Travaux pratiques – TP 9

Dosage par étalonnage : spectrophotométrie et conductimétrie

Capacités exigibles

- ▢ Effectuer des tests qualitatifs
- ▢ Réaliser des dosages par étalonnage.
- ▢ Proposer ou mettre en œuvre, à partir d'informations fournies, des tests qualitatifs préalables à l'élaboration d'un protocole.
- ▢ Déterminer une concentration en exploitant la mesure de grandeurs physiques caractéristiques de l'espèce ou en construisant et en utilisant une courbe d'étalonnage.
- ▢ Déterminer une concentration ou une quantité de matière par spectrophotométrie UV-Visible.

I Objectifs

◇ Revoir le protocole de dilution (niveau lycée).

◇ Revoir la technique de spectrophotométrie.

◇ Utiliser la loi de Beer-Lambert.

◇ Revoir le protocole expérimental de conductimétrie ;

◇ Utiliser la loi de Kohlrausch.

II S'approprier

II/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 connait 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.

II/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** :

Propriété TP9.1 : 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 $\mathrm{W{\cdot}m^{-2}}$)
- ◇ I l'intensité lumineuse en sortie de cuve (en $\mathrm{W{\cdot}m^{-2}}$)
- ◇ ϵ_i le coefficient d'extinction molaire de l'espèce X_i à la longueur d'onde λ (dépend de l'espèce chimique étudiée mais aussi marginalement du solvant et de la température)
- ◇ ℓ la largeur de la cuve traversée par le faisceau (en m)
- ◇ c la concentration en l'espèce absorbante X_i (en $\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$)

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.

II/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 σ du système
2) la longueur ℓ
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 $\mathrm{S{\cdot}m^{-1}}$; 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 σ de la solution peut alors s'exprimer par la **loi de Kohlrausch**, exprimée sous une forme avec la charge de l'ion :

Propriété TP9.2 : Loi de Kohlrausch

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

Avec :

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

Attention TP9.1 : Attention

La conductivité σ 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 $c = [\mathrm{X}_i]$ 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 σ_i sont les conductivités des différentes solutions étalons S_i de concentration c_i. Connaissant la conductivité σ_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.

II/D Le principe de la dilution

Propriété TP9.3 : 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

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

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

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

d'où le résultat.

III Analyser

III/A Préliminaire sur la solution de permanganate de potassium

Le permanganate de potassium solide $\mathrm{KMNO_{4(s)}}$, 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 $\mathrm{KMNO_{4(s)}}$ à dissoudre dans 2,5 L d'eau. C'est ainsi qu'une solution aqueuse S_0 de permanganate de potassium $\mathrm{K^+_{(aq)}} + \mathrm{MNO_4{}^-{}_{(aq)}}$ a été obtenue. Il s'agit ici de vérifier, par deux méthodes différentes, l'indication de masse portée sur le sachet.

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

(1) Pourquoi peut-on suivre le dosage du permanganate par spectrophotométrie ?

(2) Sur l'étiquette du permanganate de potassium, on peut voir ces pictogrammes : que signifient-ils ? quelles précautions faut-il prendre ? Vous pourrez consulter http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%204406

III/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.

(3) Compléter le tableau ci-dessous :

S_i	S_2	S_3	S_4	S_5
c_i (mol·L^{-1})	$c_2 = 2{,}00 \times 10^{-4}$	$c_3 = 4{,}00 \times 10^{-4}$	$c_4 = 6{,}00 \times 10^{-4}$	$c_5 = 8{,}00 \times 10^{-4}$
V_i(mL)				

(4) 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

Attention TP9.2 : Protection en TP

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

IV/A Préparation de la solution fille S_2

Expérience TP9.1 :

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

IV/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.

Expérience TP9.2 : Spectre d'absorption

◇ **Calibration du spectrophotomètre** :

1) Calibrer ; Appuyer sur 0/1 puis `cuve vide ?` : `VAL`. et `imprimer ?` : `ESC`.
2) Quand le calibrage est terminé : le spectro affiche : `absorbance`, etc
3) Arrêter l'appareil : 0/1.

◇ **Redémarrer le spectrophotomètre sous contrôle de l'ordinateur** :

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 !).

◇ **Tracé des spectres** : `spectre paramétrable [335 ; 900] nm` :

1) Choisir des longueurs d'ondes variant de 400 à 700 nm avec un pas de 6 nm.
2) Effectuer le zéro avec une cuve remplie d'eau distillée en cliquant sur `BLANC`. Le spectro trace une ligne (bleue) de zéro pour toutes les longueurs d'ondes.
3) 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`.

Attention TP9.3 : Manipulation des cuves

◇ **Vous prendrez soin de placer les cuves dans le bon sens (face transparente dans le passage du faisceau lumineux), en évitant de poser vos doigts sur les faces par lesquelles le faisceau passe.**

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

Expérience TP9.3 : Exploitation du graphe

1) Basculer dans Regressi : clic sur `Sauver` et `Vers régressi` du logiciel du spectro, et remplir le nom de la grandeur (A).
2) Grâce au réticule, pointer la longueur d'onde de la valeur maximale.

1 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`, décocher « zéro inclus »).

2 À quelle longueur d'onde doit-on travailler ensuite pour avoir un maximum de précision sur la mesure de l'absorbance ?

IV/B) 2 Tracé de la courbe d'étalonnage

Expérience TP9.4 : Tracé de la courbe d'étalonnage

1) Déconnecter le spectrophotomètre de l'ordinateur en le débranchant salement (mais proprement), puis le rallumer manuellement. Suivez les instructions : il vous donnera alors les mesures.
2) Le spectrophotomètre va de nouveau se calibrer.
3) Choisir la longueur d'onde de travail : $\lambda = \ldots\ldots\ldots$nm.
4) Pour une solution d'eau distillée (ou « blanc »), fixer $A = 0$.

3 Mesurer l'absorbance de chacune des solutions réalisées et compléter le tableau suivant :

Solution	S_2	S_3	S_4	S_5	S_1	S_0
c(mmol·L^{-1})	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	
A						

4 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.

5 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.

6 Déterminer la concentration molaire c_0 de la solution S_0 en expliquant votre démarche.

7 En déduire la masse de permanganate de potassium contenue dans un sachet commercial, **ainsi que son incertitude**.

8 Déterminer l'écart normalisé entre la valeur obtenue et la valeur du fabricant. Conclure.

IV/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 σ (notre grandeur d'intérêt).

(5) Proposer (par analogie avec le protocole d'étalonnage suivi en spectrophotométrie) un protocole permettant d'utiliser la loi de Kohlrausch dans le cas d'une solution aqueuse préparée avec un unique soluté ionique.

Le mettre en œuvre.

Attention TP9.4 : Attention

◇ Vous ferez 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.

◇ La cellule du conductimètre doit être conservée dans un grand bécher contenant de l'eau distillée.

9 Présenter vos conclusions dans un tableau de valeurs.

IV/C) 2 Exploitation de la courbe d'étalonnage

(6) Proposer un protocole permettant de déterminer la concentration molaire de la solution S_0. Vous expliciterez clairement votre démarche.

Le mettre en œuvre et imprimer si nécessaire.

10 En déduire la masse de permanganate de potassium contenue dans un sachet, **ainsi que son incertitude**.

11 Déterminer l'écart normalisé sur la mesure et conclure.

V Conclure

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