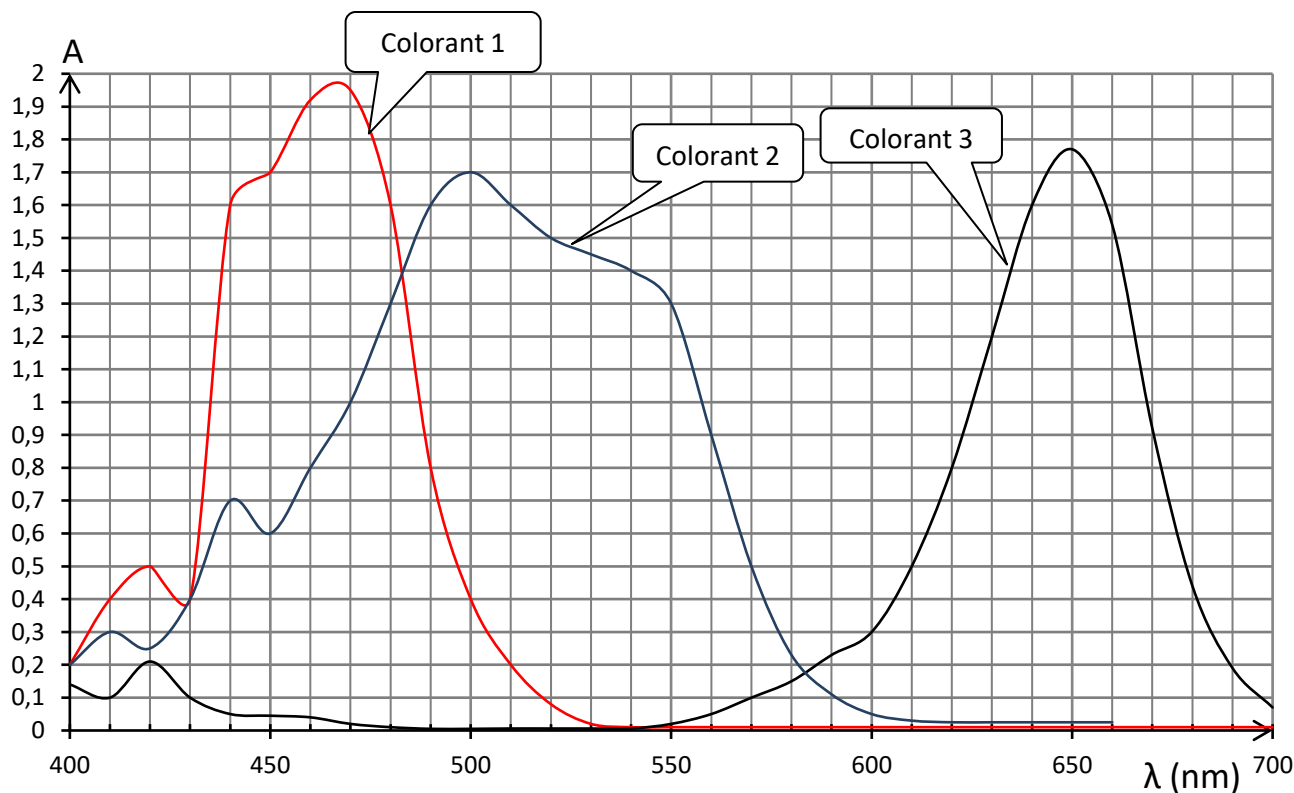


# Exercice dosage par étalonnage colorimétrique

## I. Trois colorant alimentaires

On donne ci-dessous les spectres d'absorption de 3 colorants alimentaires :



Document : Couleur et longueur d'onde

longueur d'onde (nm)	400-460	460-500	500-580	580-600	600-620	620-700
Couleur correspondante	violet	bleu	vert	jaune	Orange	Rouge
couleur complémentaire	jaune-vert	jaune	magenta	bleu	bleu-vert	Cyan

Information : on considèrera que la couleur d'une radiation est significativement absorbée lorsque son intensité est au moins divisée par 2 au passage à travers la solution.

- Quelle est la couleur de chacun des colorants. Justifier.
- Dans une solution contenant un mélange de ces trois colorants, quelle longueur d'onde faut-il choisir pour mesurer l'absorbance du colorant 3 ? l'absorbance du colorant 2 ? Justifier.

