UV-visible

Exercices

Exercice 1

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

Exercice 2

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

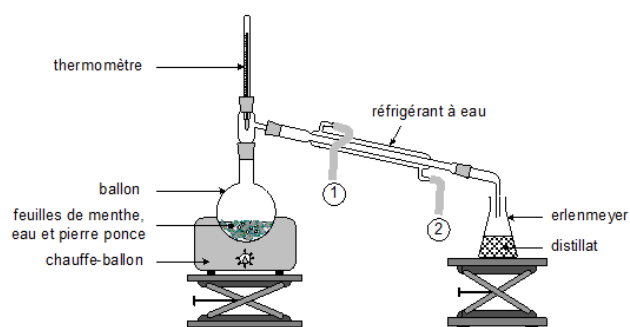
L'objectif de cet exercice est d'étudier une méthode d'extraction d'un arôme naturel de menthe puis d'analyser les colorants contenus de ce sirop.

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

Doc 1 : Quelques caractéristiques physiques

	Huile essentielle de menthe	Dichlorométhane	Eau salée saturée
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

	menthol	dichlorométhane	menthone
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.**

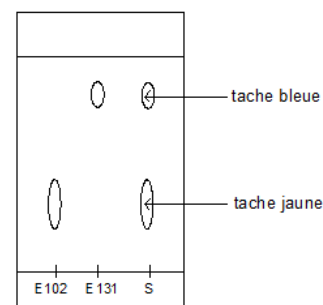
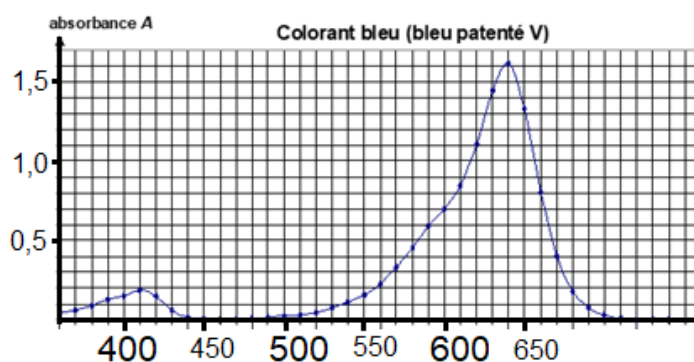
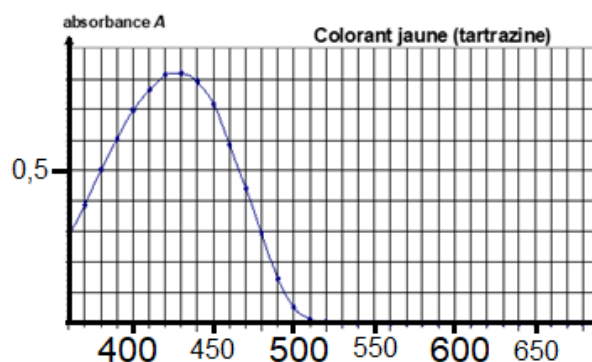
Des brins de laine écrue (c'est-à-dire non teintée) sont placés dans un bécher contenant du sirop de menthe. Les colorants contenus dans le sirop se fixent, à chaud et en présence d'acide éthanoïque, sur les brins de laine. Après rinçage et essorage, les brins de laine teints en vert sont placés dans 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.

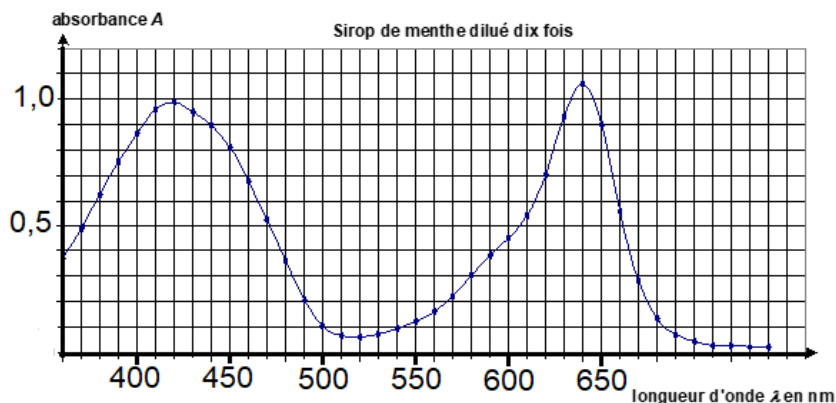
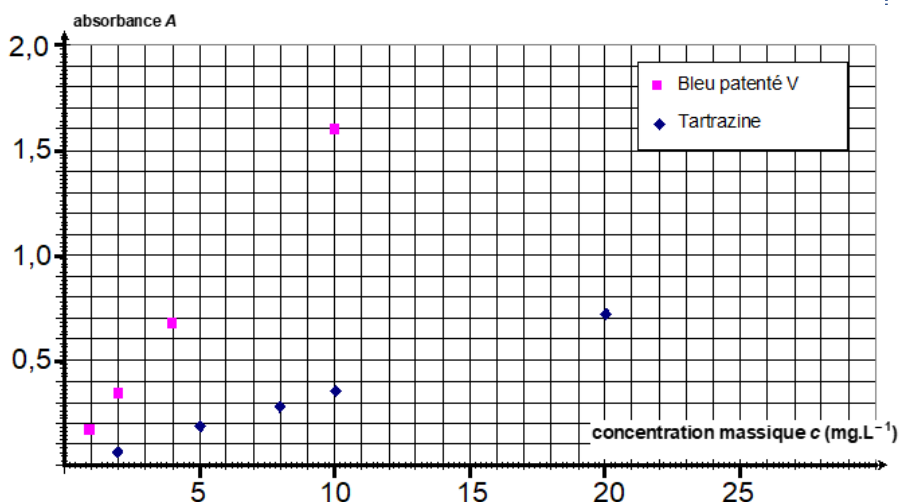
Étape 2 : chromatographie.

