

# Dosage par étalonnage : spectrophotométrie et conductimétrie

## I Objectifs

- Revoir le protocole de dilution (niveau lycée).
- Revoir la technique de spectrophotométrie.
- Vérifier la loi de Beer-Lambert.
- Revoir le protocole expérimental de conductimétrie ;
- Vérifier la loi de Kohlrausch.

## II S'appropriier

### A Le dosage par étalonnage

Un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration molaire d'une espèce chimique en solution en comparant une grandeur physique (conductance, absorbance...) de la solution avec la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons (solution dont on connaît avec précision la composition). En supposant qu'il existe une relation entre la valeur de la grandeur physique et la concentration, on peut alors déterminer la concentration en une espèce chimique donnée dans la solution inconnue en comparant la valeur de la grandeur physique pour cette solution avec la valeur de la grandeur physique pour la solution étalon.

### B Le principe de la spectrophotométrie

Certaines espèces chimiques sont capables d'absorber la lumière UV ou visible. Ainsi, est-il possible de relier l'intensité lumineuse transmise à une longueur d'onde donnée à la concentration d'une espèce en solution par la **loi de Beer-Lambert** :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \ell c_i$$

Avec :

- $A$  est l'absorbance (adimensionnée). C'est une grandeur **additive**
- $I_0$  l'intensité lumineuse incidente (en  $\text{W m}^{-2}$ )
- $I$  l'intensité lumineuse en sortie de cuve (en  $\text{W m}^{-2}$ )
- $\epsilon_i$  le coefficient d'extinction molaire de l'espèce  $X_i$  à la longueur d'onde  $\lambda$  (dépend de l'espèce chimique étudiée mais aussi marginalement du solvant et de la température)
- $\ell$  la largeur de la cuve traversée par le faisceau (en m)
- $c$  la concentration en l'espèce absorbante  $X_i$  (en  $\text{mol L}^{-1}$ )

Ici, on se limite à une unique espèce absorbante, tel que la relation de Beer-Lambert devient

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \ell c$$

La valeur de  $\epsilon \ell$  est bien souvent inconnue. Pour obtenir  $c_0$  connaissant  $A_0$  de notre solution inconnue, il est donc nécessaire de déterminer préalablement l'expression de la fonction  $A = f(c)$ . Cette courbe est appelée **courbe d'étalonnage**. Elle est obtenue avec l'ensemble des points de coordonnées  $(A_i, c_i)$  obtenus à partir d'un ensemble de solutions étalons  $S_i$  de concentrations connues.

## C Le principe de la conductimétrie

Cette méthode repose sur l'existence d'ions en solution et sur leur capacité à faciliter le passage d'un courant. La nature des ions et leurs concentrations modifient la conductance  $G$  du système (grandeur qui est l'inverse de la résistance  $R$ ) exprimée en S (Siemens). Plus le milieu est propice au passage du courant, plus la conductance est élevée. Celle-ci est reliée à trois paramètres principaux :

- 1) la conductivité  $\sigma$  du système
- 2) la longueur  $\ell$
- 3) la section  $S$  de la cellule

La conductance s'exprime alors selon

$$G = \frac{\sigma S}{\ell}$$

Ainsi, on ne parle pas de conductance ~~de la solution~~, puisque la conductance dépend de la cellule de mesure et de sa géométrie. L'unité de conductivité est le  $\text{S m}^{-1}$ ; le quotient  $K = \ell/S$  est appelé constante de cellule. Ainsi, on a  $G = \sigma/K$ . La mesure de la conductance s'effectue avec un conductimètre, qui est en fait un ohmmètre.

La conductivité  $\sigma$  de la solution peut alors s'exprimer par la **loi de Kohlrausch**, exprimée sous une forme avec la charge de l'ion :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i |z_i| [\text{X}_i]$$

Avec :

- $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique de l'ion  $\text{X}_i$  (en  $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ ) donnée dans les tables
- $z_i$  la charge de l'ion  $\text{X}_i$
- $[\text{X}]_i$  la concentration de l'ion  $\text{X}_i$

**La conductivité  $\sigma$  de la solution prend en compte tous les ions présents dans la solution. Il faut donc faire l'inventaire des ions en solution avec soin.**

En supposant que l'on ne fait varier que d'une unique espèce ionique (et donc conductrice) dans la solution, on pourra noter  $c = [\text{X}_i]$  la concentration de cette espèce. La **courbe d'étalonnage** est alors la représentation graphique de  $\sigma = f(c)$  obtenue avec l'ensemble des points de coordonnées  $(c_i; \sigma_i)$  où  $\sigma_i$  sont les conductivités des différentes solutions étalons  $S_i$  de concentration  $c_i$ . Connaissant la conductivité  $\sigma_0$  de la solution  $S_0$  inconnue, on en déduit grâce à la courbe d'étalonnage la concentration molaire  $c_0$  de la solution  $S_0$ .

