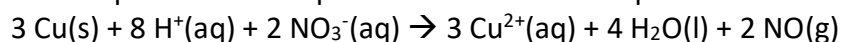


TENEUR EN CUIVRE DANS UNE PIÈCE DE 5 CENTIMES D'EURO

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 $63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 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 $7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

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.



1. Étalonnage.

- 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).

2. Détermination de la teneur en cuivre dans la pièce.

- 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

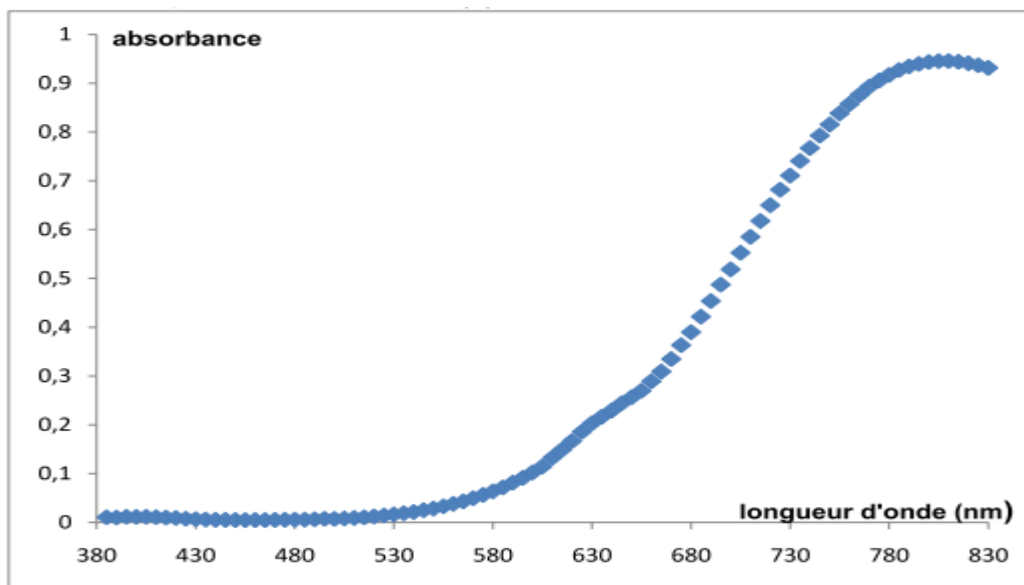
Tableau donnant l'absorbance A à 800 nm de solutions aqueuses contenant des ions cuivre (II), obtenues :

Concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	$3,95 \times 10^{-3}$	$7,97 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-2}$	$3,25 \times 10^{-2}$	$4,74 \times 10^{-2}$
Absorbance	0	0,055	0,121	0,231	0,452	0,649

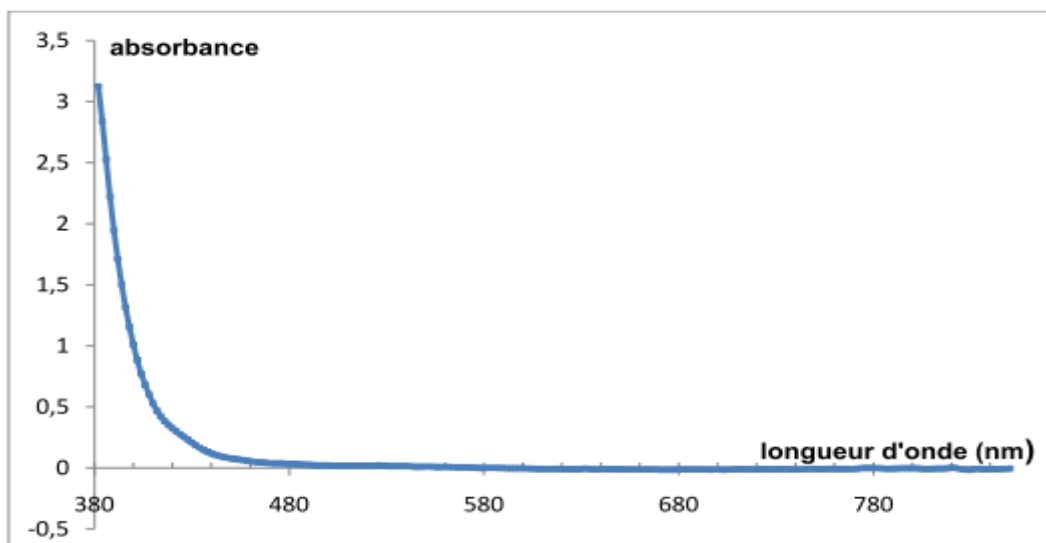
Document 2 : Spectres d'absorption des ions cuivre (II) et fer (III) dans l'eau.