**CORRECTION :**

Calcul de l'absorbance pour laquelle l'absorption est significative :

$$\frac{I}{I_0} = 0,5 \text{ correspond à une absorbance } A = -\text{Log}(0,5) = 0,30$$

	Colorant 1	Colorant 2	Colorant 3
Longueurs d'onde des radiations absorbées significativement ( $A > 0,3$ )	405 – 500	425 – 578	600 – 685

Couleur absorbée	Violet + bleu	Bleu + vert	Orange - rouge
Couleur du colorant	Jaune	Rouge	Bleu – vert (cyan)

Critères de choix :

- Choisir une longueur d'onde d'une radiation absorbée par le colorant uniquement
- Choisir la longueur d'onde de la radiation absorbée au maximum

Pour le colorant 3 :  $\lambda = 650 \text{ nm}$

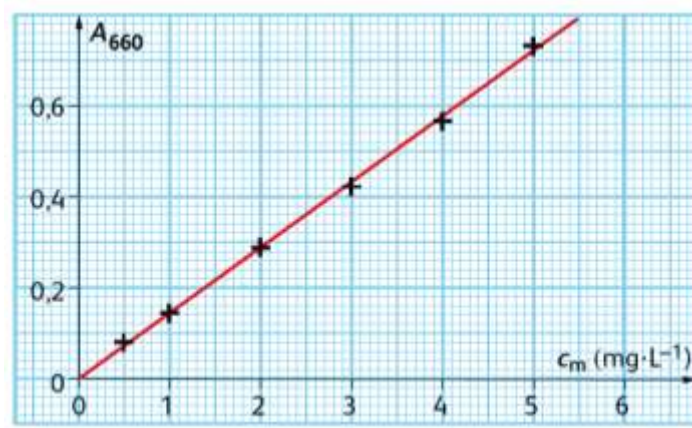
Pour le colorant 4 :  $530 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$

## II. Dosage du bleu de méthylène dans un collyre

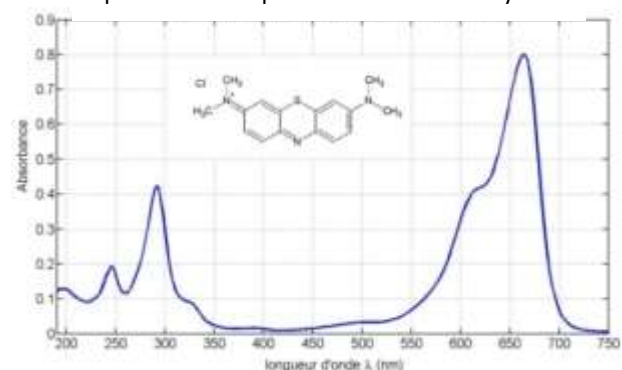
Un collyre contient du bleu de méthylène. L'étiquette du flacon porte l'indication : « 20 mg de bleu de méthylène pour 100 mL de collyre ». On souhaite vérifier cette indication par une méthode spectrophotométrique.

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.



Spectre d'absorption du bleu de méthylène



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.

### Correction :

- 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.
- Par lecture graphique on peut déterminer  $C_m = 3,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

On peut également déterminer la relation entre  $A$  et  $C$  en cherchant l'équation de la droite : La droite est représentative d'une fonction linéaire du type :  $A = k \cdot C_m$  où  $k$  est le coefficient directeur de la droite.

Pour déterminer  $k$ , on choisit un point appartenant à la droite :  $A(3,5 ; 0,50)$  :

$$k = \frac{y_A - y_0}{x_A - x_0} = \frac{0,50}{3,5} = 0,14$$

L'équation de la droite correspond à la loi de Beer-Lambert et s'écrit :  $A = 0,14 \times C_m$

L'absorbance de la solution diluée de collyre vaut  $A = 0,567$

La concentration de la solution diluée est donc :  $C_m = \frac{A}{0,14} = \frac{0,567}{0,14} = 4,1 \text{ mg.L}^{-1}$

On peut supposer que la seconde détermination est plus précise que la simple lecture graphique.

c.  $C_{m,B} = 50 \times C_m$  A.N.  $C_{m,B} = 205 \text{ mg.L}^{-1}$

d.  $m_B = C_{m,B} \cdot V$  A.N.  $m_B = 20,5 \text{ mg}$

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.

