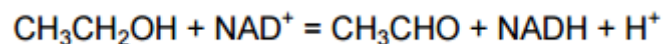


METHODE PHYSIQUE D'ANALYSE - DOSAGE INDIRECT

EXERCICES

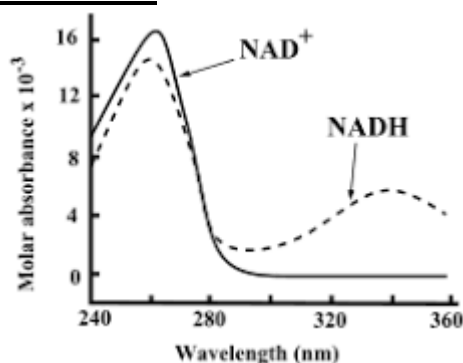
Exercice 1 :

On se propose de doser l'éthanol présent dans le vin. Pour cela on fait réagir l'éthanol via la réaction totale suivante :



On utilise ensuite un dosage indirect pour doser la quantité de NADH et donc en déduire la quantité d'éthanol présente dans le vin.

Document 1 :



1) En utilisant le document 1, déterminer la longueur d'onde à laquelle doit-être réglé le spectrophotomètre pour réaliser le dosage. Justifier.

Données: $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_H = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$

On réalise une gamme de quatre solutions étalons; chaque solution étalon contient :

On mesure l'absorbance de chaque solution étalon et on obtient les résultats suivants :

Solution étalon	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Concentration massique C_m en éthanol en mg.L^{-1}	50	100	200	300
Absorbance : A	0,08	0,16	0,32	0,48

On distille 20 mL de vin ; le distillat est ensuite ajusté à 200 mL avec de l'eau distillée pour obtenir une solution appelée D.

On prépare l'échantillon à doser par spectrophotométrie en introduisant 1 mL de solution D dans une fiole jaugée de 50 mL que l'on complète avec de l'eau distillée.

L'absorbance mesurée pour cet échantillon vaut: $A_e = 0,30$.

2) Tracer la courbe A en fonction de la concentration massique des solutions étalons. La représentation graphique obtenue est-elle en accord avec la loi de Beer Lambert ?

« On appelle degré alcoolique d'une boisson alcoolisée, le volume (exprimé en mL) d'éthanol contenu dans 100 mL de cette boisson, les volumes étant mesurés à 20°C. »
On l'exprime en % vol.

3) Quel est le degré alcoolique du vin ?

4) Pour déterminer un encadrement de la valeur du degré du vin, on réalise plusieurs dosages. Les résultats sont les suivants :

Dosage	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6
Degré	10,5	11,8	12,5	12,1	11,6	12,3

Document 3 : Incertitude sur un mesurage.

On rappelle les différentes formules intervenant dans la détermination de l'incertitude sur le résultat du mesurage d'un ensemble de n valeurs $\{x_1, x_2 \dots x_n\}$:

$$\text{Écart-type : } \sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Incertitude-type sur la moyenne : } u(\bar{x}) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

Incertitude élargie sur la moyenne : $U(\bar{x}) = k.u(\bar{x})$, avec : $k = 1$ pour un niveau de confiance de 68% ;
 $k = 2$ pour un niveau de confiance de 95% ;
 $k = 3$ pour un niveau de confiance de 98% ;

Déterminer un encadrement du degré alcoolique du vin.

Exercice 2

On cherche à doser dans une solution noté S l'ion Fluorure F^- .

Pour effectuer ce dosage, on prélève 10 mL de la solution S que l'on introduit dans une fiole jaugée de volume $V = 100 \text{ mL}$ et on complète le volume avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On note S' la solution ainsi obtenue.

Afin de tracer la courbe d'étalonnage, on prépare des solutions S_1 , S_2 , S_3 et S_4 de concentrations connues en ions fluorure dont on mesure la conductivité. On consigne les résultats dans le tableau ci-dessous :

Solutions	S1	S2	S3	S4
$c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	2.10^{-3}	3.10^{-3}	4.10^{-3}	5.10^{-3}
$\sigma \text{ (mS.cm}^{-1}\text{)}$	0,31	0,48	0,66	0,78

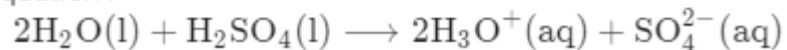
- 1) Tracer la courbe $\sigma = f(c)$ à partir des solutions-étalons.
- 2) Etablir l'équation du graphe obtenue.

On mesure ensuite la conductivité de la solution S' . On mesure $\sigma = 0,55 \text{ mS.cm}^{-1}$

- 3) Quelle est la concentration en ions fluorures de la solution S' ?
- 4) En déduire la concentration en ions fluorures de la solution S .

