

Chapitre 10

Dosages par étalonnage

RÉVISION ET RÉSUMÉ

Dans votre livre Le cours correspondant se trouve être la « Fiche méthode 1 » page 137.

Le seul exercice accessible est le 1 page 145, quoique tous les autres exercices de cette partie s'appuient principalement sur les connaissances de tronc commun.

Doser Doser, c'est déterminer une quantité de matière d'une espèce chimique présente dans un échantillon.

On peut utiliser les dosages pour effectuer des contrôles de qualité (vérification de la conformité de produits).

Beer-Lambert L'absorbance A d'une solution d'une espèce colorée est liée à sa concentration molaire c par :

$$A = kc$$

où le coefficient k dépend de la nature du soluté et du solvant, de la longueur d'onde, de l'épaisseur de la solution traversée par la lumière et de la température.

Conditions d'application Beer-Lambert peut être utilisé pour un dosage uniquement pour des so-

lutions diluées ($A < 2$), et au maximum d'absorbance λ_{\max} de l'espèce.

Méthode générale Pour réaliser un dosage par étalonnage, il faut :

1. Réaliser une gamme étalon ;
2. Mesurer l'absorbance pour chaque étalon ;
3. Dresser un graphique $A = f(c)$;
4. Modéliser la courbe obtenue ;
5. Mesurer l'absorbance pour l'échantillon à analyser ;
6. Utiliser la modélisation pour déterminer la concentration recherchée.

Physique Le dosage par étalonnage est une méthode de détermination physique, non destructive, contrairement aux dosages acide/base ou d'oxydoréduction, dans lesquels la prise d'essai réagit dans la réaction de dosage (et est donc perdue).

Reconnaissance Vous devez être capable de distinguer un dosage par titrage d'un dosage par étalonnage, par simple lecture du protocole expérimental.

MOTS CLÉS

Dosage	Droite d'étalonnage	λ_{\max}	Coul. complément.
Échelle de teinte	Absorbance	Blanc (effectuer le)	Spectrophotomètre

EXERCICES

10.1 N°1 p. 145 : **Titration d'une solution colorée**

10.2 **Bleu de méthylène dans un collyre**

La composition d'un collyre est la suivante :

- bleu de méthylène 0,2 mg/mL ;
- hydrochlorure de napharoline 0,5 mg/mL.

Pour vérifier la concentration massique en bleu de méthylène, on réalise une échelle de teinte à partir d'une solution S de bleu de méthylène de concentration 0,5 g/L. On prépare huit tube à essais contenant chacun 20 mL de solution.

- a. Calculer les concentrations massiques des solutions préparées.
- b. En comparant les couleurs du collyre à celles de l'échelle de teintes, on trouve que le collyre a la même couleur que la solution contenue dans le tube n°5. Quelles précautions faut-il prendre lors de cette comparaison ?
- c. Cette observation est-elle en accord avec la composition annoncée par le fabricant ?

10.3 **Pourcentage en masse de cuivre du lait**

Le lait est un alliage composé de cuivre et de zinc. Le but de cet exercice est de trouver le pourcentage en masse de cuivre d'un lait jaune.

Manipulation 1 : mise en solution du lait.

Tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8
V_S (mL)	1	2	4	6	8	10	12	14
V_{eau} (mL)	19	18	16	14	12	10	8	6
t (g/L)								

Un échantillon du laiton de masse $m = 1,682$ g est attaqué par une solution d'acide nitrique concentrée en excès.

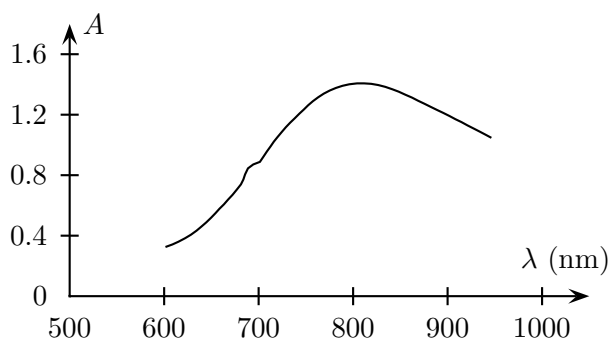
Dans ces conditions, le cuivre est transformé en ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et le zinc en ions $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$. Quand tout le laiton a disparu, on place la solution obtenue dans une fiole jaugée de 1 L et on ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée. On obtient la solution 1.