### III. DOSAGE DU CARMIN D'INDIGO

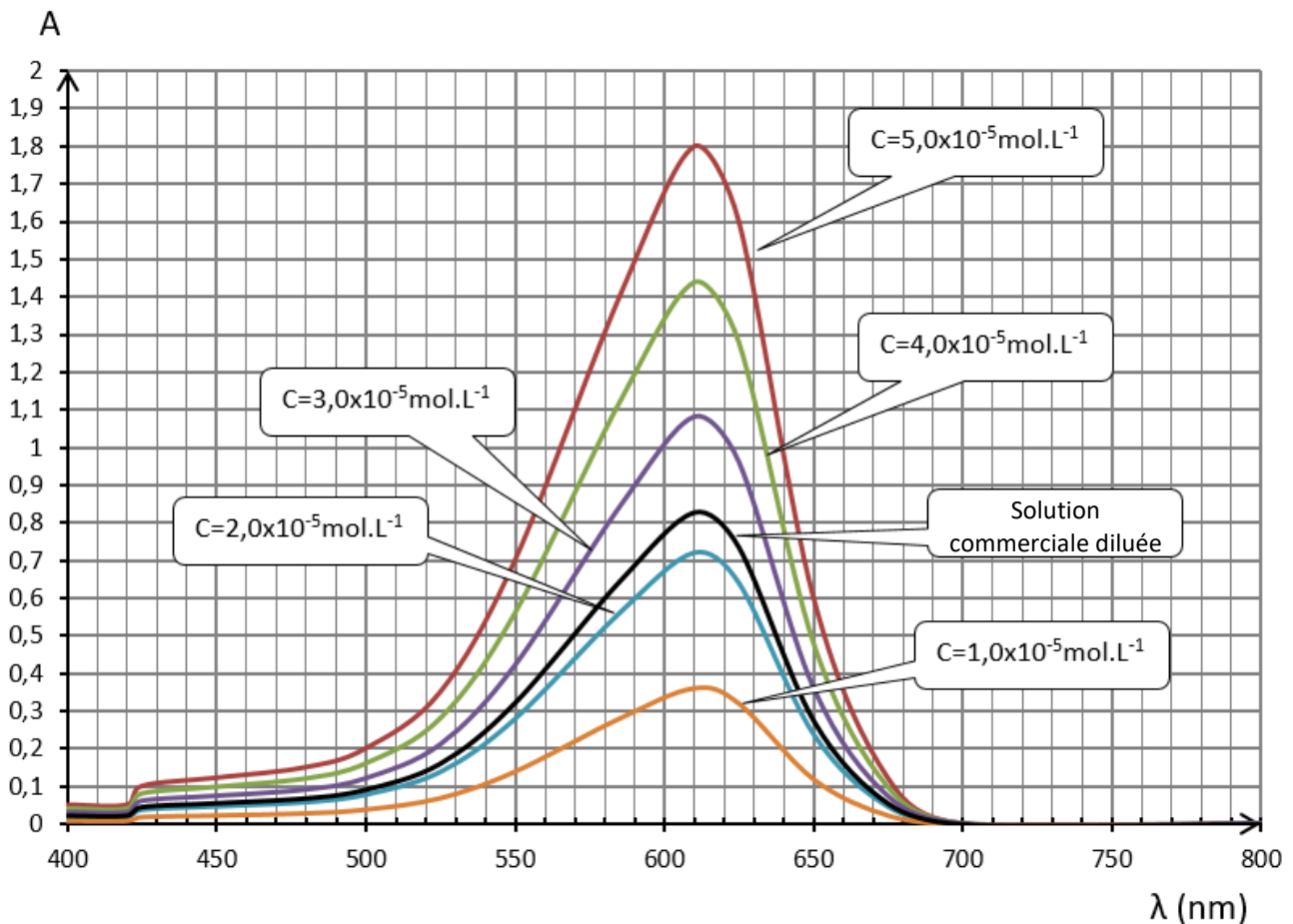
Le carmin d'indigo, administré par voie intraveineuse, provoque une coloration bleu foncé des urines dans un délai de 5 à 15 minutes suivant l'injection. Cette coloration permet de visualiser les voies urinaires et de détecter d'éventuelles lésions. Ce test a de bonnes performances diagnostiques.

L'étiquette d'une solution commerciale indique  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ . L'exercice a pour but de vérifier l'information de l'étiquette.

Données :

- On a tracé les spectres d'absorption de solutions de carmin d'indigo de différentes concentrations ainsi que celui de la solution commerciale diluée 20 fois :

