

Correction du DST 1 - Analyse (sur 20 points) (1h00)

*Documents non autorisés - Calculatrice autorisée
Justifier les calculs
Séparer calcul littéral et numérique*

Exercice 1 : Dosage des sulfites dans le vin (14 points)

Pourquoi y-a-t'il des sulfites dans le vin ?

(...) ils jouent le rôle d'agent antioxydant et protègent le vin contre l'oxydation, le brunissement et permet de conserver ses arômes fruités. Dans son action contre l'oxydation, il se fixe à la molécule d'acétaldéhyde (présente dans une dose de 10 à 30 mg/L dans le vin comme produit de fermentation) afin de limiter le risque d'avoir des odeurs indésirables dans le vin.

D'après le site « pinotbleu.com »

Pour doser les ions sulfites présents dans le vin, on utilise une solution de diiode I_2 . On doit cependant étalonner la solution de diiode à l'aide d'une solution de thiosulfate, elle aussi étalonnée par de l'iodate de potassium.

Données : Couples redox :

Iodate / diiode :	IO_3^-/I_2	$E^\circ = 1,19 \text{ V}$
Ion tétrathionate / ion thiosulfate :	$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$	$E^\circ = 0,08 \text{ V}$
Diiode / ion iodure :	I_2/I^-	$E^\circ = 0,62 \text{ V}$
Ions sulfate / ions sulfites :	SO_4^{2-}/SO_3^{2-}	$E^\circ = - 0,93 \text{ V}$

1/ On va s'intéresser dans un premier temps, à l'étalonnage du thiosulfate par les ions iodate de potassium.

- a - Soit le couple rédox IO_3^-/I_2 . Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément iode I dans l'oxydant et le réducteur, en exposant votre méthode.
(1 point)

Nombre d'oxydation de l'iode dans l'ion iodate :

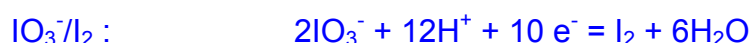
$$no(I) + 3no(O) = -1 \Rightarrow no(I) = -1 + VI = +V$$

Nombre d'oxydation de l'iode dans le diiode : la molécule de I_2 ne porte pas de charge, donc $no(I) = 0$.

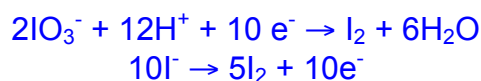
- b - Écrire l'équation de dosage rédox des ions thiosulfate par les ions iodate. Vous indiquerez clairement la façon de procéder (écrire les demi-équations électroniques correspondantes). (6 points)

On rappelle que I_2 étant un intermédiaire réactionnel, il se forme, dans un premier temps I_2 par réaction des ions iodate avec les ions iodure, puis I_2 réagit avec les ions thiosulfate pour former les ions tétrathionate.

Formation du diiode :



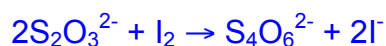
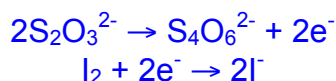
D'où l'équation de formation du diiode :



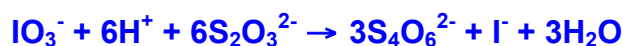
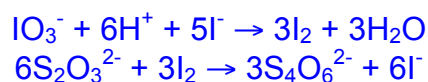
Réaction du diiode avec les ions thiosulfate :



D'où l'équation de formation du diiode :



D'où l'équation bilan qui correspond à l'équation de dosage :



2/ On va s'intéresser dans un second temps, à l'étalonnage de la solution S_1 de diiode par la solution de thiosulfate de sodium.

- a - Écrire l'équation de dosage rédox du diiode par les ions thiosulfate. Vous indiquerez clairement la façon de procéder. (1 point)



- b - On répète deux fois le dosage et on obtient les résultats suivants :
 $V = 10,7$ mL et $V' = 10,6$ mL. Déterminer les concentrations correspondantes C_1 et C_1' , vérifier la compatibilité métrologique des deux résultats puis conclure (cf annexe). (2 points)
 On donne la concentration en thiosulfate obtenu précédemment :
 $C = 3,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ ; le volume de diiode dosée : $V(I_2) = 50$ mL et l'écart-type de répétabilité : $s_r = 4,6 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

$$n(I_2) = n(2S_2O_3^{2-})/2 \Rightarrow C \cdot V = C_1 \cdot V(I_2)/2$$

$$C_1 = \frac{2C \cdot V}{V(I_2)} = \frac{2 \times 3,0 \cdot 10^{-2} \times 10,7}{50} = 3,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_1' = \frac{2C \cdot V'}{V(I_2)} = \frac{2 \times 3,0 \cdot 10^{-2} \times 10,6}{50} = 3,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Vérification de la compatibilité métrologique :

$$C_1 - C_1' = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} < 2,8s_r = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

La répétabilité étant vérifiée, on peut donc utiliser la valeur moyenne des deux concentrations :

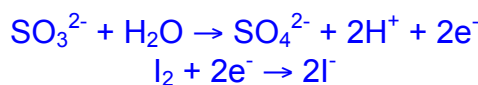
$$C(I_2) = 3,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

3/ On va s'intéresser dans un troisième temps, au dosage des sulfites présents dans le vin par le diiode.

