

TP12 : Techniques de base en chimie expérimentale (2/3)

CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES TRAVAILLÉES :

- ▷ Préparer une solution de concentration en quantité de matière donnée à partir d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.
- ▷ Réaliser des dosages par étalonnage : déterminer une concentration en construisant et en utilisant une courbe d'étalonnage.
- ▷ Mesurer une absorbance.
- ▷ Déterminer une concentration par spectrophotométrie UV-Visible.

MATÉRIEL :

Solution de Dakin, solution aqueuse de permanganate de potassium à $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pissette d'eau distillée, bêchers, pipettes jaugées et graduées, propipette, fiole jaugée, 6 tubes à essais, porte-tubes, spectrophotomètre UV-visible et cuves, logiciel Logger Pro.

Le but de cette séance est de mettre en pratique deux techniques expérimentales très courantes en laboratoire : **la dilution** et le **dosage par spectrophotométrie**.

La solution désinfectante de Dakin est un antiseptique courant vendu en pharmacie, qui sert à désinfecter les plaies, ou le cordon ombilical des nouveaux-nés lors des premiers jours de leur vie, avant qu'il ne tombe.



SOLUTE DE DAKIN STABILISE COOPER	
COMPOSITION	
<i>Principes actifs</i>	
Hypochlorite de sodium 0,500 g de chlore actif pour 100 mL	
<i>Principes non actifs</i>	
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.	

FIGURE 1 – Photographies du flacon de Dakin et son étiquette

PROBLÉMATIQUE :

La concentration en masse de permanganate de potassium (KMnO_4) dans le Dakin est-elle conforme à ce qui est indiqué sur l'étiquette ?

1 Dosage par échelle de teintes

1.1 Rappels sur la dilution

Une **dilution** consiste à ajouter du solvant dans une solution afin de diminuer sa concentration. Ce solvant est l'eau pour les solutions aqueuses.

Le mode opératoire qui permet de le faire de façon contrôlée est schématisé ci-dessous.

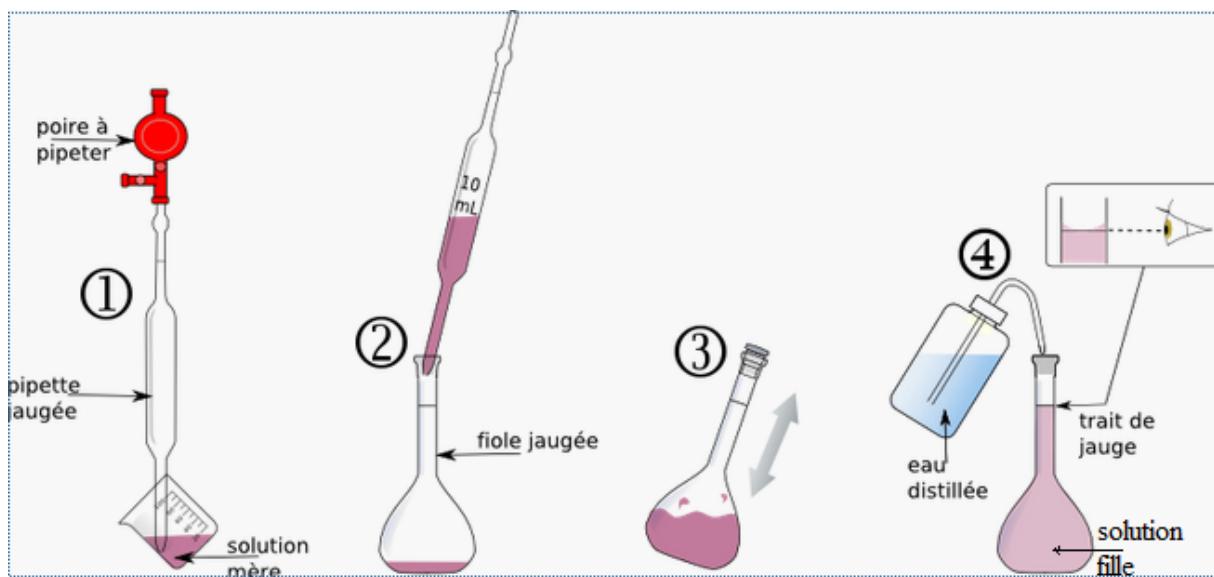


FIGURE 2 – Schéma du mode opératoire de la dilution

À partir d'une **solution mère**, on obtient une **solution fille**.