Exercice 3

Une solution d'acide sulfurique de concentration $8,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en acide apporté doit être diluée 5 fois afin d'effectuer une expérience. Il est nécessaire de préparer 200,0 mL d'acide dilué. L'acide sulfurique réagit totalement avec l'eau selon l'équation :

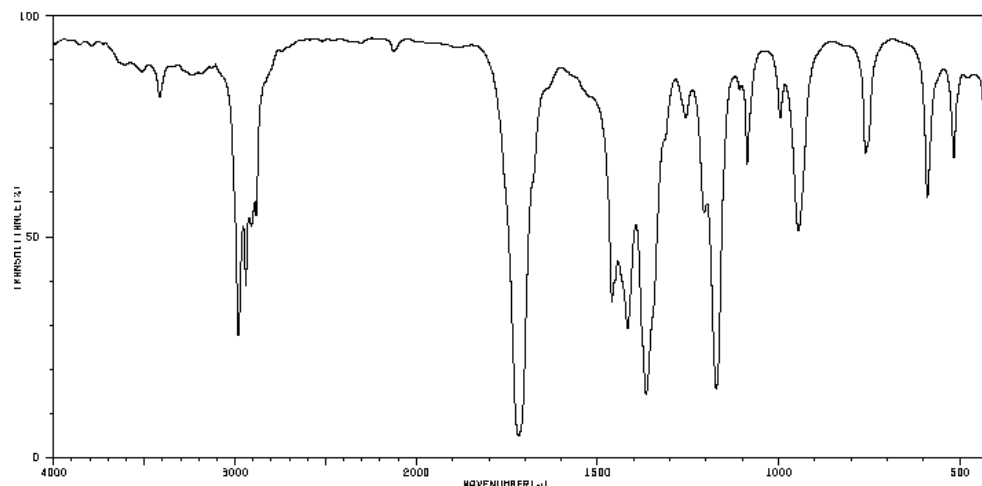
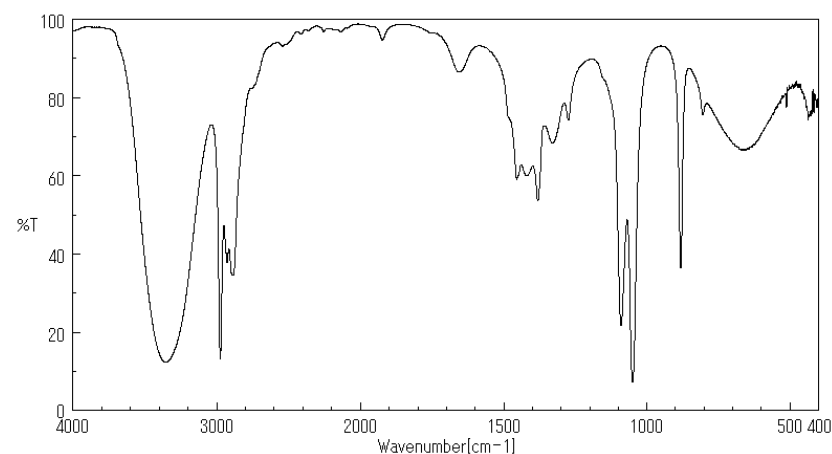


1. Déterminer le pH de la solution mère.
2. Indiquer la verrerie nécessaire à la dilution.
3. Déterminer la concentration en ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$ de la solution diluée.
4. En déduire le pH de la solution diluée.

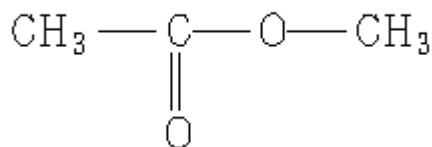
Exercice 4

Associer à chaque molécule son spectre IR.

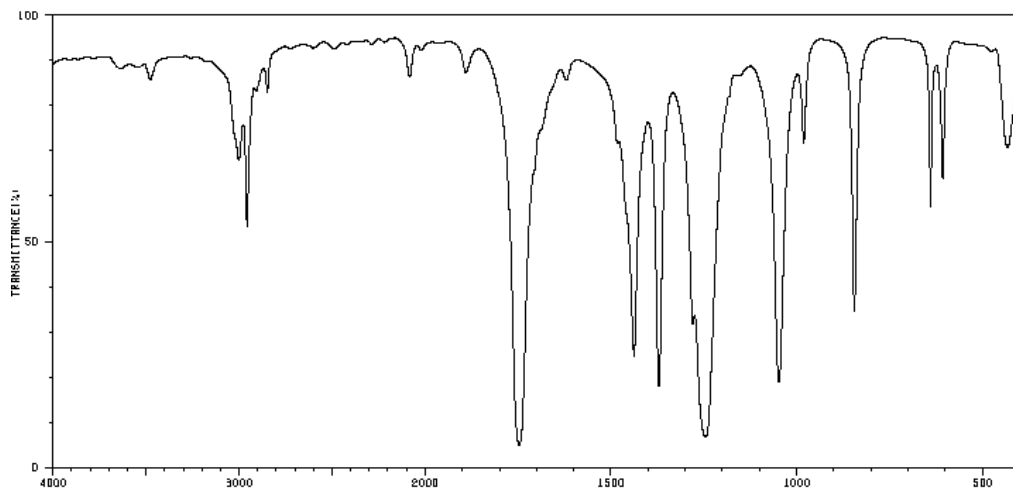
Molécule 1 :	
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	Molécule 2 : 



Exercice 5 :



Le spectre ci-dessous peut il correspondre à la molécule ci-contre ?