Manipulation 2 : on prépare 500 mL d'une solution 2 de sulfate de cuivre (II), de concentration $c_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

Par dilution, on prépare à partir de la solution 2, une gamme étalon de solutions de sulfate de cuivre dont les concentrations c sont indiquées dans le tableau ci-dessous (V_2 représente le volume de solution 2 nécessaire pour préparer 100 mL de solution diluée).

V_2 (mL)	1,00	5,00	15,0	20,0
c (mmol.L ⁻¹)	1,00	5,00	10,0	20,0

Manipulation 3 : on trace le spectre d'absorption d'une solution de sulfate de cuivre (II) avec un spectrophotomètre.



Manipulation 4 : on mesure l'absorbance A des solutions étalon à la longueur d'onde $\lambda = 795$ nm.

c (mmol.L ⁻¹)	1,00	5,00	10,0	15,0	20,0
A	0,060	0,32	0,65	0,98	1,30

On mesure aussi l'absorbance de la solution 1, qui vaut $A_1 = 1,09$.

Questions

- La solution 2 est préparée en utilisant du sulfate de cuivre (II) pentahydraté, de formule $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Quelle masse de solide faut-il dissoudre pour préparer la solution 2 ? Décrire le mode opératoire.
- Calculer le volume manquant dans le premier tableau.
- Justifier la couleur bleue de la solution de sulfate de cuivre (II).

d. Pourquoi s'est-on placé à la longueur d'onde $\lambda = 795$ nm ?

e. Tracer la représentation graphique $A = f(c)$. En déduire la concentration molaire de la solution 1.

f. Calculer le pourcentage massique du cuivre dans le laiton. En déduire le pourcentage en masse de zinc.

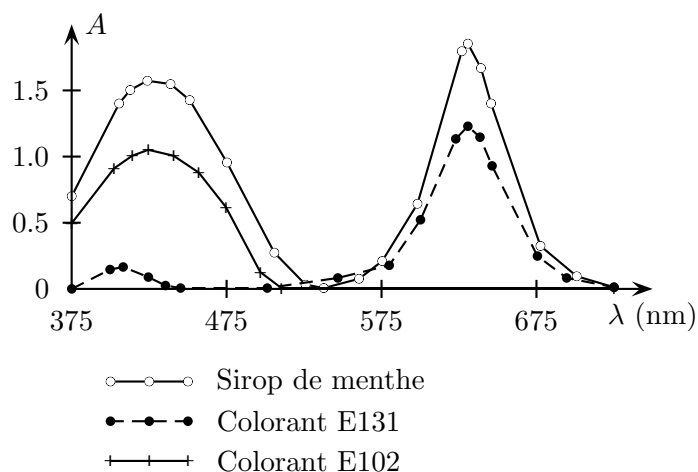
10.4 Colorants alimentaires du sirop de menthe

On peut lire sur l'étiquette d'un sirop de menthe : eau, sirop de glucose, arômes naturels, colorants E102 et E131.

Pour identifier ces colorants, on trace dans les spectres d'absorption :

- d'une solution de colorant E102 de concentration $c_{102} = 4,0 \text{ mg.L}^{-1}$;
- d'une solution de colorant E131 de concentration $c_{131} = 1,4 \text{ mg.L}^{-1}$;
- d'une solution de sirop de menthe obtenue par dilution au 1/25^e.

a. Relever les longueurs d'ondes d'absorption maximale λ_{max} pour chaque solution de colorant. Quelle est la couleur de la solution de colorant E102 ? De E131 ? Du sirop de menthe dilué ?



b. Les spectres permettent-ils de confirmer les indications de l'étiquette du sirop de menthe ?

c. On se place à la longueur d'onde $\lambda = 475$ nm. Déterminer la concentration massique en colorant E131 dans la solution de sirop diluée, puis dans le sirop lui-même. Pourquoi s'est-on placé à cette longueur d'onde et non au maximum d'absorption ?

d. Déterminer la concentration massique en colorant E131 dans la solution de sirop diluée, puis dans le sirop lui-même.

e. À l'aide des données, discuter de la toxicité du sirop de menthe ainsi dosé.

Données : E102 : tartrazine, DJA 7,5 mg/kg

E131 : bleu patenté, DJA 2,5 mg/kg

L'étoile des couleurs serait donnée au bac.

