

Exercice P 487 et autres... Dosage par étalonnage

Ex n°14 P 487

$$\sigma_1 = \lambda_{Fe^{2+}} \cdot [Fe^{2+}] + \lambda_{SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}]$$

Or d'après l'équation de dissolution de l'hydroxyde de sodium : $FeSO_{4(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + SO_{4^{2-}}_{(aq)}$, on peut

établir : $[Fe^{2+}] = [SO_4^{2-}] = C$

Il en résulte : $\sigma_1 = (\lambda_{Fe^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}) \cdot C$

De la même façon : $\sigma_2 = (\lambda_{Pb^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}) \cdot C$

Or $\sigma_1 < \sigma_2$ donc $(\lambda_{Fe^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}) \cdot C < (\lambda_{Pb^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}) \cdot C$

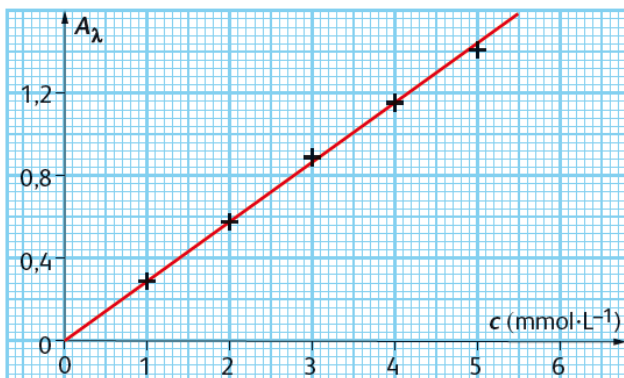
soit $(\lambda_{Fe^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}) < (\lambda_{Pb^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}})$

Soit $\lambda_{Fe^{2+}} < \lambda_{Pb^{2+}}$

Exercice

7 Exploiter une courbe d'étalonnage

Une solution aqueuse S_0 de dichromate de potassium ($2K^+(aq), Cr_2O_7^{2-}(aq)$) a une concentration molaire en soluté apporté $c_0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La couleur de cette solution est orange. On réalise quatre solutions étalons S_i en diluant la solution mère S_0 . On mesure l'absorbance $A_{400,i}$ à la longueur d'onde $\lambda_m = 400 \text{ nm}$ pour chacune de ces solutions, on obtient alors la droite d'étalonnage représentée ci-dessous.



a. On mesure, dans les mêmes conditions, l'absorbance d'une solution de dichromate de potassium de concentration inconnue c_1 en soluté apporté. On trouve $A_{400} = 1,04$.

Déterminer la concentration c_1 .

b. Quelle serait la valeur de l'absorbance A'_{400} , dans les mêmes conditions de mesure, d'une solution de dichromate de potassium de concentration en soluté apporté $c' = 2,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$?

a. En projetant sur la droite d'étalonnage :

$C = 3,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour $A_{400} = 1,04$

b. Pour $C' = 2,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, on aurait $A_{400}' = 0,72$

Ex n°15 P 487

a. En projetant sur la droite d'étalonnage :

$C = 3,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour $\sigma = 54 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$

b. Pour $C' = 5,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\sigma = 78 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$

Exercice

11 Exploiter une équation de réaction

On considère deux solutions aqueuses :

- une solution d'iodure de potassium KI ;
- une solution de chlorure de cuivre CuCl_2 .

Ces deux solutions ont la même concentration molaire en soluté apporté : $c = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

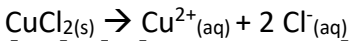
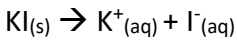
Pour chacune de ces solutions :

- écrire l'équation de dissolution du soluté dans l'eau ;
- calculer les concentrations $[X_j]$ des espèces en solutions ;
- calculer la conductivité σ .