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^{2+} de concentration $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



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



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

DOSAGE DU CARMIN D'INDIGO

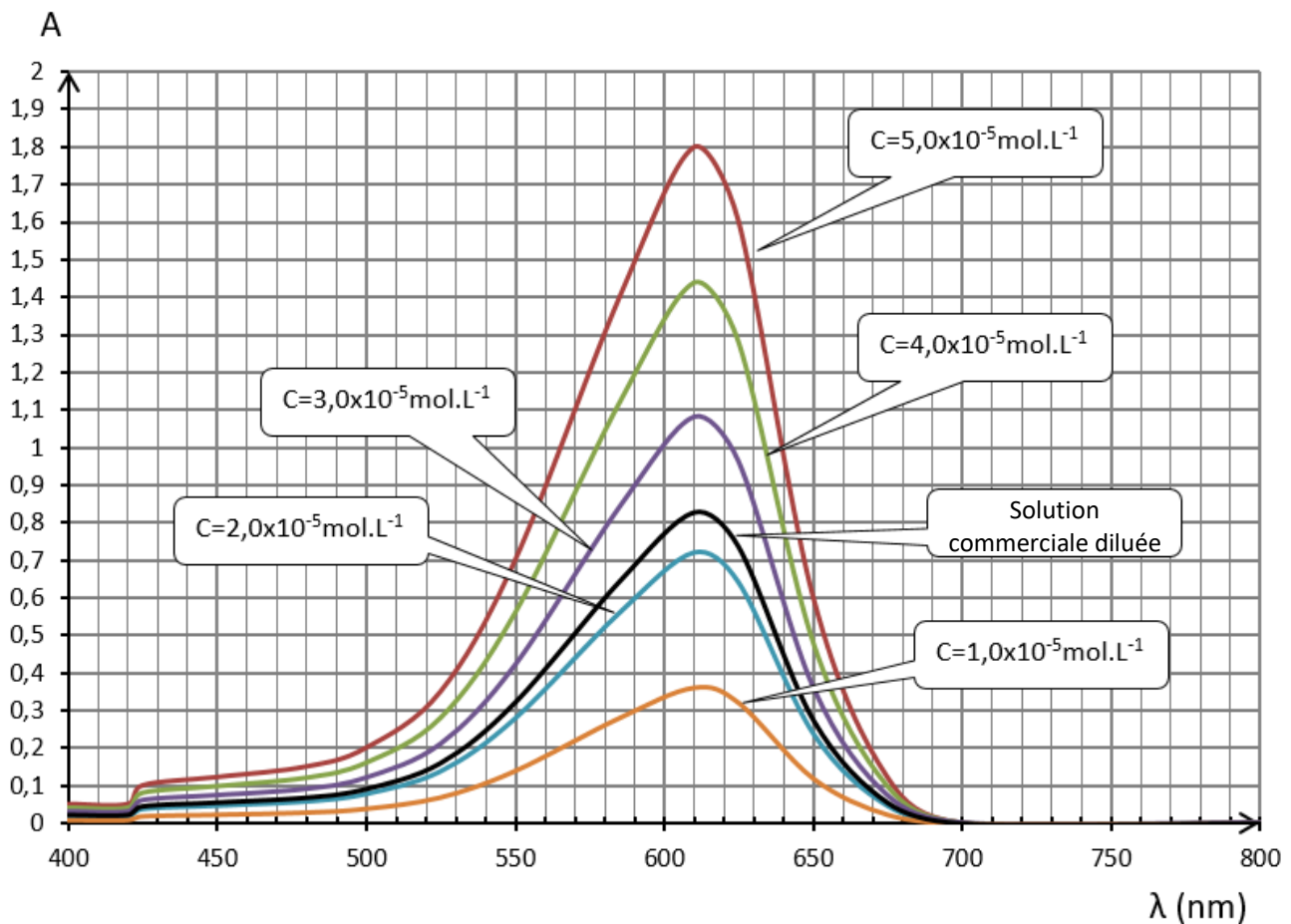
Le carmin d'indigo, administré par voie intraveineuse, provoque une coloration bleu foncé des urines dans un délai de 5 à 15 minutes suivant l'injection. Cette coloration permet de visualiser les voies urinaires et de détecter d'éventuelles lésions. Ce test a de bonnes performances diagnostiques.

