

TP 17 : Dosage par étalonnage

Les points du programme :

- Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.
- Distinguer les instruments de verrerie In et Ex.
- 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.

Contexte

L'eau de Dakin® est une solution antiseptique utilisée pour le lavage des plaies et des muqueuses. Il s'agit d'une solution d'hypochlorite de sodium dans laquelle on a dissout du permanganate de potassium. Parmi toutes ces espèces chimiques, seuls les ions permanganate MnO_4^- sont colorés et donnent à la solution cette teinte violette, assimilable au magenta.



SOLUTE DE DAKIN STABILISE COOPER
COMPOSITION
Principes actifs
Hypochlorite de sodium 0,500 g de chlore actif pour 100 mL
Principes non actifs
Permanganate de Potassium 0,0010g pour 100 mL
Dihydrogénophosphate de sodium dihydraté Excipient
Eau purifiée Excipient
MODE D'EMPLOI
Posologie habituelle : en application cutanée sans dilution, soit en lavages, en bains locaux ou en irrigation, soit en compresses imbibées ou en pansements humides.
Les flacons doivent être conservés fermés dans des endroits frais et à l'abri de la lumière. Une fois ouvert, la stabilité du soluté est réduite à deux mois.

Donnée : Masse molaire du permanganate de potassium : $M(KMnO_4) = 158,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Objectifs

- Doser les ions permanganate de la solution de Dakin®, c'est-à-dire déterminer leur concentration dans la solution.
- Vérifier la cohérence avec l'étiquette du Dakin®.

Matériel :

- 1 spectrophotomètre + cuves
- 1 solution de permanganate de potassium à $(2,0 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- 2 béchers de 100 mL
- 1 fiole jaugée de 50 mL
- 1 pissette d'eau
- pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL, 20 mL et 25 mL avec leur propipette.
- 6 tubes à essai sur un support
- 1 pipette pasteur plastique
- votre ordinateur avec Anaconda (Spyder)

1. Réalisation et exploitation d'une échelle de teinte

Travail demandé :

Réaliser une échelle des teintes afin d'évaluer la concentration en ions permanganate de la solution de Dakin®.

Méthode : Préparer une solution par dilution

A partir d'une solution mère contenant l'espèce X à la concentration $c_{\text{mère}}(X)$, on souhaite préparer un volume V_{fille} d'une solution fille à la concentration $c_{\text{fille}}(X)$ (avec $c_{\text{fille}}(X) < c_{\text{mère}}(X)$).

Pour cela il faut :

- Verser de la solution mère dans un bécher.
- Prélever un volume de solution mère noté $V_{\text{prélevé}}$ à l'aide d'une pipette jaugée préalablement mise en milieu.
- Versé la solution mère ainsi prélevée dans une fiole jaugée de volume V_{fille} préalablement rincé à l'eau distillée.
- Compléter la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Boucher la fiole jaugée et homogénéiser la solution.

Détermination du volume de solution mère à prélever :

On part du constat que la quantité de soluté X prélevée dans la solution mère est identique à la quantité de soluté X dans la solution fille :

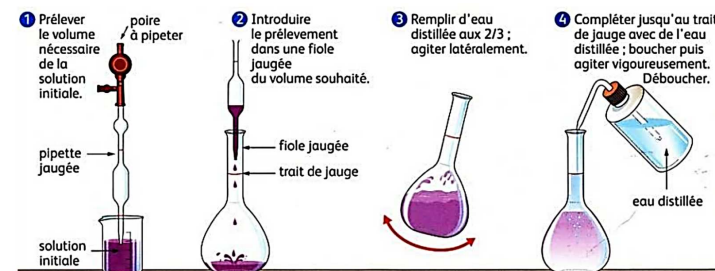
$$n_{\text{prélevé}}(X) = n_{\text{fille}}(X)$$

$$c_{\text{mère}}(X) \cdot V_{\text{prélevé}} = c_{\text{fille}}(X) \cdot V_{\text{fille}}$$

On a ainsi :

$$V_{\text{prélevé}} = \frac{c_{\text{fille}}(X)}{c_{\text{mère}}(X)} \cdot V_{\text{fille}} = \frac{V_{\text{fille}}}{F_d}$$

avec $F_d = c_{\text{mère}}(X)/c_{\text{fille}}(X)$ le **facteur de dilution**.



- Compléter le tableau ci-dessous afin de préparer 50 mL de chacune des solutions :

Solution	Sr1	Sr2	Sr3	Sr4	Solution mère
Concentration molaire (mol.L ⁻¹)	0,20.10 ⁻⁴	0,40.10 ⁻⁴	0,80.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁴
Volume de solution mère à prélever					

- Réaliser successivement 50 mL ces solutions et remplir la moitié d'un tube à essai avec chacune.
- Disposer les tubes à essai par ordre de concentration croissante : vous venez de réaliser une **échelle de teinte**.
- A l'aide de cette échelle de teinte, donner un encadrement de la concentration du Dakin.

Q1. L'encadrement obtenu est-il en accord avec les informations de l'étiquette ?

