

Correction du TP

✂ 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. |
|---|--|

⊕ 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. |
|---|--|

I S'approprier

I/A Dosage par étalonnage

Voir fiche dosages.

I/B Le principe de la dilution

Rappel TP9.1 : 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

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

II Analyser

II/A Préliminaire sur la solution de permanganate de potassium

Le permanganate de potassium solide $\text{KMnO}_4(\text{s})$, 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 $\text{KMnO}_4(\text{s})$ à dissoudre dans 2,5 L d'eau. C'est ainsi qu'une solution aqueuse S_0 de permanganate de potassium $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ 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 : $M = 158,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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

Réponse

Le permanganate est la seule espèce colorée, permettant de déterminer sa concentration par analyse de l'absorption.

- 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>



Réponse

C'est un **comburant**, une espèce nocive ou irritante, et un polluant dangereux pour l'environnement.

Il faut donc l'écartier de substances combustibles, éviter tout contact avec le corps humain (grâce à des lunettes de protection, des gants, une blouse et une hotte), et ne pas la jeter dans n'importe quel évier.

II/B Préparation des solutions aqueuses étalon

On dispose d'une solution-mère aqueuse S_1 de permanganate de potassium de concentration molaire $c_1 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 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 Décrire le protocole expérimental de la préparation de la solution aqueuse S_2 sans oublier d'explicitier le calcul du volume prélevé de solution aqueuse S_1 nécessaire à cette préparation.

Réponse

On conserve la quantité de matière pendant la dilution, mais le volume change. Pour avoir V_1 et c_2 à partir de c_1 , on aura

$$c_1 V_1 = c_2 V \Leftrightarrow V_1 = \frac{c_2 V}{c_1} \Rightarrow \underline{V_1 = 10 \text{ mL}}$$

- 1) Verser le contenu du grand récipient de solution S_1 dans le bécher devant.
- 2) En verser une **petite quantité** dans un bécher personnel, labellé S_1 .
- 3) Revenir à la paillasse, et prélever 10 mL de cette solution avec une pipette jaugée.
- 4) Insérer les 10 mL dans la fiole jaugée de 50 mL.
- 5) Remplir d'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis mélanger.

- ④ Compléter le tableau ci-dessous, où on appelle V_i les volumes à prélever.

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

Réponse

S_i	S_2	S_3	S_4	S_5
$c_i \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	$c_2 = 2,00 \times 10^{-4}$	$c_3 = 4,00 \times 10^{-4}$	$c_4 = 6,00 \times 10^{-4}$	$c_5 = 8,00 \times 10^{-4}$
$V_i \text{ (mL)}$	10	20	30	40

III Réaliser et valider

Attention TP9.1 : 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.

III/A Préparation de la solution fille S_2

Expérience TP9.1 : Préparation de S_2

En suivant le protocole que vous avez établi dans la partie Analyser, préparer la solution fille S_2 , **et uniquement la solution S_2** : les autres ont été préparées.

III/B Dosage par spectrophotométrie

III/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 puis cuve vide ? : et imprimer ? : .
- 2) Quand le calibrage est terminé : le spectro affiche : **absorbance**, etc
- 3) Arrêter l'appareil : .

◇ 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 TP9.2 : 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 »).

Réponse

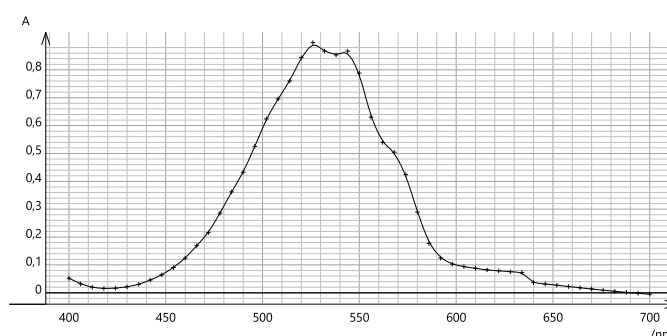


FIGURE TP9.1 – Résultat de Regressi.