- a - Écrire l'équation de dosage rédox des sulfites par le diiode.
 Vous indiquerez clairement la façon de procéder. (1 point)



D'où l'équation de dosage des sulfites par le diiode :



- b - On répète deux fois le dosage et on obtient les résultats suivants :
 $V_1 = 9,7$ mL et $V_1' = 10,0$ mL. Déterminer les concentrations correspondantes C_2 et C_2' , vérifier la compatibilité métrologique des deux résultats puis conclure.
 On donne la concentration en diiode obtenu précédemment :
 $C(I_2) = 3,20 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ; le volume de sulfite dosée dans le vin : $V_{\text{vin}} = 50$ mL et l'écart-type de répétabilité : $s_r = 8,4 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹. (2 points)

$$n(I_2) = n(SO_3^{2-}) \Rightarrow C(I_2) \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{\text{vin}}$$

$$C_2 = \frac{C(I_2) \cdot V_1}{V_{\text{vin}}} = \frac{3,20 \cdot 10^{-3} \times 9,7}{50} = 6,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_2' = \frac{C(I_2) \cdot V_1'}{V_{\text{vin}}} = \frac{3,20 \cdot 10^{-3} \times 10,0}{50} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Vérification de la compatibilité métrologique :

$$C_1 - C_1' = 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} < 2,8s_r = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

La répétabilité étant vérifiée, on peut donc utiliser la valeur moyenne des deux concentrations :

$$C_{\text{sulfite}} = 6,30 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

- c - À l'aide des données, montrer que la réaction de dosage est bien totale.
(1 point)

On constate que $\Delta E = 0,62 + 0,93 = 1,55 \text{ V} > 0,25 \text{ V}$: donc la réaction est bien totale !

Exercice 2 : Spectrophotométrie UV-Visible (6 points)

1/ Rappeler la définition et l'expression de la transmittance T en fonction des puissances lumineuses incidente P_0 et transmise P. (1 point)

La transmittance T est définie comme la fraction du rayonnement incident qui est transmise par le milieu :

$$T = \frac{P}{P_0}$$

2/ Rappeler la définition et l'expression de l'absorbance A en fonction des puissances lumineuses incidente P_0 et transmise P. (1 point)

L'absorbance est définie par :

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P}$$

L'adénine ($M = 135 \text{ g.mol}^{-1}$) possède un coefficient d'absorption molaire dont la valeur vaut : $\epsilon = 1,32 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 265 nm.

3/ A quel domaine du spectre électromagnétique correspond cette longueur d'onde ?
(1 point)

265 nm correspond au rayonnement UV.

4/ Calculer l'absorbance A_1 d'une solution contenant 5,5 mg d'adénine par litre placée dans une cuve dont le trajet optique est 1 cm. (Indiquer explicitement la loi utilisée). (1 point)

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A_1 = \varepsilon \cdot b_1 \cdot C = 1,32 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times 1 \text{ cm} \times 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} / 135 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,538$$

5/ Calculer l'absorbance A_2 de la même solution avec une cuve dont le trajet optique est de 0,5 cm. (1 point)

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A_2 = \varepsilon \cdot b_2 \cdot C = 0,5 \cdot A_1 = 0,269$$

6/ Calculer la concentration massique C' d'une solution d'adénine présentant, dans une cuve de 1 cm de trajet optique, une absorbance de 0,650. (1 point)

$$C' = \frac{A}{\varepsilon \cdot b} = \frac{0,650 \times 135 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,32 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times 1 \text{ cm}} = 6,65 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

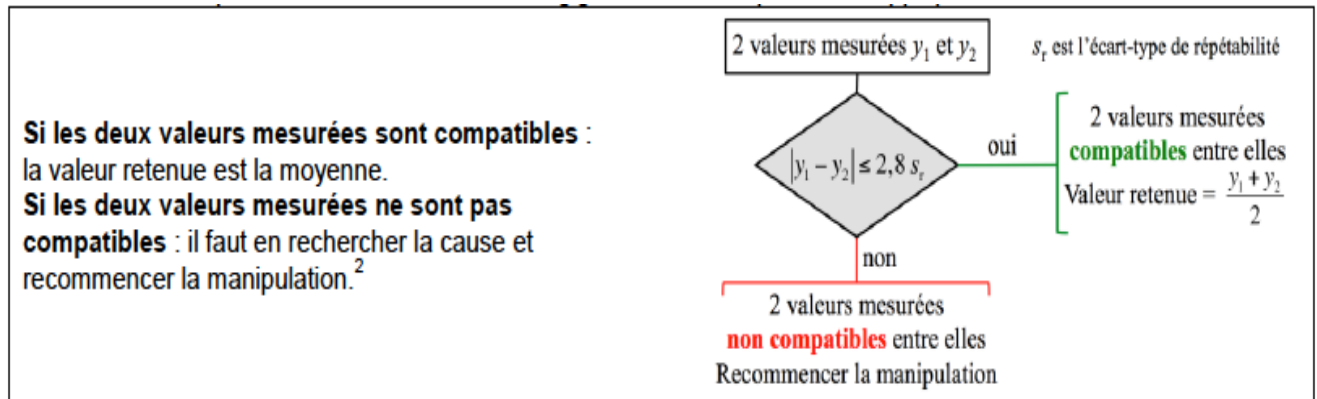
FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE

Vérification de la compatibilité métrologique dans le cas de deux essais effectués en répétabilité

Soient deux valeurs mesurées (y_1 et y_2) pour un même échantillon et l'écart-type de répétabilité (s_r) de la procédure de mesure correspondant à cet échantillon.

Le logigramme de compatibilité à appliquer est le suivant :



²Si pour des raisons matérielles, il n'est pas possible de recommencer les manipulations, l'opérateur poursuivra l'exploitation d'une de ses valeurs mesurées afin d'exprimer un résultat de mesure de façon complète, mais en signalant clairement que ce résultat n'est pas « accepté » au sens métrologique.