L'étiquette d'une solution commerciale indique 200 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 justifiez 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 ?

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 ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
Concentration en vanilline (mol.L ⁻¹)	$5,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
Absorbance	1,36	1,08	0,81	0,54	0,27

Données :

Dichlorométhane CH₂Cl₂ : densité $d = 1,33$; non miscible à l'eau.

Vanilline C₈H₈O₃ :

- 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 ?

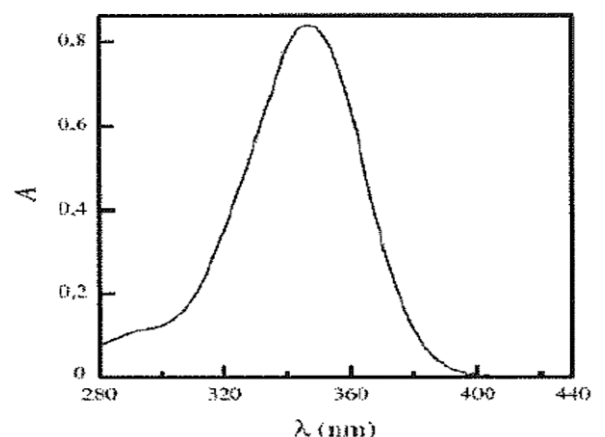
Justifier la réponse à l'aide du graphe ci-dessus.

2. Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$.

La loi de Beer-Lambert est vérifiée. À l'aide du graphique précédent, expliquer pourquoi elle s'énonce sous la forme $A = k.c$.

3. 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.

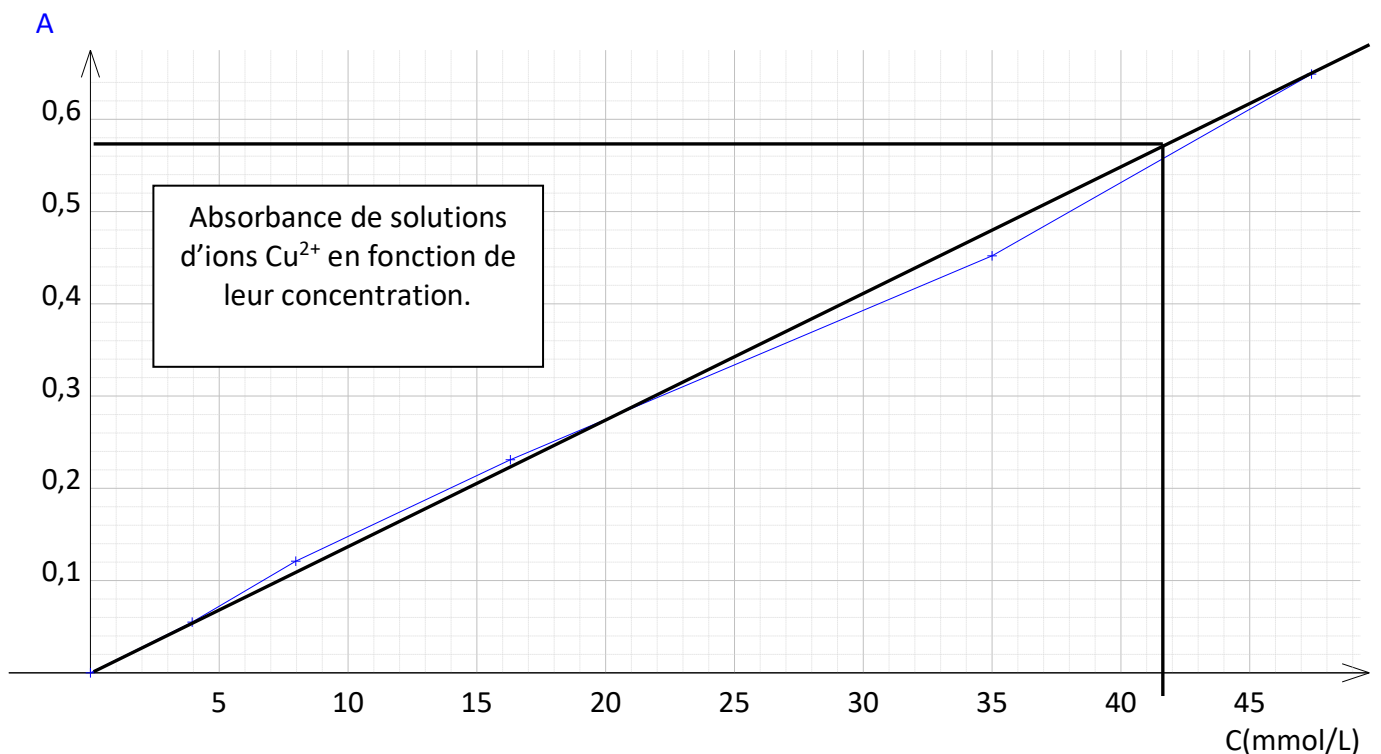
4. Compte tenu du protocole suivi déduire la concentration en g.L⁻¹ de vanilline dans l'échantillon de vanille liquide du commerce.



