




3 F.6		Titration des ions MnO_4^- contenus dans une solution de Dakin®, (spectrophotométrie)	
CAPES : 2-8-26-27		Durée : Préparation 30 min Manipulation 10 min	Bibliographie : [5] [60]
Prérequis Savoir : - utiliser un spectrophotomètre ; - faire une dilution.		Objectifs Doser un produit utilisé dans la vie courante.	Thème d'enseignement - Dosages - Manganimétrie - Contrôle qualité
Matériel		Réactifs	
3 A + : Fiole jaugée ¹ de 10 mL, erlen gradué de 250 mL, avec bouchon ou film étirable (KMnO_4) bécher de 50 mL (N° dilution) Spectrophotomètre + cuve		Dakin® Solution de permanganate de potassium à $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0,521 g/L), 	
Principe La solution de Dakin® contient $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ soit $6,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions permanganate : cette concentration est trop faible pour que l'on puisse envisager un titrage volumétrique. On effectue donc le titrage par spectrophotométrie.			
Mode opératoire <i>a) Préparation d'une solution à $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de permanganate de potassium</i>  Préparer une solution mère à $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de permanganate de potassium et la doser à l'aide d'une solution de sel de MOHR (voir fiche 3 B.2, p. 121). <i>b) Préparation de la gamme de solutions de concentration connue</i>  Préparer, par dilution de la solution mère, diverses solutions de KMnO_4 de concentrations encadrant la concentration supposée de la solution de Dakin® (voir compléments pratiques). <i>c) Enregistrement du spectre d'absorption</i> ² Mesurer l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, (400 - 650 nm) en n'oubliant pas de régler l'absorbance à 0% à chaque changement de longueur d'onde ; utiliser pour cela une cuve contenant de l'eau distillée. Il est possible d'enregistrer le spectre en pilotant le spectrophotomètre relié au port série d'un ordinateur à l'aide du logiciel « Synchronie ® » (voir compléments pratiques p. 297). <i>d) Détermination de l'absorbance des différentes solutions</i> Déterminer la valeur de la longueur d'onde λ_{max} correspondant à un pic d'absorption et effectuer les mesures d'absorbance des différentes solutions préparées pour cette valeur de λ_{max} . Tracer la courbe $A = f(C)$. Mesurer l'absorbance de la liqueur de Dakin et en déduire sa concentration en KMnO_4 .			

¹ On pourrait en prévoir autant que de solutions à préparer mais... il ne faudrait pas oublier d'homogénéiser en transvasant.

² L'enregistrement du spectre d'absorption est un peu long. On peut l'effectuer pendant la préparation des solutions diluées. Si le temps de préparation ne permet pas de tracer le spectre complet, effectuer les mesures à 520 nm.



Compléments théoriques

Les titrages par spectrophotométrie reposent sur la loi de BEER-LAMBERT (voir 2 A.11, p. 88).

La méthode utilisée ici est une méthode par comparaison. Elle consiste à tracer une courbe étalon en portant l'absorbance de solutions de différentes concentrations en composé étudié.

Il faut bien sûr se placer à la longueur d'onde à laquelle le composé absorbe le maximum de flux. Le tracé de cette courbe permet de déterminer la limite au-delà de laquelle la loi de BEER-LAMBERT n'est plus vérifiée (figure 3 F.6a).

Il faut que la valeur de la concentration recherchée soit bien encadrée. Ne pas hésiter à ajouter (si cela est possible) une nouvelle valeur si l'on se trouve en limite de l'intervalle : C_x proche de C_1 ou de C_4 par exemple.

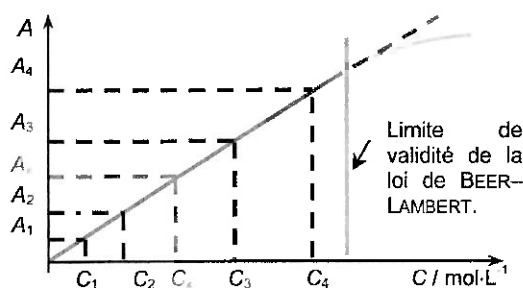


Fig. 3 F.6a : schéma de principe relatif à la méthode « par comparaison ».

Compléments pratiques

La réussite de ce genre de manipulation dépend du soin avec lequel les dilutions sont réalisées.

La concentration des solutions de permanganate pouvant évoluer, il est conseillé de doser la solution « mère » juste avant emploi (voir fiche 3 B.2, p. 121).

La concentration à déterminer est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Toutes les dilutions sont effectuées suivant le même processus de façon à minimiser les erreurs. La gamme de concentration choisie est réalisée avec une bonne précision en utilisant une burette¹ et une fiole jaugée.

Tab. 3 F.6a : dilutions de la solution « mère ».

$V_{\text{Sol. mère}} / \text{mL}$		8,0	6,0	4,0	2,0	1,0
$V_{\text{final}} / \text{mL}$		10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
$10^4 C / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	3,3	2,6	2,0	1,3	0,7	0,3

Il est difficile d'obtenir des valeurs fiables en deçà de $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Enregistrement du spectre $A = f(\lambda)$ pour la solution de KMnO_4

Le logiciel « Synchronie® » est à même de piloter le spectrophotomètre, ce que ne peut pas encore faire, à notre connaissance, le module « RS232 » du logiciel « Regressi® ». Il est donc possible ainsi d'enregistrer le spectre d'absorption de la solution de permanganate.

Lancer le programme « SyncroChim® » comme indiqué par la fiche 4.4 puis choisir le spectrophotomètre dans l'onglet « matériel », la « plage de mesure » (450 – 660 nm) dans le menu correspondant, (figure 4.3a), avec un intervalle de 5 ou 10 nm, selon le temps dont on dispose. A la demande affichée, « enregistrer la ligne de base ? » introduire successivement la cuve permettant de faire le « blanc » puis la même² cuve contenant la solution d'ions permanganate.