## D Le principe de la dilution

On peut diminuer la concentration  $c$  d'une solution de volume  $V$  en ajoutant du solvant jusqu'à un volume  $V'$ . La concentration  $c'$  obtenue est alors

$$cV = c'V' \iff \frac{c}{c'} = \frac{V'}{V}$$

En effet, la quantité de matière de soluté ne change pas avec l'ajout de solvant, autrement dit  $n$  est constant. On a donc

$$c = \frac{n}{V} \quad \text{et} \quad c' = \frac{n}{V'}$$

d'où le résultat.

### III Analyser

#### A Préliminaire sur la solution de permanganate de potassium

Le permanganate de potassium solide  $\text{KMnO}_{4(s)}$ , est un antiseptique utilisé pour désinfecter des plaies, les fruits ou légumes, traiter les eaux... Il se vend en pharmacie sous forme de sachet : la notice indique que le sachet contient 0,25 g de  $\text{KMnO}_{4(s)}$  à dissoudre dans 2,5 L d'eau. C'est ainsi qu'une solution aqueuse  $S_0$  de permanganate de potassium  $\text{K}^+_{(aq)} + \text{MnO}_4^-_{(aq)}$  a été obtenue. Il s'agit ici de vérifier, par deux méthodes différentes, l'indication de masse portée sur le sachet.

Donnée : Masse molaire du permanganate de potassium :  $M = 158,0 \text{ g mol}^{-1}$ .

Questions

Pourquoi peut-on suivre le dosage du permanganate par spectrophotométrie ? Sur l'étiquette du permanganate de potassium, on peut voir ces pictogrammes : que signifient-ils ? quelles précautions faut-il prendre ?



#### B Préparation des solutions aqueuses étalon

On dispose d'une solution-mère aqueuse  $S_1$  de permanganate de potassium de concentration molaire  $c_1 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . On veut préparer, à partir de cette solution  $S_1$ , par dilution, quatre solutions-filles  $S_2$  à  $S_5$  de volume  $V = 50,0 \text{ mL}$  et de concentrations molaires  $c_2$  à  $c_5$ .

Questions

Compléter le tableau ci-dessous :

Solution aqueuse $S_i$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$
Concentration molaire $c_i$ en $\text{mol L}^{-1}$	$c_2 = 2,00 \times 10^{-4}$	$c_3 = 4,00 \times 10^{-4}$	$c_4 = 6,00 \times 10^{-4}$	$c_5 = 8,00 \times 10^{-4}$
Volume de solution $S_1$ à prélever en mL				

Décrire le protocole expérimental de la préparation de la solution aqueuse  $S_2$  sans oublier d'expliciter le calcul du volume prélevé de solution aqueuse  $S_1$  nécessaire à cette préparation.

### IV Réaliser et valider

#### IMPORTANT

Le port de la blouse fermée et des lunettes est obligatoire durant l'ensemble du TP. Les cheveux longs doivent être attachés.

## A Préparation de la solution fille $S_2$

En suivant le protocole que vous avez établi dans la partie Analyser, préparer la solution fille  $S_2$ .

## B Dosage par spectrophotométrie

### IV.B.1 Choix de la longueur d'onde de travail

Nous allons dans un premier temps établir le spectre d'absorption du permanganate de potassium.

#### Calibration du spectrophotomètre

- 1) Calibrer ; Appuyer sur  puis \*cuve vide : valid. et \* imprime : escape.
- 2) Quand le calibrage est terminé : le spectro affiche : « absorbance », etc
- 3) Arrêter l'appareil : .

Puis, redémarrer le spectro (sous contrôle du PC cette fois)

- 1) Ouvrir Regressi
- 2) Dans Fichier / nouveau choisir S250
- 3) Choisir dans le menu du spectro le protocole de communication : **S 250 I/PC**.
- 4) Cliquer sur le bouton correspondant au spectro éteint. Le spectro se rallume alors (il faut quelques secondes!).

Pour tracer des spectres : utiliser spectre paramétrable [335–900] nm

- Choisir des longueurs d'ondes variant de 400 à 700 nm avec un pas de 6 nm.
- Effectuer le zéro avec une cuve remplie d'eau distillée (dans le bon sens, face transparente dans le passage du faisceau lumineux et en évitant de poser ses doigts sur les faces par lesquelles le faisceau passe), en cliquant sur BLANC. Le spectro trace une ligne (bleue) de zéro pour toutes les longueurs d'ondes.

Puis réaliser le spectre du permanganate de potassium en remplissant la cuve au 3/4 de sa hauteur avec la solution  $S_3$ , puis en cliquant sur SPECTRE.

Pour exploiter le graphe :

- Basculer dans Regressi : clic sur  (menu Sauver du logiciel du spectro) et remplir ou non les renseignements demandés.
- Grâce au réticule, pointer la longueur d'onde de la valeur maximale. Imprimer la courbe après avoir retiré le zéro en  $x$  et relié les points grâce à un lissage d'ordre 3 (dans le menu Coordonnées).
- À quelle longueur d'onde doit-on travailler ensuite pour avoir un maximum de précision sur la mesure de l'absorbance ?