Conductivités ioniques molaires (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$\lambda_{\text{K}^+} = 7,35$; $\lambda_{\text{I}^-} = 7,70$; $\lambda_{\text{Cu}^{2+}} = 10,7$; $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63$.

a. Equations de dissolution :



b. $[\text{K}^+] = [\text{I}^-] = C$ $[\text{Cu}^{2+}] = C$ $[\text{Cl}^-] = 2C$

c. $\sigma_1 = \lambda_{\text{K}^+} \cdot [\text{K}^+] + \lambda_{\text{I}^-} \cdot [\text{I}^-]$ $\sigma_1 = (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{I}^-}) \cdot C$

A.N. $\sigma_1 = (7,35 + 7,70) \cdot 2,00 = 30,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$

$\sigma_2 = \lambda_{\text{Cu}^{2+}} \cdot [\text{Cu}^{2+}] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-]$ $\sigma_2 = (\lambda_{\text{Cu}^{2+}} + 2\lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot C$

A.N. $\sigma_2 = (10,7 + 2 \times 7,63) \cdot 2,00 = 51,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$

Exercice

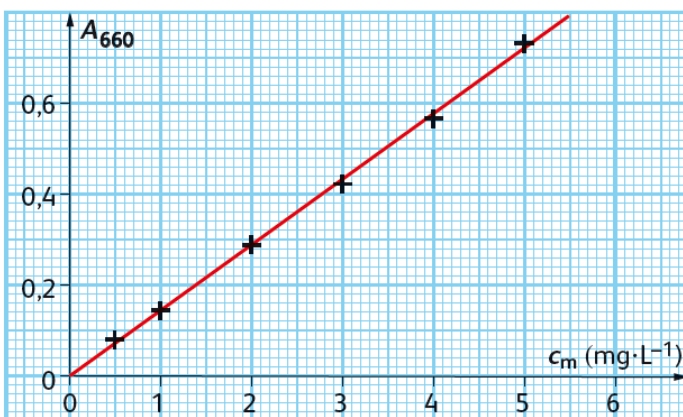
17 ★ Dosage du bleu de méthylène dans un collyre

Compétences générales Exploiter des informations –
Commenter un résultat

Un collyre contient du bleu de méthylène. L'étiquette du flacon porte l'indication : « 20 mg de bleu de méthylène pour 100 mL de collyre ». On souhaite vérifier cette indication par une méthode spectrophotométrique.

On dispose d'une solution mère S_0 de bleu de méthylène de concentration massique : $c_{m,0} = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. On prépare des solutions étalons S_i par dilution de la solution S_0 . Pour chacune des solutions S_i , on mesure, à la longueur d'onde $\lambda_m = 660 \text{ nm}$, l'absorbance $A_{660,i}$.

On trace ensuite la droite d'étalonnage correspondante.

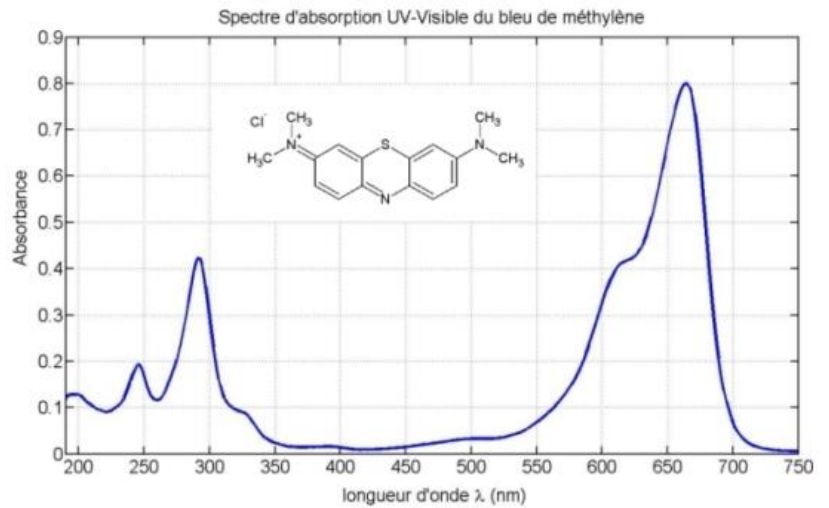


Le collyre étant trop concentré, on le dilue 50 fois. La solution obtenue est notée S.