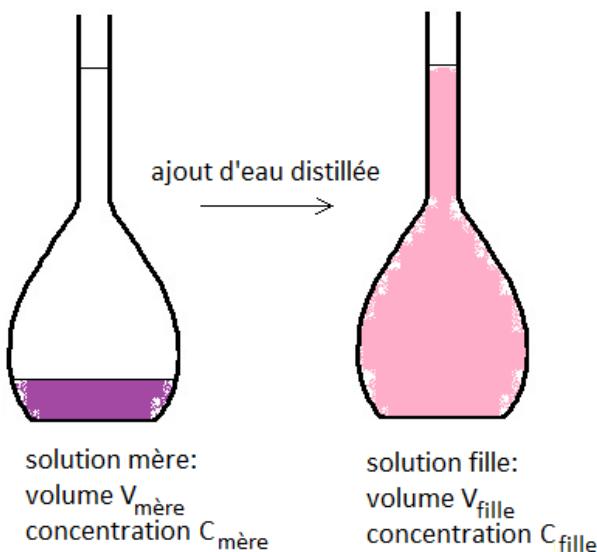


FIGURE 3 – Solution mère et solution fille

Q1. Justifier que la dilution permet de diminuer la concentration d'une solution.

Q2. Justifier que $C_{\text{mère}}V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}}V_{\text{fille}}$.

Q3. On note $F = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}}$ le facteur de dilution. Identifier la pipette la plus appropriée pour prélever la solution mère si le facteur de dilution souhaité vaut $F = 10$. Même question si $F = 5$. Vous préciserez la contenance de la fiole jaugée avec laquelle vous travaillez.

1.2 La technique de l'échelle de teinte

Doser une solution signifie déterminer la concentration d'un soluté dans cette solution. Si le soluté est une espèce chimique colorante, la teinte dépend de la concen-

tration : plus la concentration est élevée, plus la teinte est foncée.

En produisant une **échelle de teintes**, autrement dit un ensemble de solutions de même nature (même soluté et solvant), de concentrations différentes mais toutes connues, et donc de teintes différentes, on peut trouver un encadrement de la concentration du soluté dans une solution de même nature par comparaison de sa teinte avec celles de la **gamme étalon**.

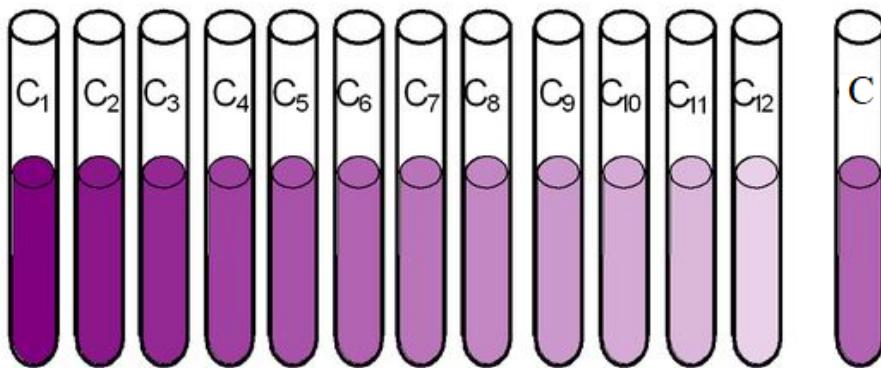


FIGURE 4 – Échelle de teintes et solution à doser. Dans cet exemple, la comparaison des teintes permet de conclure que $C_6 < C < C_5$.

Q4 : Au brouillon, élaborer une stratégie pour déterminer expérimentalement un encadrement de la concentration en permanganate de potassium dans le Dakin. Appeler l'enseignant pour la valider. Mettre en œuvre cette stratégie et indiquer le résultat de la mesure. Vous utiliserez la grille d'évaluation en annexe, à rendre avec le compte rendu, pour vous co-évaluer lors des dilutions.