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.

2nde 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.

Exercice 3

Le paranitrophénol (PNP) est un polluant organique qui se forme lors de la biodégradation de certains pesticides. Une exposition excessive à ce composé peut provoquer une méthémoglobinémie : c'est-à-dire une diminution de la capacité du sang à transporter le dioxygène dans les cellules. C'est la raison pour laquelle il faut surveiller sa présence dans les eaux de boisson.

La valeur maximale de la concentration en PNP d'une eau potable autorisée par la commission européenne est $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. En revanche, le seuil fixé par l'agence américaine de protection environnemental EPA (United States Environmental Protection Agency) est $60 \mu\text{g.L}^{-1}$, tandis que la valeur tolérée par le conseil environnemental brésilien est $100 \mu\text{g.L}^{-1}$.

À l'occasion d'un stage dans un laboratoire d'analyse chimique aux USA, un groupe d'étudiants français met au point un protocole de dosage spectrophotométrique du PNP et le met en œuvre (document 1) pour étudier la potabilité d'une eau E destinée à la consommation sur le continent américain.

Résolution de problème

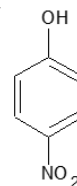
L'objectif de cet exercice est de répondre de manière argumentée à la question que se posent les étudiants ingénieurs : **l'eau analysée est-elle potable ?**

Pour construire et développer votre argumentation, vous mobiliserez vos connaissances et vous vous aiderez des deux documents fournis et des données, et vous répondrez au préalable aux deux questions suivantes :

- Dans les conditions expérimentales mises en œuvre par les étudiants, sous quelle forme se trouve le PNP dans les solutions ?
- Pourquoi est-il justifié de choisir une radiation visible plutôt qu'une radiation ultraviolette pour les mesures d'absorbance ?

Doc 1 : Caractéristiques physique et chimiques du paranitrophénol

- Formule brute : $C_6H_5NO_3$
- Aspect physique à 20°C : solide cristallin jaune pâle
- Température d'ébullition : 279°C ; Température de fusion : 116 °C
- Le groupe hydroxyle -OH du paranitrophénol présente un caractère acide : $pK_a (C_6H_5NO_3 / C_6H_4NO_3^-) = 7,2$.

**Doc 2 : Extrait du carnet de laboratoire rédigé par les étudiants**

On procède tout d'abord à une évaporation de l'eau E de manière à accroître fortement la concentration en PNP. La solution S ainsi obtenue est cent fois plus concentrée que la solution E.

À partir d'une solution aqueuse S_i de paranitrophénol de concentration $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, on prépare cinq solutions filles S_f de volume $V_f = 100,0 \text{ mL}$ en prélevant un volume V_i de solution S_i complété à 100,0 mL par une solution tampon de $pH = 10,4$.

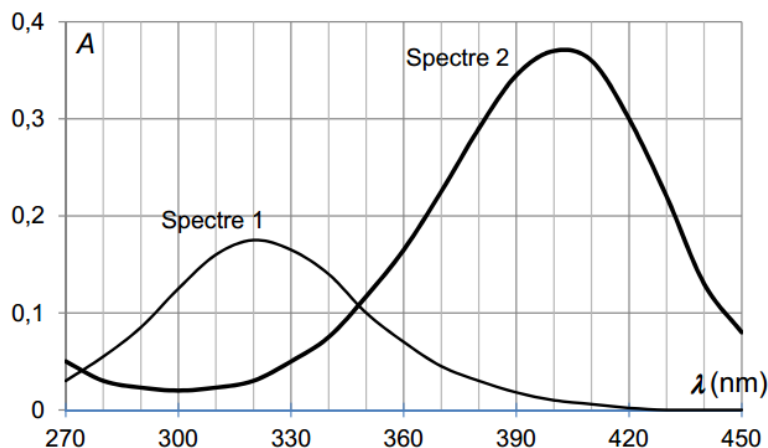
On règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde $\lambda = 400 \text{ nm}$. On « effectue le blanc » de telle manière que l'absorbance soit nulle avec la solution tampon de $pH = 10,4$.