Correction : Pièce de 5 centimes

1. Étalonnage

- 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 : **$A = k \cdot c$** .
En traçant la courbe $A=f(\text{concentration})$, on obtient une **droite passant par l'origine**, ce qui correspond bien à une situation de proportionnalité.



2. Détermination de la teneur en cuivre dans la pièce.

- a. 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 Cu^{2+} d'environ **$C = 42 \text{ mmol.L}^{-1}$**

Calcul de la masse de cuivre dans la solution :

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

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

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

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

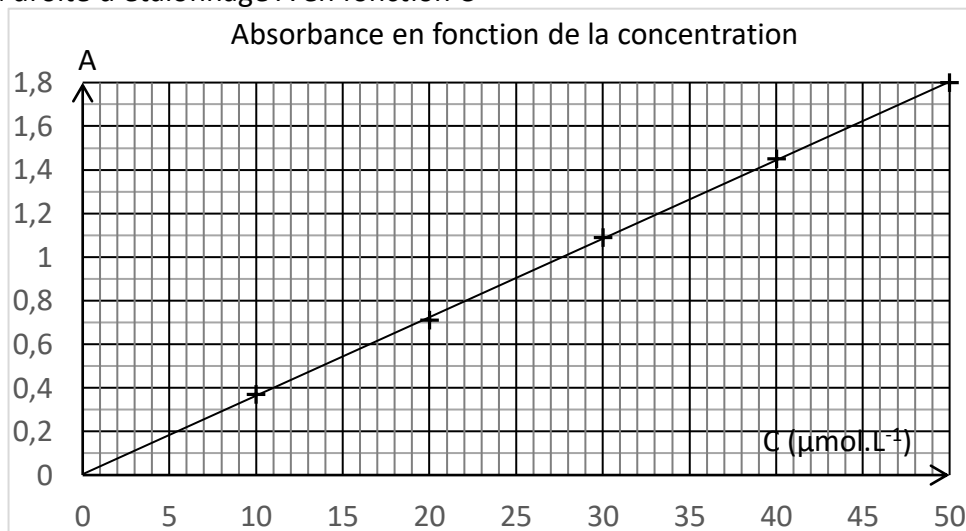
$$T = \frac{2,6 \times 10^2 \times 10^{-3}}{3,93} = 0,066 = \mathbf{6,6 \%}$$

CORRECTION DOSAGE DU CARMIN D'INDIGO

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

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

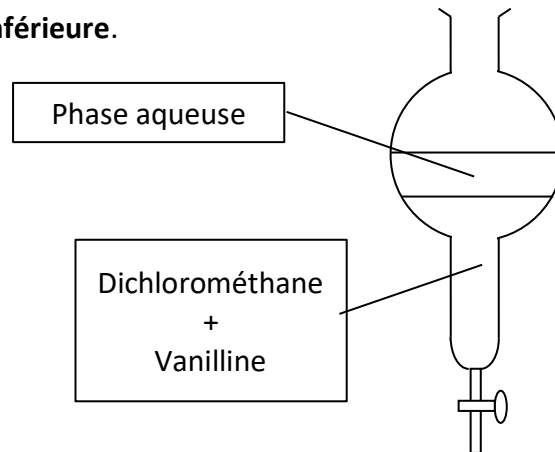
L'information de l'étiquette est confirmée à $\frac{214-200}{214} \times 100 = 5\%$ près