Corrigé 10

Dosages par étalonnage

10.1 N°1 p. 145 : Titration d'une solution colorée

10.2 Bleu de méthylène dans un collyre

- a. Il s'agit d'une dilution à partir de la solution S, de concentration massique $t_S = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$. En notant t la concentration massique recherchée :

$$t_S V_S = t (V_S + V_{\text{eau}}) \Rightarrow t = t_S \frac{V_S}{V_S + V_{\text{eau}}}$$

avec $V_S + V_{\text{eau}} = 20 \text{ mL}$ dans tous les cas. D'où les résultats :

Tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8
$t \text{ (g/L)}$	0,025	0,050	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35

- b. Il faut comparer les teintes de solutions sur un fond blanc, et surtout bien verser le collyre dans un tube à essais identique à ceux utilisés pour l'échelle de teinte, afin de comparer des solutions de même épaisseur (analogue de la longueur de la cuve en spectrophotométrie).
- c. Le fabricant annonce $0,2 \text{ mg/mL}$ soit $0,2 \text{ g/L}$ pour son collyre, il y a donc accord parfait.

10.3 Pourcentage en masse de cuivre du lait

10.4 Colorants alimentaires du sirop de menthe

- a. Pour le colorant E102, on a un seul maximum, à $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$. Cette longueur d'onde correspond au violet, la couleur complémentaire est le jaune. Pour le colorant E131, on a deux maximums, à $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$. Le maximum principal est dans le orange, la couleur complémentaire est le bleu.
- b. Pour la solution de sirop de menthe, on a deux maximums à 425 nm et 630 nm . Cette solution contient donc les deux colorants E131 et E102, l'indication de l'étiquette est confirmée. On confirme aussi la couleur verte du sirop de menthe, synthèse des couleurs jaune et bleu.
- c. À $\lambda = 475 \text{ nm}$, on effectue une lecture graphique de l'absorbance de chaque solution :

$$\begin{cases} A_{102} = 0,63 \\ A_{\text{menthe},102} = 0,96 \end{cases}$$

On fait l'hypothèse que la loi de Beer-Lambert est valable, c'est-à-dire qu'il y a proportionnalité entre absorbance et concentration :

$$\left. \begin{aligned} A_{102} &= k c_{102} \\ A_{\text{menthe},102} &= k c_{\text{menthe},102} \end{aligned} \right\} \Rightarrow k = \frac{A_{102}}{c_{102}}$$

$$k = \frac{A_{\text{menthe},102}}{c_{\text{menthe},102}} \Rightarrow c_{\text{menthe},102} = c_{102} \frac{A_{\text{menthe},102}}{A_{102}}$$

Application numérique :

$$c_{\text{menthe},102} = 4,0 \times \frac{0,96}{0,63} = 6,1 \text{ mg.L}^{-1}$$

Pour le sirop lui-même, vu qu'il a été dilué au $1/25^{\text{e}}$:

$$c_{\text{sirop},102} = 25 \cdot c_{\text{menthe},102} = 153 \text{ mg.L}^{-1}$$

On ne s'est pas placé à $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$ car à cette longueur d'onde, le colorant E102 n'est pas la seule espèce absorbant la lumière : le colorant E131 peut aussi participer à l'absorption. Or la loi de Beer-Lambert nécessite de travailler à une longueur d'onde où seule la substance considérée absorbe.

- d. Pour cette détermination, on se place à $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$, le colorant E131 étant la seule espèce absorbante. On effectue à nouveau une lecture graphique des absorbances :

$$\begin{cases} A_{131} = 1,23 \\ A_{\text{menthe},131} = 1,85 \end{cases}$$

Avec la même hypothèse que précédemment :

$$c_{\text{menthe},131} = c_{131} \frac{A_{\text{menthe},131}}{A_{131}}$$

Application numérique :

$$c_{\text{menthe},131} = 1,4 \times \frac{1,85}{1,23} = 2,1 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow c_{\text{sirop},131} = 25 \cdot c_{\text{menthe},131} = 52,5 \text{ mg.L}^{-1}$$

- e. La DJA est la dose journalière admissible. Effectuons les calculs pour un enfant de 20 kg : les maximums sont de $7,5 \times 20 = 150 \text{ mg}$ en E102 et $2,5 \times 20 = 50 \text{ mg}$ en E131. Si on compare aux concentrations massiques calculées, on voit que la consommation quotidienne en sirop ne doit pas dépasser :

$$\frac{150}{153} \simeq 1 \text{ L pour E102}$$

$$\frac{52,5}{50} \simeq 1 \text{ L pour E131}$$

En général le sirop se boit dilué avec 7 fois son volume d'eau, donc un volume total de 8 litres de boisson. Ce maximum est facile à atteindre, ces colorants étant présents dans de très nombreuses confiseries françaises. Ces colorants provoquent de l'asthme et de l'urticaire, et sont suspectés comme étant cancérigènes. Ils sont prohibés dans de nombreux pays.