#### Spectre du carmin d'indigo



- On donne : masse molaire du carmin d'indigo :  $M = 466 \text{ g.mol}^{-1}$

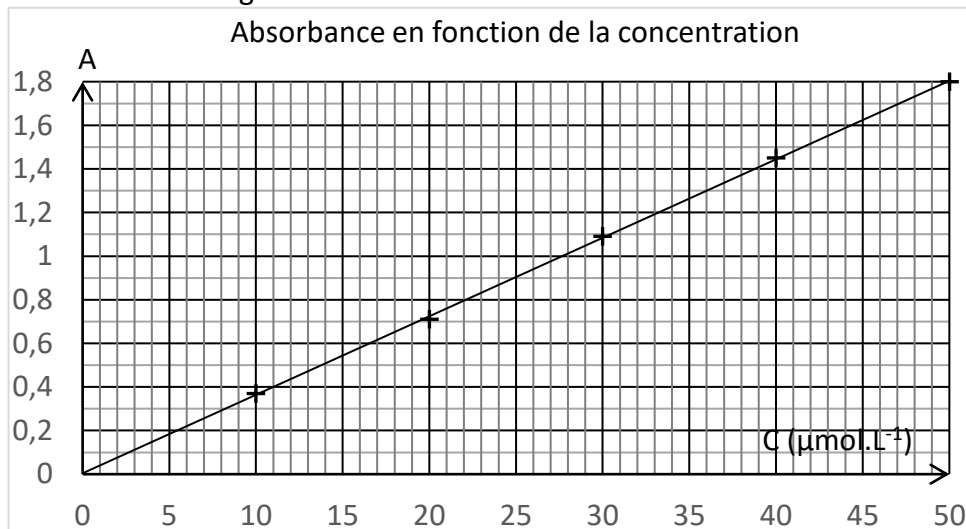
1. Mettre en œuvre une méthode graphique qui permet de déterminer de façon la plus précise possible la concentration molaire de la solution commerciale. Vous explicitez votre démarche et justifierez le choix des valeurs utilisées. L'utilisation d'un vocabulaire adapté est attendu.
2. La concentration molaire trouvée est-elle en accord avec l'information de l'étiquette ?

CORRECTION :

- On relève les absorbances de chacune des solutions pour  $\lambda=610\text{nm}$ , soit pour le maximum d'absorption du carmin d'indigo.

C ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	50	40	30	20	10	Inconnue
A	1,80	1,45	1,09	0,71	0,37	0,82

- On trace la droite d'étalonnage A en fonction C



- Modélisation : on calcule le coefficient k :

On choisit 2 points appartenant à la droite : A(22 ; 0,8) et O(0 ; 0)

$$k = \frac{0,8}{22} = 3,6 \times 10^{-2} \text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$$

On a donc  $A = 3,6 \times 10^{-2} \cdot C$

- Concentration de la solution commerciale diluée :  $C = 0,82 / 3,6 \times 10^{-2} = 23 \mu\text{mol.L}^{-1}$

Concentration massique :  $t = C_{\text{commerciale}} \times M = 20 \times C \times M$

A.N.  $t = 0,21 \text{ g.L}^{-1} = 210 \text{ mg.L}^{-1}$

L'information de l'étiquette est confirmée à  $\frac{214-200}{214} \times 100 = 5\%$  près

#### IV. Dosage spectrophotométrique de la vanilline contenue dans un extrait de vanille acheté dans le commerce

La vanille est le fruit d'une orchidée grimpante, le vanillier, qui a besoin d'un climat tropical chaud et humide pour se développer. On la cultive à Madagascar, à Tahiti, à La Réunion, en Amérique du Sud...

Elle est utilisée dans de nombreux domaines comme par exemple la parfumerie, l'industrie agro-alimentaire, en tant qu'intermédiaire de synthèse dans l'industrie pharmaceutique.

La composition de la gousse de vanille est très riche en arômes dont le principal est la vanilline.

La vanilline contenue dans un échantillon du commerce (solution aqueuse sucrée) est extraite par du dichlorométhane. On réalise ensuite un dosage par étalonnage de cet ion par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer la concentration en vanilline de l'échantillon du commerce.

#### Protocole du dosage

##### Etape 1 : Extraction de la vanilline et passage en solution basique

- À 1,0 mL d'échantillon de vanille liquide, on ajoute 10 mL d'eau distillée.
- On procède une extraction en utilisant 20 mL de dichlorométhane.
- À partir de la phase organique, on extrait la vanilline avec 50 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

### Etape 2 : Préparation de la solution à doser et mesure de son absorbance

On introduit la phases aqueuse dans une fiole jaugée de 250 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

La mesure de l'absorbance de la solution à doser donne  $A = 0,88$ .