Correction : Vanilline

1. L'extraction est réalisée à l'aide d'une **ampoule à décanter**.

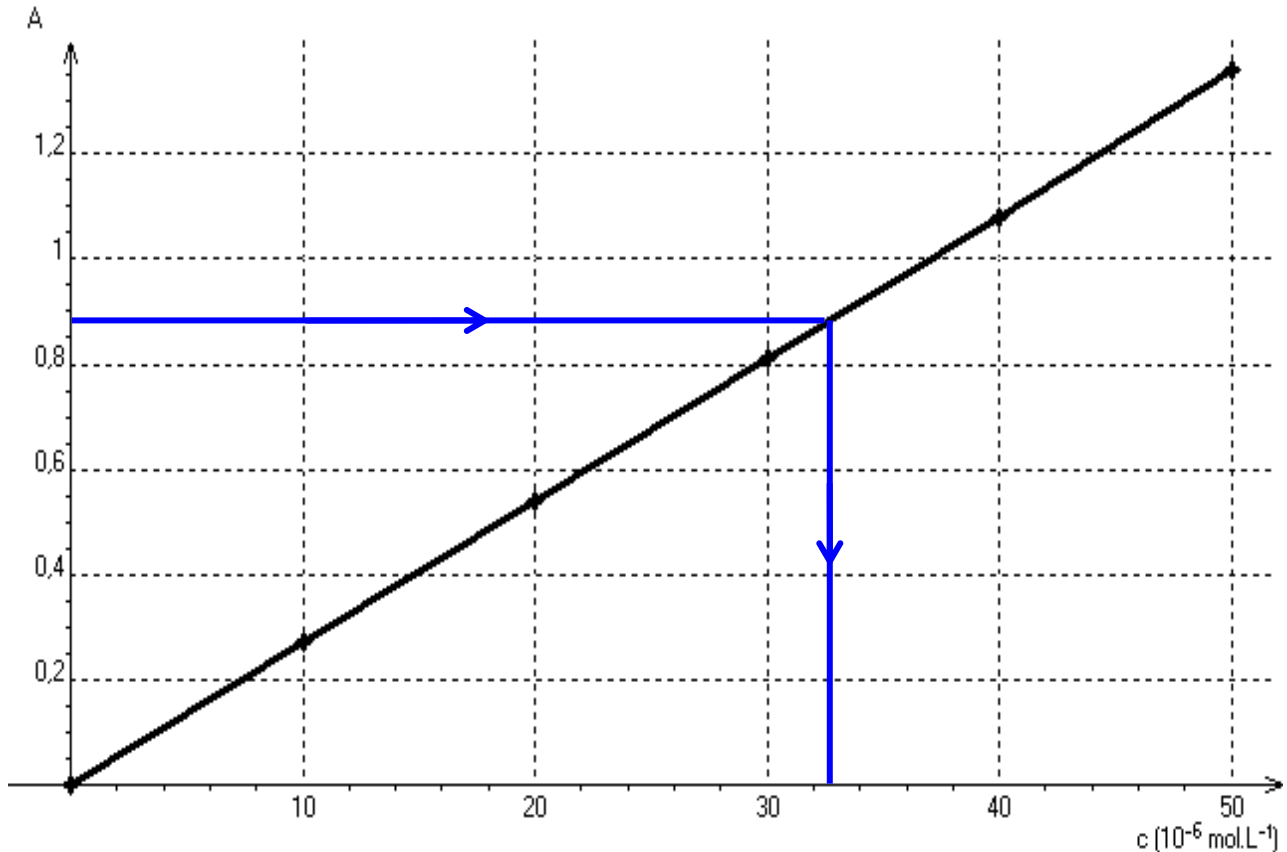
La vanilline étant plus soluble dans le dichlorométhane que dans l'eau, elle est extraite de l'eau et se retrouve dans le dichlorométhane de densité supérieure à l'eau.

La vanilline est **dans la phase inférieure**.



2. La courbe montre que l'ion phénolate n'absorbe pas la lumière ($A = 0$) pour $\lambda > 400$ nm. Cet ion n'absorbe pas dans le domaine visible.

3. 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 $A = k.c$.

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

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

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

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

5. 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 : $n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$

$$C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_1$$

$$C_0 = \frac{C \cdot V_1}{V_0}$$

A.N.

$$C_0 = \frac{33 \times 250}{1} = 8,3 \times 10^3 \mu\text{mol.L}^{-1} = 8,3 \text{ mmol.L}^{-1}$$

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