2. Dosage par spectrophotométrie

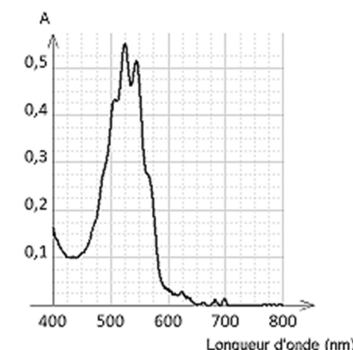
Loi : Loi de Beer-Lambert

Pour des concentrations suffisamment faibles, l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration c de l'espèce chimique colorée :

$$A = k \cdot c$$

Avec c en mol.L⁻¹ et k est un coefficient de proportionnalité qui dépend de la longueur d'onde, de la nature de la solution et de l'épaisseur de la solution traversée.

On donne ci-contre le spectre d'absorption pour une solution de permanganate de potassium.



Méthode : Utilisation du spectrophotomètre

- Indiquer la valeur de longueur d'onde utilisée et valider. On se placera au maximum d'absorption pour diminuer les incertitudes.
- Faire le blanc : insérer une cuve contenant le solvant seul (ici de l'eau) et appuyer sur le bouton « zéro ».
- Placer la cuve contenant la solution à mesurer dans l'appareil, fermé le capot et lire la valeur de l'absorbance.

2.1. Élaboration du protocole

- ☐ A l'aide du spectre d'absorption du permanganate de potassium, de la loi de Beer-Lambert et des solutions préparées précédemment, établir un protocole permettant de déterminer la concentration molaire de la solution de Dakin®.

Indication : pour tracer la courbe on utilisera le programme Python « courbe_etalonnage.py » disponible sur le cahier de prépa (Chimie/TP17).

2.2. Mise en œuvre

- ☐ Après vérification du protocole par le professeur, le mettre en œuvre et compléter le tableau :

Solution	S _{f1}	S _{f2}	S _{f3}	S _{f4}	S _{mère}	Dakin®
Concentration molaire c (mol.L ⁻¹)	0,20.10 ⁻⁴	0,40.10 ⁻⁴	0,80.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁴	?
Absorbance A						

Q2. Quel est le défaut de la fonction np.polyfit() utilisée dans le premier script ?

On peut contourner ce problème en utilisant la fonction curve_fit de la bibliothèque scipy.optimize : voir courbe_etalonnage_v2.py.

- ☐ En déduire la concentration molaire c_{Dakin} en permanganate dans la solution de Dakin®.

2.3. Incertitudes

L'incertitude-type $u(c_{Dakin})$ associée à la valeur de la concentration c_{Dakin} dépend de l'incertitude-type sur le coefficient k et de l'incertitude-type sur la valeur de l'absorbance A_{Dakin} mesurée selon la relation suivante :

$$\frac{u(c_{Dakin})}{c_{Dakin}} = \sqrt{\left(\frac{u(k)}{k}\right)^2 + \left(\frac{u(A_{Dakin})}{A_{Dakin}}\right)^2}$$

On estime que l'incertitude-type $u(A_{Dakin})$ vaut $u(A_{Dakin}) = 0,005$.

L'incertitude sur le coefficient k est plus difficile à estimer. La pente de la courbe d'étalonnage étant modifiée en fonction des écarts de concentration et d'absorbance mesurée par rapport aux valeurs idéalisées.

On se propose d'utiliser une approche de type Monte-Carlo (tirages aléatoires) : pour simuler ces variations, on utilise un script python qui simule des courbes d'étalonnage pour lesquelles les concentrations sont tirées aléatoirement autour de la valeur théorique selon une loi de probabilité qui dépend de l'incertitude type de cette grandeur.

Incertitude-type sur la concentration fille de chaque solution fille :

$$\frac{u(c_{fille})}{c_{fille}} = \sqrt{\left(\frac{u(c_{mère})}{c_{mère}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{fille})}{V_{fille}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{prélevé})}{V_{prélevé}}\right)^2}$$

Solution	S _{f1}	S _{f2}	S _{f3}	S _{f4}	S _{mère}
Concentration molaire c (mol.L ⁻¹)	0,20.10 ⁻⁴	0,40.10 ⁻⁴	0,80.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁴
Incertitude-type $u(c)$ (mol.L ⁻¹)					

- ☐ Compléter le tableau ci-dessus.
- ☐ Ouvrir le script « TP17_MC » et le compléter avec vos mesures et les valeurs des incertitudes-types.
- ☐ Exécuter ce script pour déterminer l'incertitude-type sur k .
- ☐ En déduire l'incertitude-type sur la concentration c_{Dakin} .
- Q3.** La valeur déterminée expérimentalement est-elle en accord avec la valeur indiquée sur l'étiquette ? Utiliser l'écart normalisé (Z-score) pour conclure.

Pour les plus rapides :

- ☐ Détermination de l'incertitude-type associée à la mesure de l'absorbance du Dakin par une évaluation statistique (type A) en réalisant 10 mesures successives de l'absorbance du Dakin (faire le blanc entre chaque mesure).