### Etape 3 : Préparation d'une gamme étalon de solutions de vanilline basique et mesure de leur absorbance

À partir d'une solution mère de vanilline, on prépare par dilution dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium des solutions filles et on mesure leur absorbance.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Solution fille	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
Concentration en vanilline (mol.L <sup>-1</sup> )	$5,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
Absorbance	1,36	1,08	0,81	0,54	0,27

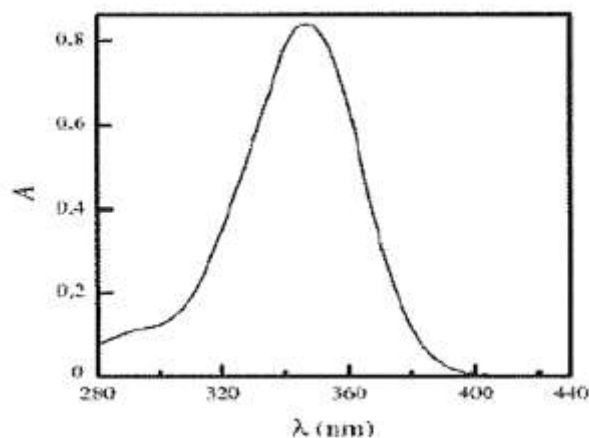
Données :

Dichlorométhane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : densité  $d = 1,33$  ; non miscible à l'eau.

Vanilline C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> :

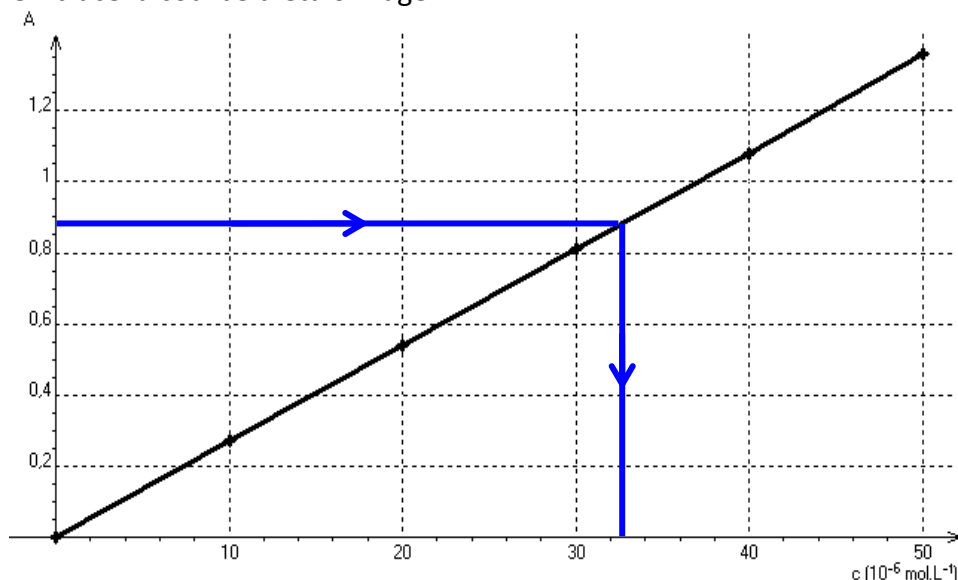
- Solubilité : soluble dans la plupart des solvants organiques, très peu soluble dans l'eau.
- Masse molaire moléculaire :  $M_{\text{vanilline}} = 152 \text{ g.mol}^{-1}$ .

1. Le spectre d'absorption UV-visible de l'ion phénolate est donné ci-contre. Cet ion absorbe-t-il dans le domaine du visible ? Justifier la réponse à l'aide du graphe ci-dessus.
2. Déterminer en détaillant la méthode utilisée la concentration en vanilline dans la solution à doser. On précise que la concentration en vanilline est égale à celle de l'ion phénolate.
3. Compte tenu du protocole suivi déduire la concentration en g.L<sup>-1</sup> de vanilline dans l'échantillon de vanille liquide du commerce.



CORRECTION :

1. La courbe montre que l'ion phénolate n'absorbe pas la lumière ( $A = 0$ ) pour  $\lambda > 400 \text{ nm}$ . Cet ion n'absorbe pas dans le domaine visible.
2. On trace la courbe d'étalonnage :



La courbe représentative de la fonction  $A = f(c)$  est une droite passant par l'origine.  
 $A$  et  $c$  sont liées par une fonction linéaire, elles sont proportionnelles. Ce qui peut se traduire par  $A = k.c$ .

On détermine l'abscisse du point d'ordonnée 0,88.

$$c = 6,5 \times 0,50 \times 10^{-5}$$

$$c = 3,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$c = 33 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$$

Attention « Compte tenu du protocole suivi ».

On a procédé à une dilution avant de doser la vanilline.