L'absorbance de la solution S, dans les mêmes conditions de mesure, est : $A_{660} = 0,567$.

- Pourquoi peut-on réaliser ce dosage par spectrophotométrie ?
- Déterminer la concentration massique c_m en bleu de méthylène dans la solution diluée S.
- En déduire la concentration massique $c_{m,B}$ en bleu de méthylène dans le collyre.
- Calculer la masse m_B de bleu de méthylène présent dans 100 mL de collyre.
- Comparer cette valeur à la masse de bleu de méthylène dans le collyre indiquée sur l'étiquette. Conclure.

- a. On peut réaliser un dosage spectrophotométrique car le bleu de méthylène absorbe dans le visible (il est coloré). En cherchant son spectre d'absorption, on constate que le rayonnement le plus absorbé a pour longueur d'onde $\lambda = 660\text{nm}$ (correspondant à une lumière rouge). C'est pour cela qu'on mesure l'absorbance des solutions à cette longueur d'onde.



b. En utilisant le graphique : $C_m = 3,9 \text{ mg.L}^{-1}$

c. $C_{m,B} = 50 \times C_m$ A.N. $C_{m,B} = 195 \text{ mg.L}^{-1}$

d. $m_B = C_{m,B} \cdot V$ A.N. $m_B = 19,5 \text{ mg}$

e. Comparaison à la valeur indiquée $\% = \frac{|m_B - m_{et}|}{m_{et}} \times 100 = 2,5\%$

L'écart relatif est de 2,5% entre les deux valeurs ; on peut considérer que ces valeurs coïncident.

Exercice

22 ★★ Dosage d'un produit déboucheur d'évier

Compétences générales Proposer un protocole expérimental – Exploiter des informations

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 $c_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Les solutions étalons ont toutes le même volume $V = 50,0 \text{ mL}$.

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

Solution S_i	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Volume V_i (mL)					
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

b. Compléter la deuxième ligne du tableau.

c. Tracer la droite d'étalonnage correspondante.

d. 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:

$$\sigma' = 149 \text{ mS.m}^{-1}$$

À l'aide de la droite d'étalonnage, déterminer la concentration c' en soluté apporté de la solution S'.

e. En déduire la concentration c en soluté apporté de la solution S.

f. 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.

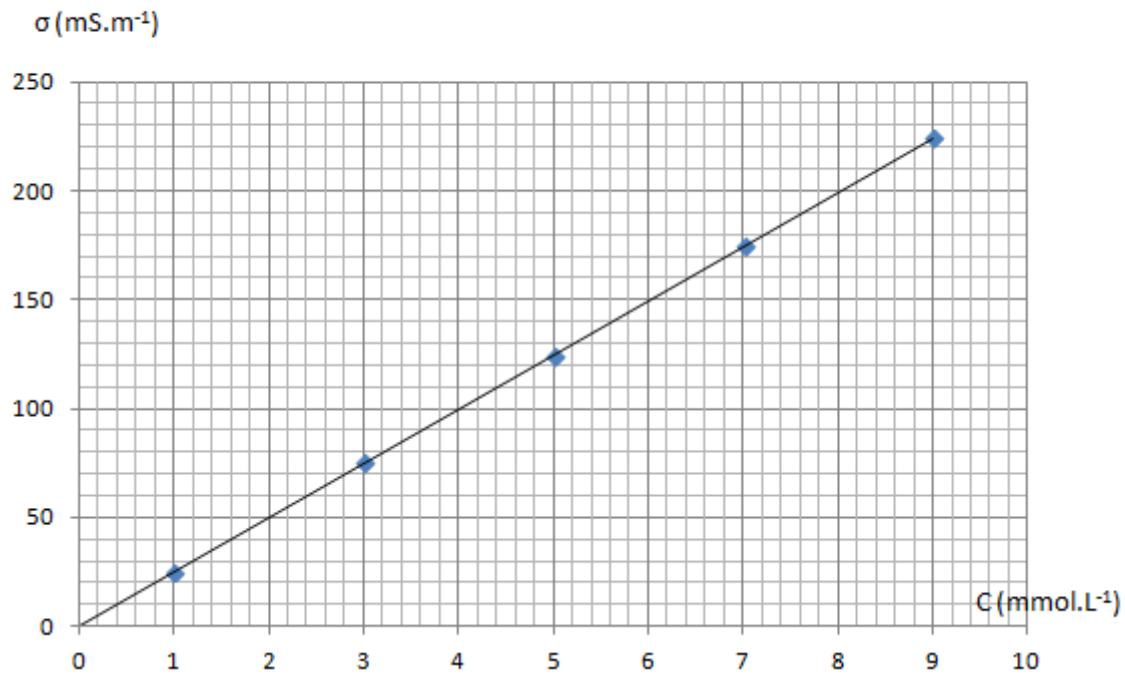
a. Calculons le facteur de dilution F pour chacune des solutions : $F = C_0 / C_i$