On mesure l'absorbance des différentes solutions S_i préparées.

Les résultats des mesures sont regroupés dans le tableau suivant :

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
$V_i \text{ (mL)}$	1,0	2,0	3,0	5,0	7,5
A	0,128	0,255	0,386	0,637	0,955

On mélange 50,0 mL de la solution S avec 50,0 mL de solution tampon de $pH = 10,4$ puis on mesure l'absorbance de la solution S' ainsi obtenue. On obtient une absorbance $A' = 0,570$

Doc 3 : Spectres d'absorption de solutions aqueuses de PNP en milieu acide et en milieu basique

Spectre 1 : solution aqueuse de paranitro phénol de concentration molaire $2,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ en milieu acide (pH = 5).

Spectre 2 : solution aqueuse de paranitro phénol de concentration molaire $2,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ en milieu basique (pH = 10).

Exercice 4

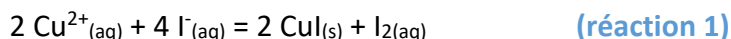
Le but de l'exercice est d'illustrer le dosage de solutions parfois utilisées en hydrométallurgie et contenant des ions cuivre (II) : Cu²⁺_(aq).

On dispose d'une solution S₁ contenant des ions Cu²⁺_(aq).

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

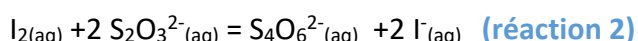
▪ Cette méthode met en jeu deux réactions successives : on prélève un volume V₁ = 20,0 mL de la solution S₁ que l'on place dans un erlenmeyer, on ajoute une solution d'iodure de potassium (K⁺_(aq); I⁻_(aq)).

La transformation chimique mise en jeu est modélisée par :



▪ On dose ensuite le diode formé I_{2(aq)} par une solution de thiosulfate de sodium (2 Na⁺_(aq) + S₂O₃²⁻_(aq)) : l'erlenmeyer est placé sous une burette contenant la solution de thiosulfate de sodium telle que [S₂O₃²⁻_(aq)] = 0,40 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 I⁻_(aq) soit en excès par rapport aux ions cuivre Cu²⁺_(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 Cu²⁺_(aq) ? Justifier votre réponse.

2) Exploitation du dosage.

2.1. Quelle relation lie les quantités de diiode n_{I₂} et d'ions thiosulfate n_{S₂O₃²⁻} ayant réagi à l'équivalence ?

2.2. Quelle relation lie les quantités de diiode n_{I₂} et d'ions cuivre n_{Cu²⁺} mises en jeu lors de la réaction (1) ?

2.3. En déduire la concentration [Cu²⁺] de la solution S₁ 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 ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) 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 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$.

Solution	S_m	S_{d1}	S_{d2}	S_{d3}	S_{d4}	S_{d5}
$[\text{Cu}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	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

béchers de 50 mL et de 100 mL ;

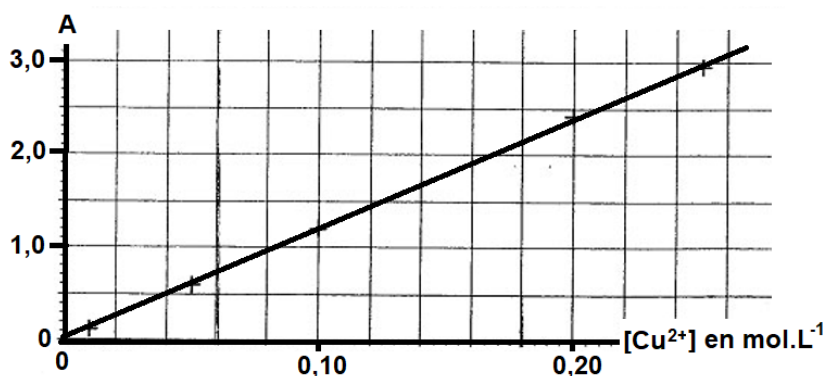
pipettes jaugées de 10 mL, 20 mL, 25 mL

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 $A = k \cdot [\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]$ 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 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ 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 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) 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 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ de cette solution.

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