<u>Solution mère :</u>	<u>Solution fille (solution dosée) :</u>
$V_0 = 1,0 \text{ mL}$ d'échantillon de vanille liquide	$V_1 = 250 \text{ mL}$
concentration molaire $C_0$ ?	$C = 33 \mu\text{mol.L}^{-1}$

Au cours de la dilution, la masse de vanilline se conserve :  $n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$

$$C_0.V_0 = C.V_1$$

$$C_0 = \frac{C.V_1}{V_0} \quad \text{A.N.} \quad C_0 = \frac{33 \times 250}{1} = 8,3 \times 10^3 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1} = 8,3 \text{ mmol.L}^{-1}$$

3. Calcul de la concentration massique :  $t_0 = C_0 \cdot M$     A.N.     $t_0 = 1,3 \text{ g.L}^{-1}$

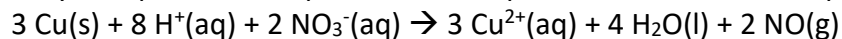
## V. TENEUR EN CUIVRE DANS UNE PIÈCE DE 5 CENTIMES D'EURO

La pièce de 5 centimes d'euro est composée d'un centre en acier (constitué essentiellement de fer et de carbone) entouré de cuivre. Elle a un diamètre de 21,25 mm, une épaisseur de 1,67 mm et une masse de 3,93 g.



On cherche par une méthode spectrophotométrique à déterminer la teneur en cuivre d'une telle pièce.

Le cuivre, de masse molaire  $63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ , est un métal qui peut être totalement oxydé en ions cuivre (II) par un oxydant puissant tel que l'acide nitrique selon la réaction d'équation :



Les ions cuivre (II) formés se retrouvent intégralement dissous en solution ; le monoxyde d'azote NO est un gaz peu soluble.

En pratique, on dépose une pièce de 5 centimes dans un erlenmeyer de 100 mL, on place cet erlenmeyer sous la hotte et on met en fonctionnement la ventilation.

Équipé de gants et de lunettes de protection, on verse dans l'erlenmeyer 20 mL d'une solution d'acide nitrique d'une concentration environ égale à  $7 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La pièce est alors assez vite oxydée et on obtient une solution notée  $S_1$ .

On transfère intégralement cette solution  $S_1$  dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète cette dernière avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution  $S_2$  qui contient également des ions fer (III) provenant de la réaction entre l'acide nitrique et le fer contenu dans le centre d'acier de la pièce.

L'absorbance de la solution  $S_2$  à 800 nm est mesurée, elle vaut 0,575.

- Déterminer, en argumentant votre réponse, les couleurs attendues pour une solution d'ions cuivre(II) et pour une solution d'ions fer (III). Pour quelle raison choisit-on de travailler à une longueur d'onde de 800 nm ?
- On fait subir à différents échantillons de métal cuivre pur le même traitement que celui décrit ci-dessus pour la pièce. On obtient alors des solutions d'ions cuivre (II) dont on mesure l'absorbance à 800 nm.  
Montrer, en utilisant le document 1 que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour ces solutions d'ions cuivre (II).
- Déterminer la masse de cuivre contenue dans la pièce de 5 centimes d'euro.
- En déduire la teneur (ou « pourcentage massique ») en cuivre dans la pièce.

### Document 1 : Courbe d'étalonnage

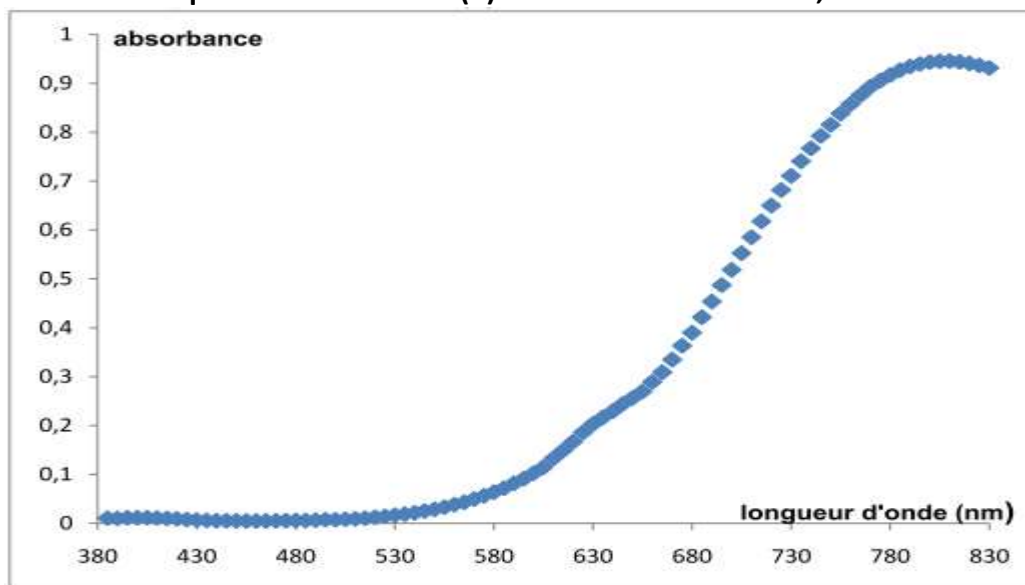
Tableau donnant l'absorbance A à 800 nm de solutions aqueuses contenant des ions cuivre (II), obtenues :