Pour augmenter la précision de l'appareil et limiter l'incertitude sur les mesures, on se place à la longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption molaire de la substance est maximum.

Aide

### IV.B.2 Tracé de la courbe d'étalonnage



ATTENTION : Il faut utiliser la même cuve pour **toutes** vos mesures au spectrophotomètre. Il faut alors la rincer à chaque fois.

- 1) Déconnecter le spectrophotomètre de l'ordinateur en l'éteignant, puis le rallumer manuellement.
- 2) Le spectro va de nouveau se calibrer.
- 3) Choisir la longueur d'onde de travail :  $\lambda = \dots\dots\dots \text{nm}$ .
- 4) Pour une solution d'eau distillée (ou « blanc »), fixer  $A = 0$ .
- 5) Mesurer l'absorbance de chacune des solutions réalisées et compléter le tableau suivant :

$c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$A$					

- 6) Sur votre session, dans Régressi ou Latispro au choix, tracer la courbe  $A = f(c)$ . La modéliser par une fonction linéaire. Cette droite est aussi appelée « échelle de teinte ». L'imprimer.
- 7) Vos mesures peuvent-elles être décrites par la loi de **Beer-Lambert** ? Justifier votre réponse **précisément**.

#### IV.B.3 Exploitation de la courbe

Nous allons maintenant utiliser la courbe de calibration préalablement établie afin de déterminer la concentration molaire en permanganate de potassium de la solution  $S_0$  inconnue.

- 1) Déterminer la concentration molaire  $c_0$  de la solution  $S_0$  en expliquant votre démarche.
- 2) En déduire la masse de permanganate de potassium contenue dans un sachet commercial.
- 3) Déterminer l'écart relatif entre la valeur obtenue et la valeur du fabricant. Conclure.

### C Dosage par conductimétrie

#### IV.C.1 Tracé de la courbe d'étalonnage

La cellule conductimétrique est constituée de deux lames planes, parallèles, en platine. Le conductimètre mesure la résistance  $R$  ou la conductance  $G$  de la colonne de solution qui est directement proportionnelle à la conductivité  $\sigma$  (notre grandeur d'intérêt).

- 1) Proposer (par analogie avec le protocole d'étalonnage suivi en spectrophotométrie) un protocole permettant de vérifier la loi de **Kohlrausch** dans le cas d'une solution aqueuse préparée avec un unique soluté ionique.
- 2) Le mettre en œuvre (attention à mesurer la conductivité des différentes solutions de la plus diluée à la plus concentrée pour ne pas polluer les solutions avec votre électrode).
- 3) La cellule du conductimètre est conservée dans un grand b cher contenant de l'eau distillée.
- 4) Présenter vos conclusions dans un tableau de valeurs.

#### IV.C.2 Exploitation de la courbe d'étalonnage

- 1) Proposer un protocole permettant de déterminer la concentration molaire de la solution  $S_0$ . Vous explicitez clairement votre démarche.
- 2) Le mettre en œuvre et imprimer si nécessaire.
- 3) En déduire la masse de permanganate de potassium contenue dans un sachet.
- 4) Déterminer l'écart relatif sur la mesure.

## V Conclure

Laquelle des deux méthodes vous semble-t-elle la plus précise pour ce dosage ?

## VI Complément : fiche sécurité

### A Comburant

Substances facilitant les combustions. Les substances comburantes peuvent embraser des produits combustibles et/ou amplifier un feu existant, rendant ainsi son extinction difficile.

**PRÉCAUTIONS** Une substance comburante n'est pas forcément dangereuse en soit. Elle n'est pas inflammable, mais c'est elle qui permet à un composé inflammable de brûler. De ce fait, une substance comburante ne doit jamais être conservée à proximité de substances combustibles.



### B Nocif (Nn) ou irritant (Xi)

Substance pouvant donner lieu à des risques d'atteinte à la santé moins importants que les substances toxiques et pouvant provoquer une somnolence, des allergies, des vertiges ou encore pouvant irriter la peau, les yeux et les voies respiratoires.

#### PRÉCAUTIONS

Un tel produit ne doit pas être inhalé ou ingéré. Il ne doit pas entrer en contact avec la peau ou les yeux. Il est impératif d'éviter tout contact avec le corps humain. Le non respect de ces consignes peut entraîner la possibilité de dommages irréversibles par exposition unique, répétée ou prolongée. Consulter immédiatement un médecin en cas de malaise.



#### ÉQUIPEMENTS OBLIGATOIRES

- Lunettes de protection (même au dessus de lunettes de vue)
- Gants en latex (selon danger)
- Blouse en coton
- Hotte aspirante (selon danger)

### C Polluant

Substance dangereuse pour l'environnement.

**PRÉCAUTIONS** Une telle substance ne doit pas être rejetée dans les eaux usées (lavabo, wc...). Elle doit être récupérée après utilisation. Contacter une entreprise chargée de l'élimination des déchets polluants.



[pages=]dissolution<sub>dilution</sub>