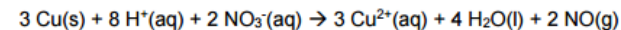


Exercice 6



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 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 mol.L⁻¹.

La pièce est alors assez vite oxydée et on obtient une solution notée S₁.

On transfère intégralement cette solution S₁ 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 S₂ 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 S₂ à 800 nm est mesurée, elle vaut 0,575.

1. Étalonnage.

1.1. 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 ?

1.2. 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 2 et en complétant l'**ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, 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.

2.1. Déterminer la masse de cuivre contenue dans la pièce de 5 centimes d'euro.

2.2. En déduire la teneur (ou « pourcentage massique ») en cuivre dans la pièce.

3. Incertitude.

10 groupes d'élèves ont déterminé expérimentalement la masse de cuivre présente dans 10 pièces de 5 centimes de même masse. Leurs résultats sont les suivants :

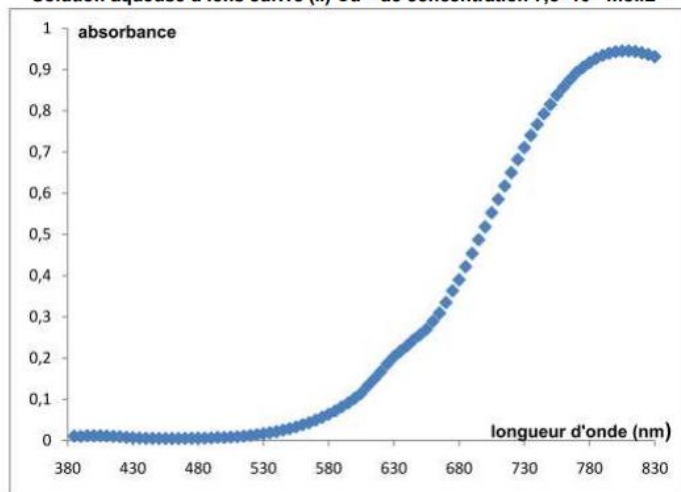
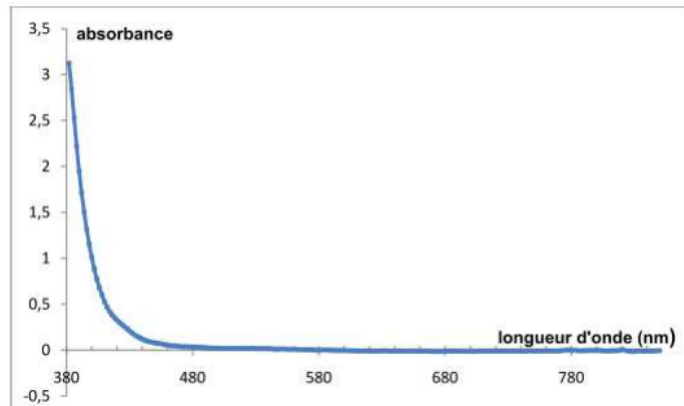
Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Masse de cuivre (mg)	260	270	265	263	264	265	262	261	269	267

3.1. Déterminer, grâce aux valeurs trouvées par les élèves, l'incertitude élargie (pour un niveau de confiance de 95 %) sur la mesure de la masse de cuivre dans une pièce.

3.2. En déduire l'intervalle dans lequel devrait se situer le résultat du mesurage de la masse de cuivre avec un niveau de confiance de 95 %.

Document 1 : 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

Document 2 : Courbe d'étalonnage.

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

Masse de l'échantillon de cuivre (mg)	0	25,1	50,6	103,8	206,2	300,6
Concentration (mol.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 3 : Incertitude sur un mesurage.

On rappelle les différentes formules intervenant dans la détermination de l'incertitude sur le résultat du mesurage d'un ensemble de n valeurs $\{x_1, x_2 \dots x_n\}$:

$$\text{Écart-type : } \sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\text{Incertitude-type sur la moyenne : } u(\bar{x}) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

$$\text{Incertitude élargie sur la moyenne : } U(\bar{x}) = k \cdot u(\bar{x}),$$

avec : $k = 1$ pour un niveau de confiance de 68% ;
 $k = 2$ pour un niveau de confiance de 95% ;
 $k = 3$ pour un niveau de confiance de 98% ;