<b>Concentration (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0	$3,95 \times 10^{-3}$	$7,97 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-2}$	$3,25 \times 10^{-2}$	$4,74 \times 10^{-2}$
<b>Absorbance</b>	0	0,055	0,121	0,231	0,452	0,649

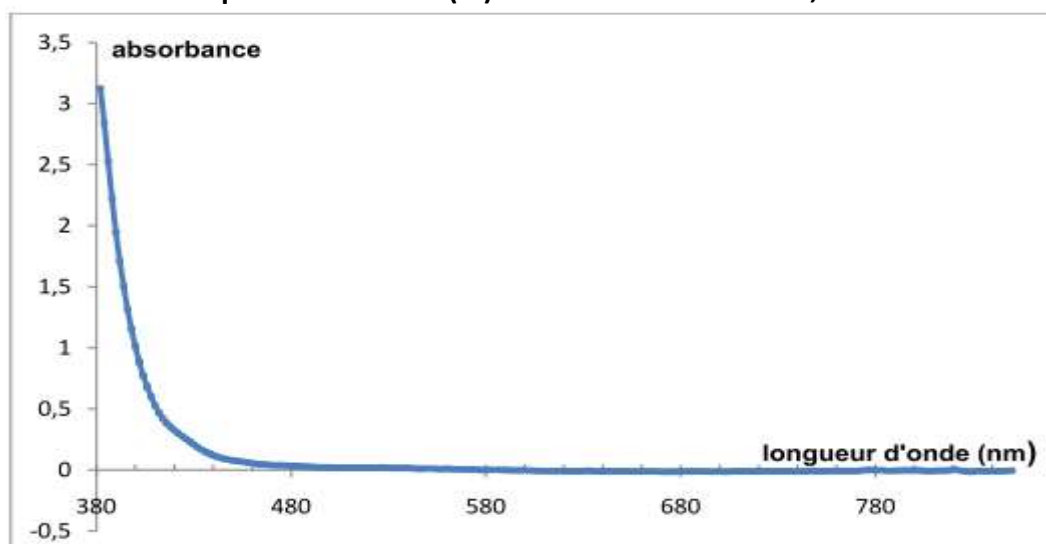
### Document 2 : Spectres d'absorption des ions cuivre (II) et fer (III) dans l'eau.

On donne ci-dessous les spectres d'absorption d'une solution d'ions cuivre (II) et d'une solution d'ions fer (III), ainsi qu'un tableau reliant longueur d'onde d'absorption et couleur complémentaire. Le « blanc » a été fait avec de l'eau pure.

**Solution aqueuse d'ions cuivre (II) Cu<sup>2+</sup> de concentration  $7,5 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>**