- 2 À quelle longueur d'onde doit-on travailler ensuite pour avoir un maximum de précision sur la mesure de l'absorbance ? Indiquer le tracé sur vos courbes imprimées.

Réponse

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.

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

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

- 1) Éteignez le spectrophotomètre 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 : $\lambda = 526 \text{ nm}$.
- 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
$c(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	
A						

Réponse

On relève $\lambda_{\text{max}} \approx 526 \text{ nm}$. On rentre cette valeur sur le spectrophotomètre.

Solution	S_2	S_3	S_4	S_5	S_1	S_0
$c(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	0,60
A	0,492	0,903	1,313	1,729	2,2	1,391

- 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.

Réponse

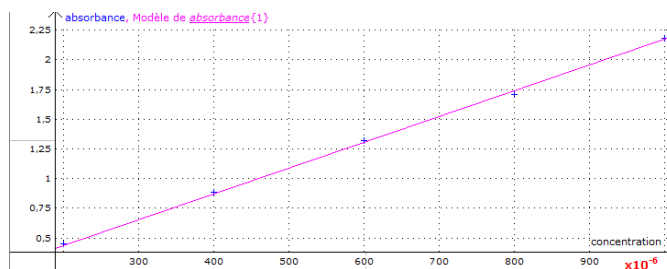


FIGURE TP9.2 – Échelle de teinte

- 5 Vos mesures peuvent-elles être décrites par la loi de BEER-LAMBERT ? Justifier votre réponse **précisément**.

Réponse

Oui, c'est bien une solution avec une unique espèce colorée, et elle est suffisamment peu concentrée pour avoir une absorbance linéaire en fonction de la concentration.

III/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. Indiquer le tracé sur votre courbe imprimée.

Réponse

On mesure $A_0 = 1,391$. On se reporte alors sur la courbe d'étalonnage, et on relève $c_0 = 637 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



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

Réponse

$$\boxed{m_0 = c_0 MV} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} c_0 = 637 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ M = 158 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ V = 2,5 \text{ L} \end{cases}$$

A.N. : $m_0 = 0,251 \text{ g}$

Or, $u(m_0) = u(c_0)VM$ avec $u(c_0) = 57 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par estimation graphique

A.N. : $u(m_0) = 0,020 \text{ g}$

Ainsi, $m_0 = (0,251 \pm 0,020) \text{ g}$



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

Réponse

$$E_N = \frac{|m_0 - m_{\text{theo}}|}{u(m_0)}$$

A.N. : $E_N = 0,05 < 2$ donc la mesure et l'annonce sont cohérentes

**III/C Dosage par conductimétrie****III/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.

Réponse

On réalise une mesure de la conductivité pour différentes concentrations connues, on réalise la régression linéaire correspondante ; on utilise alors l'étalonnage précédent pour déterminer la concentration de la solution voulue en mesurant sa conductivité.

**Attention TP9.3 :**

- ◇ 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 b cher contenant de l'eau distillée.

Expérience TP9.5 : Tracé de la courbe détalonnage

Mettre en œuvre le protocole que vous avez proposé.

- 9 Mesurer la conductivité de chacune des solutions réalisées et compléter le tableau suivant :

Solution	S_2	S_3	S_4	S_5	S_1	S_0
$c(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	
$\sigma(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$						

Réponse

Solution	S_2	S_3	S_4	S_5	S_1	S_0
$c(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	0,60
$\sigma(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	27,04	46,9	72,6	95,0	121,0	75,5


III/C) 2 **Exploitation de la courbe d'étalonnage**

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

Réponse

Comme précédemment, on obtient

$$\underline{m_0 = (0,242 \pm 0,020) \text{ g}}$$



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

Réponse

Idem : $E_N = 0,4 < 2$ Les deux valeurs sont bien compatibles.


IV **Conclure**

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

Réponse

Sur cette mesure, la conductimétrie a donné un résultat moins précis ; cependant, il n'est pas clair de conclure quant à la précision de la méthode précisément : une seule expérience ne peut remplacer une étude sérieuse.

