Dosage par étalonnage : spectrophotométrie et conductimétrie

Capacités exigibles

- ◯ Réaliser des dosages par étalonnage (courbe d'étalonnage).
- ◯ Déterminer une concentration par spectrophotométrie UV-Visible.
- ◯ Préparer une solution de concentration donnée par dilution.
- ◯ Utiliser un logiciel de régression linéaire afin d'obtenir les valeurs des paramètres du modèle.
- ◯ Évaluer une incertitude-type composée (simulation Monte-Carlo fournie).
- ◯ En complément : évaluation de type A, analyse des écarts normalisés.
- ◯ Comparer deux valeurs à l'aide de leur écart normalisé.

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 TM9.1 : Dilution

On peut diminuer la concentration c d'une solution de volume V en ajoutant du solvant jusqu'à un volume V'. Comme il y a conservation de la quantité de matière de soluté lors d'une dilution, on a $n' = n$, soit

$$\boxed{cV = c'V'} \Longleftrightarrow \boxed{F = \frac{c}{c'} = \frac{V'}{V}} \quad (F : \text{facteur de dilution})$$

II Analyser

II/A Préliminaire sur la solution de permanganate de potassium

Le permanganate de potassium solide $KMnO_{4(s)}$, 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 $KMnO_{4(s)}$ à dissoudre dans 2,5 L d'eau. C'est ainsi qu'une solution aqueuse S_0, de volume $V_0 = 2{,}5\,\text{L}$, de permanganate de potassium $K^+_{(aq)} + {MnO_4}^-{}_{(aq)}$ a été obtenue. Il s'agit ici de vérifier, par deux méthodes différentes, l'indication de masse portée sur le sachet.

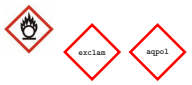
Donnée TM9.1 : Donnée

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 ?

②

Sur l'étiquette du permanganate de potassium, on peut voir ces pictogrammes : que signifient-ils ? quelles précautions faut-il prendre ? Vous pourrez consulter la brochure INRS ED 4406 (`https://www.inrs.fr`).



II/B Préparation des solutions aqueuses étalon

On dispose d'une solution-mère aqueuse S_1 de permanganate de potassium de concentration en quantité de matière $c_1 = 1{,}00\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 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 c_2 à c_5.

③ 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.

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 $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_2 = 2{,}00\times10^{-4}$	$c_3 = 4{,}00\times10^{-4}$	$c_4 = 6{,}00\times10^{-4}$	$c_5 = 8{,}00\times10^{-4}$
V_i(mL)				

III Réaliser et valider

Attention TM9.1 : 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

Manipulation TM9.1 : 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.

Manipulation TM9.2 : 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 nm `to` 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 TM9.2 : 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.**

Manipulation TM9.3 : 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 ? Indiquer le tracé sur vos courbes imprimées.

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

Manipulation TM9.4 : Tracé de la courbe d'étalonnage

1. Éteindre le spectrophotomètre, puis le rallumer manuellement (hors pilotage par l'ordinateur) et suivre les instructions affichées.
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	$c_0 = ?$
A						

4 Sur votre session, dans Régressi ou Latispro au choix, tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ en faisant apparaître les barres d'incertitude. La modéliser par une fonction linéaire $A = kc$ et relever la valeur de k. L'imprimer.

5 Vos mesures peuvent-elles être décrites par la loi de Beer-Lambert ? Justifier à l'aide de l'allure de la courbe et du coefficient de détermination R^2 donné par le logiciel.

III/B) 3 Exploitation de la courbe

Nous allons maintenant utiliser la droite d'étalonnage afin de déterminer la concentration en permanganate de potassium de la solution S_0 inconnue.

6 Déterminer la concentration c_0 de la solution S_0 en expliquant votre démarche. Indiquer le tracé sur votre courbe imprimée.

7 En déduire la masse m_0 de permanganate de potassium contenue dans un sachet commercial, puis l'écart relatif avec l'indication du sachet ($m_{\text{ref}} = 0{,}25\,\text{g}$).

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 conductance $G = 1/R$ de la colonne de solution comprise entre les lames, proportionnelle à la conductivité σ (notre grandeur d'intérêt) : $\sigma = K_{\text{cell}}\, G$, où K_{cell} est la constante de cellule. D'après la loi de Kohlrausch, pour une solution diluée de permanganate de potassium, $\sigma = \left(\lambda^\circ_{K^+} + \lambda^\circ_{MnO_4^-}\right) c$.

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.

Attention TM9.3 :

- 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.
- Entre deux mesures, ne pas rincer la cellule : essuyer délicatement les électrodes avec du papier Joseph. Une goutte de la solution précédente, plus diluée, modifie moins la suivante qu'une goutte d'eau distillée.
- Toutes les mesures se font à la même température.
- À la fin des mesures, rincer la cellule à l'eau distillée et la conserver dans un grand bécher d'eau distillée.

Manipulation TM9.5 : Tracé de la courbe d'étalonnage

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(mmol · L^{-1})	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	$c_0 = ?$
$\sigma(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$						

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

10 Tracer $\sigma = f(c)$ et la modéliser par une fonction affine $\sigma = kc + b$. Relever k et b. Comment justifier l'existence de l'ordonnée à l'origine b ? On pourra faire un parallèle avec le « blanc » réalisé en spectrophotométrie.

11 En déduire c_0, puis la masse m_0 de permanganate de potassium contenue dans un sachet et l'écart relatif avec l'indication du sachet.

IV Conclure : exploitation et comparaison des résultats

Pour évaluer les incertitudes, entrer vos mesures dans le script `TP09_incertitudes.py` (lignes « À COMPLÉTER »). Il simule la variabilité des mesures (méthode de Monte-Carlo) et fournit, pour chaque méthode, c_0 et m_0 avec leurs incertitudes-types. On prend $u(A) = 0{,}02$ et $u(\sigma) = 1{,}5\,\%$ de σ (exactitude du conductimètre et effet de la température) ; M et V_0 sont connus avec une incertitude négligeable.

12 Pour chaque méthode, relever la masse m_0 et son incertitude-type, puis en déduire l'écart normalisé avec l'indication du sachet ($m_{\text{ref}} = 0{,}25\,\text{g}$).

13 Les deux méthodes donnent-elles des résultats compatibles entre eux ?

14 Laquelle des deux méthodes vous semble la plus adaptée à ce dosage ? Justifier.

V Complément : pour aller plus loin

À traiter en fin de séance si vous avez le temps, ou chez vous.

Le coefficient R^2 reste très proche de 1 même pour un modèle imparfait, et il ne tient pas compte des incertitudes de mesure. Le programme demande de valider une régression par une **analyse graphique intégrant les barres d'incertitude** ou par l'**analyse des écarts normalisés**. Il faut pour cela connaître l'incertitude-type $u(A)$ sur une mesure d'absorbance.

15 **Évaluation de type A de $u(A)$.** Mesurer cinq fois l'absorbance de la solution S_3, en **retirant puis replaçant la cuve** entre deux mesures. Calculer la moyenne et l'écart-type expérimental s des cinq valeurs ; en déduire l'incertitude-type $u(A)$ sur une mesure unique. Quelles sont les principales sources de variabilité ?

16 **Écarts normalisés des résidus.** Pour chaque solution étalon, on définit l'écart normalisé entre la mesure et le modèle :

$$z_i = \frac{A_i - kc_i}{u(A)}$$

Remplacer la valeur de `u_A` dans le script `TP09_incertitudes.py` par votre évaluation, puis relever les z_i affichés. Le modèle linéaire est-il validé ? Que penser de la seule valeur de R^2 ?