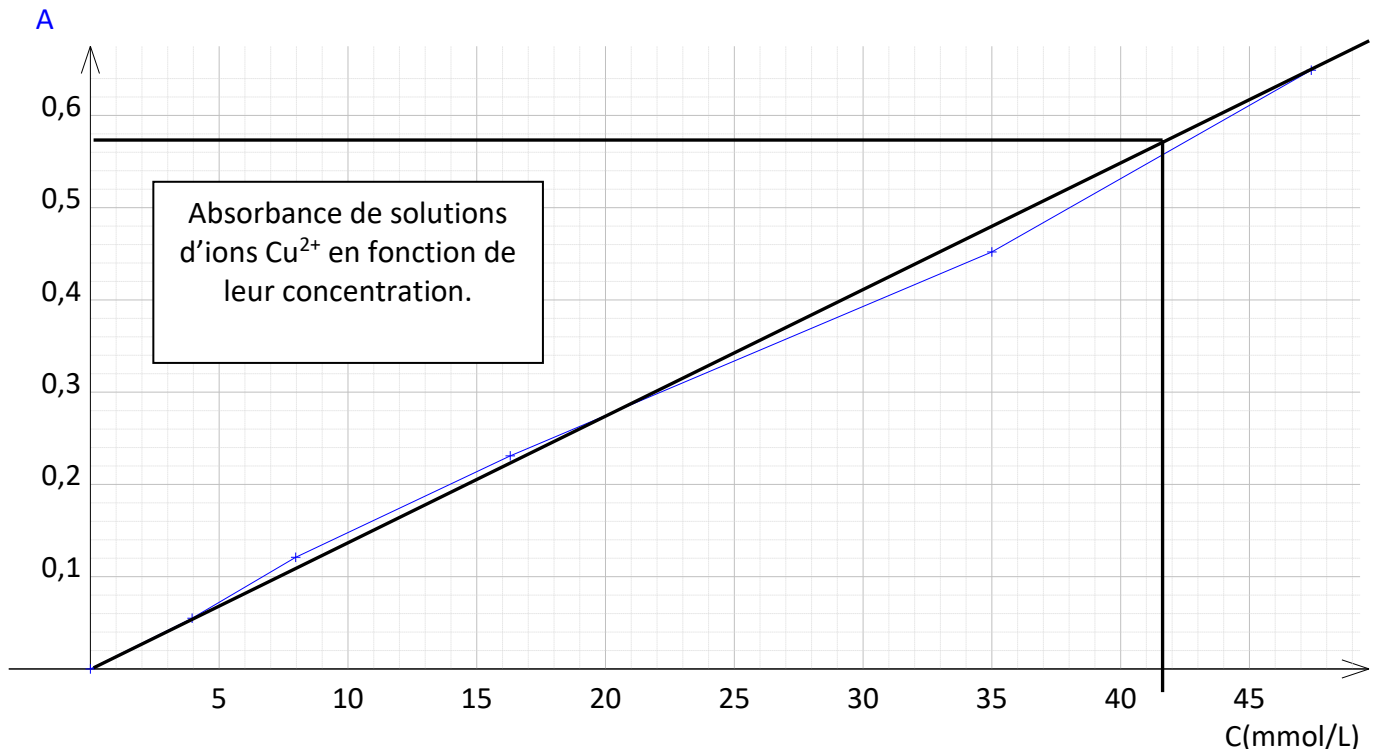
**Solution aqueuse d'ions fer (III) Fe<sup>3+</sup> de concentration  $5,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>**



<b>couleur absorbée</b>	violet	bleu	vert	jaune	orange	Rouge
<b>longueur d'onde d'absorption (nm)</b>	400-424	424-491	491-575	575-585	585-647	647-850
<b>couleur complémentaire</b>	jaune-vert	jaune	pourpre	bleu	vert-bleu	bleu-vert

CORRECTION :

- a. Dans le cas où une solution absorbe dans un seul domaine de longueur d'onde, sa couleur perçue est la **couleur complémentaire** de celle des radiations absorbées.  
Ainsi, une solution d'ions cuivre (II) est de couleur **bleu-vert** car elle **absorbe** principalement dans le **rouge** (entre 647 et 850 nm).  
De même, une solution d'ions fer (III) est de couleur **jaune-vert** car elle **absorbe** principalement dans le **violet** (entre 400 et 424 nm).  
En travaillant à 800 nm, on est sûr que les ions **fer (III) n'absorbent** pas la lumière et donc que l'absorbance mesurée est **uniquement due aux ions cuivre (II)**.
- b. Lorsque la loi de Beer-Lambert est vérifiée, l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée : **A = k.c**.  
En traçant la courbe A=f(concentration), on obtient une **droite passant par l'origine**, ce qui correspond bien à une situation de proportionnalité.



- c. On trace la droite moyenne passant au plus près de tous les points expérimentaux. On lit l'abscisse du point d'ordonnée  $A = 0,575$ . On obtient une concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  d'environ

$$C = 42 \text{ mmol.L}^{-1}$$

Calcul de la masse de cuivre dans la solution :

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Cu}} \text{ avec } n_{\text{Cu}} = C \cdot V \text{ d'où } m_{\text{Cu}} = C \cdot V \cdot M_{\text{Cu}}$$

$$\text{A.N. } m_{\text{Cu}} = 42 \times 10^{-3} \times 0,100 \times 63,5 = 2,7 \times 10^2 \text{ mg.}$$

- d. D'après l'énoncé, une pièce de 5 centimes d'euros a une masse de **3,93 g**.

$$\text{La teneur massique en cuivre est donc } T = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{total}}}$$

$$T = \frac{2,6 \times 10^2 \times 10^{-3}}{3,93} = 0,066 = 6,6 \%$$