Rincer soigneusement la cuve sous peine de la voir brunir par dépôt de dioxyde de manganèse dû à la décomposition lente des solutions aqueuses d'ions permanganate.

¹ Il n'existe pas de pipettes jaugées de 3 ou 4 mL et « en chimie $1 \text{ mL} + 2 \text{ mL} \neq 3 \text{ mL}$ ». La précision obtenue en utilisant une burette est satisfaisante.

² Cf. 2 A.11 § f. Il existe des cuves en quartz, calibrées, vendues par paires mais elles sont très onéreuses.

Compléments culturels

L'invention de la « liqueur de Dakin » est attribuée à l'Américain d'origine anglaise Henry DRYSDALE DAKIN, né en 1880 et mort en 1952. En fait, pendant la 1^{re} Guerre Mondiale, DAKIN développa avec le chirurgien français Alexis CARREL la méthode, dite de CARREL-DAKIN, de traitement des brûlures. Avant le développement des antibiotiques, cette méthode sauva la vie de nombreux blessés de guerre. C'est pourquoi le « Dakin » est parfois appelé « solution (ou soluté) de CARREL-DAKIN ».

CARREL, chirurgien français né à Lyon émigra aux États Unis et reçu le prix Nobel de médecine en 1912. « Il fut un des pionniers de la transplantation d'organes ».

Le Dakin® est utilisé en particulier pour le traitement des gangrènes, (même en médecine vétérinaire).



Mesures

Titre de la solution « mère » : $C_0 = (3,2 \pm 0,1) 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Masse molaire du permanganate de potassium : $M_{\text{KMnO}_4} = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Spectre d'absorption¹ de KMnO_4 , figure 3 F.6a :

Tab. 3 F.6b : évolution de l'absorbance d'une solution de KMnO_4 en fonction de λ .

λ/nm	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550
A	0,069	0,117	0,170	0,251	0,329	0,446	0,503	0,590	0,540	0,563	0,403

λ/nm	560	570	580	590	600	610	620	630	640	650
A	0,334	0,223	0,100	0,066	0,057	0,044	0,038	0,035	0,032	0,029

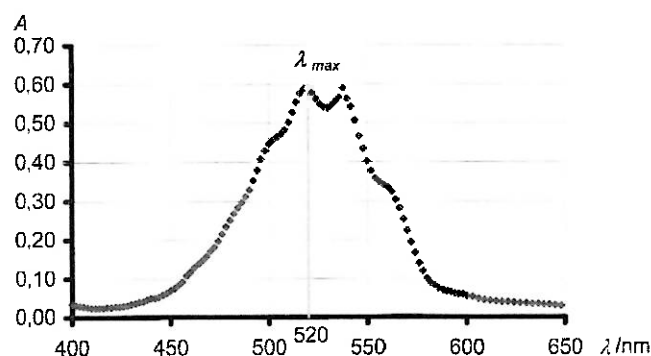


Fig. 3 F.6b : détermination de la longueur d'onde d'absorption maximum.

Courbe d'étalonnage

On effectue les mesures de valeurs d'absorbance des différentes solutions à 520 nm, et on trace la courbe $A = f(C)$, figure 3 F.6b.

Tab : 3 F.6c : absorbance de différentes solutions de permanganate de potassium en fonction de leur concentration.

$10^4 C / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,00	0,32	0,64	1,28	1,92	2,56	3,20
A	0,000	0,072	0,130	0,274	0,410	0,537	0,682

¹ Spectre enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre Genway® piloté par Synchronie® (voir [18], p.182).

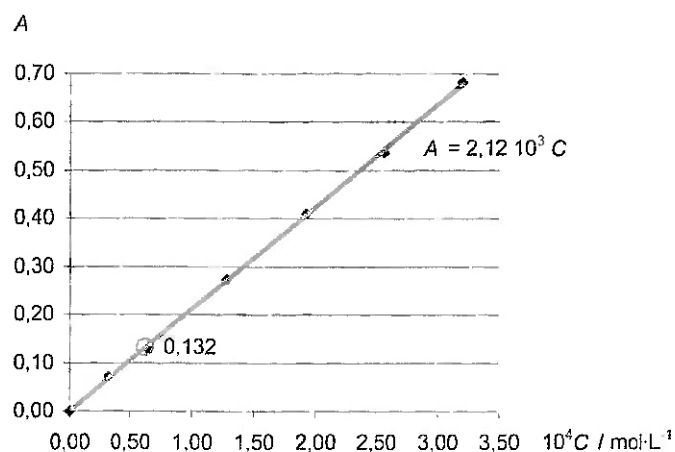


Fig. 3 F.6c : courbe d'étalonnage pour la détermination de la concentration en KMnO_4 dans la solution de Dakin®.

À cette même longueur d'onde, la solution de Dakin® présente une absorbance de 0,132. On utilise l'expression de A en fonction de la concentration obtenue par régression linéaire :

$$C_{\text{Dakin}} = A / 2,12 \cdot 10^3$$

$$C_{\text{Dakin}} = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ soit } 9,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ce résultat correspond bien à l'indication du fabricant, indication qui ne figure plus sur l'étiquette du flacon, mais qui nous a été aimablement communiquée par le laboratoire Cooper®. « La solution de Dakin® contient bien 1 mg de permanganate de potassium pour 100 mL de solution : ce n'est pas le produit actif donc l'indication de sa teneur n'est pas obligatoire, c'est pourquoi elle a disparu de l'étiquette ».