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
C_i (mmol.L ⁻¹)	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0
Facteur de dilution	100	33,3	20	14,28	11,1
Volume à prélever (pipette jaugée) (mL)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Volume final (fiolle jaugée) (mL)	50	50	50	50	50

Calcul du volume à prélever : $v = V_{\text{final}}/F$ où $V_{\text{final}} = 50,0\text{mL}$ (= volume de la fiolle jaugée)

b.

Droite d'étalonnage dosage par conductimétrie



L'équation de la droite obtenue est : $\sigma = 24,9 \cdot C$ où C est en mmol.L⁻¹ et σ en mS.m⁻¹

c. Pour $\sigma' = 149 \text{ mS.m}^{-1}$, on obtient : $C' = 149/24,9 = 5,98 \text{ mmol.L}^{-1}$

d. La concentration de la solution S est 500 fois plus grande : $C_S = 2,99 \text{ mol.L}^{-1}$

e. Pourcentage massique en NaOH :

$$\% = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{solution}}} \times 100 = \frac{C_S \times V \times M_{\text{NaOH}}}{\rho \times V} \times 100 = \frac{C_S \times M_{\text{NaOH}}}{\rho} \times 100$$

$$\text{A.N.} \quad \% = \frac{2,99 \times 40}{1200} \times 100 = 9,97\%$$

Si on se limite au même nombre de chiffres significatifs que l'indication de l'étiquette, le résultat expérimental est de 10%. Les deux valeurs coïncident.

Exercice

28 ★★ Dosage du glucose libre d'un jus de fruit

Compétences générales Restituer ses connaissances – Exploiter des informations

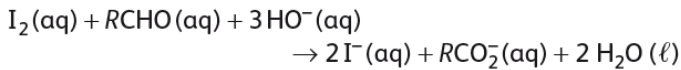
1. Mélange initial

On prélève un volume $V = 2,0$ mL d'une solution de jus de fruit que l'on verse dans une fiole jaugée de 50,0 mL. On y ajoute un volume $V_0 = 20,0$ mL d'une solution colorée de diiode, de concentration en soluté apporté $c_0 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 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. On note n_G la quantité de glucose initialement présent. Quelle est la quantité n_D de diiode initialement introduit ?

2. Réaction entre le glucose et le diiode

Le glucose (que l'on note RCHO) réagit avec le diiode. Il se forme alors des ions iodure $\text{I}^- (\text{aq})$ et le glucose se transforme en ion gluconate, qui sera noté $\text{RCO}_2^- (\text{aq})$.

Dans le mélange étudié, on suppose que seul le diiode est coloré. L'équation de la réaction totale est :



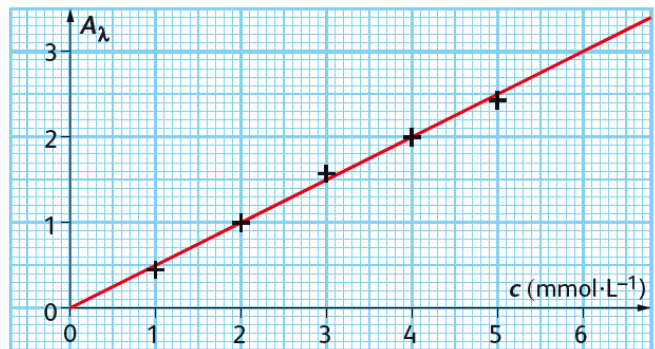
- Identifier les couples oxydant/réducteur et reconnaître pour chacun l'oxydant et le réducteur.
- Au bout d'une demi-heure, l'aspect de la solution n'évolue plus, celle-ci restant partiellement colorée. Quel est le réactif limitant ?

c. Recopier et compléter le tableau d'évolution en bas de page.

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

3. Dosage du diiode en excès

On souhaite déterminer la quantité de diiode n_R n'ayant pas réagi. Pour cela, on prépare cinq solutions S_i de diiode de concentrations différentes et on mesure l'absorbance $A_{\lambda, i}$ de chacune. Les valeurs obtenues permettent de tracer la courbe représentant l'absorbance $A_{\lambda, i}$ en fonction de la concentration c , représentée ci-dessous.



Équation		$\text{I}_2 (\text{aq}) + \text{RCHO} (\text{aq}) + 3 \text{HO}^- (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{I}^- (\text{aq}) + \text{RCO}_2^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\ell)$					
État	Avancement	Quantités de matière					
initial	0	n_D	n_G	en excès	0	0	solvant
en cours	x						
final	x_{max}	n_R					

1. Quantité de diiode initialement introduite : $n_D = C_0 \cdot V_0$

A.N. $n_D = 20,0 \times 10^{-3} \times 2,0 \times 10^{-2} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

2.

a. Couples mis en jeu : I_2 / I^- et $\text{RCO}_2^- / \text{RCHO}$

b. La seule espèce chimique colorée est le diiode. Le diiode est donc en excès puisque la solution reste colorée et que sa couleur n'évolue plus au bout d'un certain temps.
Le réactif limitant est le glucose.

c. Tableau d'évolution :

	$\text{I}_2 (\text{aq})$	$+$	$\text{RCHO} (\text{aq})$	$+$	$3 \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow$	$2 \text{I}^- (\text{aq})$	$+$	$\text{RCO}_2^- (\text{aq})$	$+ 2 \text{H}_2\text{O} (\ell)$
$x = 0$	n_D		n_G			0		0	
x	$n_D - x$		$n_G - x$			$2x$		x	
x_{max}	$n_D - x_{\text{max}} = n_R$		$n_G - x_{\text{max}} = 0$			$2x_{\text{max}}$		x_{max}	

d. D'après la 2^{ème} colonne du tableau : $x_{\text{max}} = n_G$

D'après la 1^{ère} colonne du tableau : $n_D - x_{\text{max}} = n_R$

D'après les 2 relations précédentes : $n_D - n_G = n_R$ soit $n_G = n_D - n_R$

3.

- a. A partir de la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration en diiode de la solution :

$$C = 3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$$

Le volume de cette solution étant de $V = 50,0\text{mL}$, la quantité de diiode présent dans la solution est :

$$n_R = C \cdot V \quad \text{A.N.} \quad n_R = 3,0 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

- b. Dans la solution préparée, il y avait donc : $n_G = n_D - n_R$

$$\text{A.N.} \quad n_G = 4,0 \times 10^{-4} - 1,5 \times 10^{-4} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

4. La quantité de glucose dosée correspond à la quantité présente dans 2,0mL de jus de fruit (initialement introduits dans la fiole jaugée).

Dans 1,0L (1000mL), il y en a donc 500 fois plus, soit : $n_{\text{tot}} = 1,25 \times 10^{-1} \text{ mol}$

Ce qui correspond à une masse : $m_{\text{glu}} = n_{\text{tot}} \times M_{\text{glu}} \quad \text{A.N.} \quad m_{\text{glu}} = 22,5\text{g}$