Q5 : L'encadrement obtenu est-il compatible avec la valeur donnée par le fabricant ?

2 Dosage par spectrophotométrie UV-visible

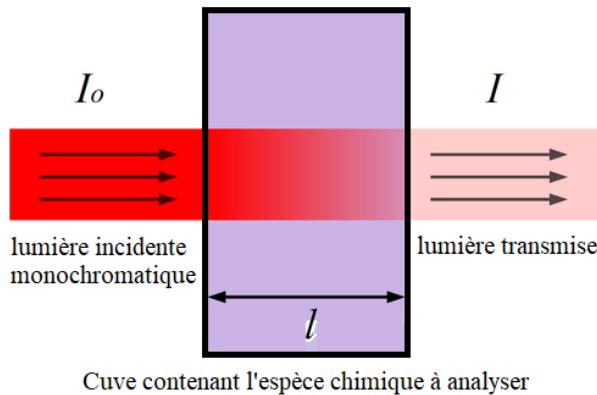
Afin de gagner en précision, nous allons à présent réaliser un **dosage par étalonnage**. La grandeur physique mesurée, dont la valeur dépend de la concentration de la solution, sera l'**absorbance**, obtenue grâce à un **spectrophotomètre**.

2.1 Absorbance d'une solution

La lumière blanche peut être décomposée, à l'aide d'un **prisme** ou d'un **réseau optique**, en une infinité de **radiations monochromatiques** qui constituent son **spectre**.

À chaque radiation monochromatique est associée une **longueur d'onde** λ . La lumière visible correspond à des longueurs d'onde comprises entre 400nm et 800nm environ.

On peut utiliser un spectrophotomètre pour mesurer l'**absorbance** A d'une solution. C'est une grandeur sans unité qui quantifie la capacité d'une solution à absorber une radiation monochromatique incidente : plus l'absorbance est élevée, moins la lumière est capable de traverser la solution, et plus cette dernière apparaît sombre.



Quantitativement, on définit l'absorbance par

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right),$$

avec I_0 l'intensité lumineuse du faisceau incident en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ et I l'intensité lumineuse en sortie de la solution.

L'expérience montre que l'absorbance est proportionnelle à la concentration (tant que cette dernière n'est pas trop élevée), à l'épaisseur l de solution traversée par la lumière, et varie de façon complexe en fonction de la longueur d'onde.

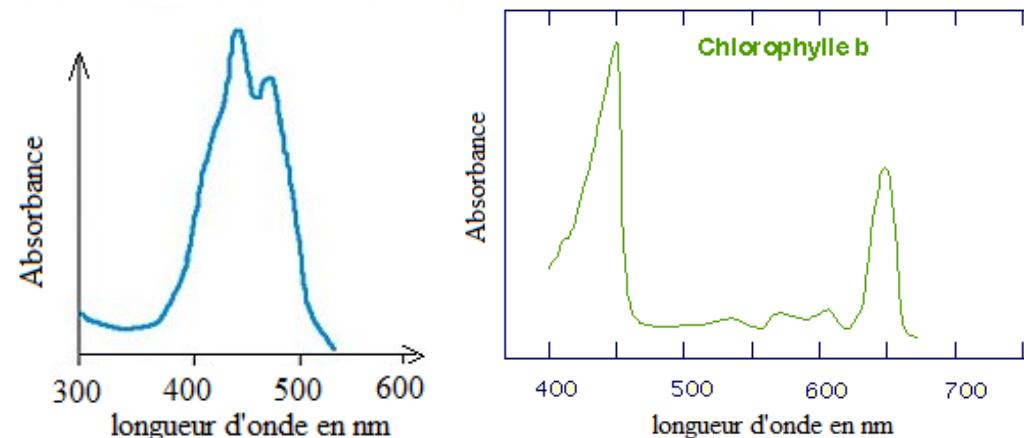
Cela se traduit mathématiquement par la **loi de Beer-Lambert** :

$$A(\lambda, l, C) = \epsilon(\lambda) l C,$$

où ϵ est une fonction de la longueur d'onde, appelée **coefficient d'extinction molaire**. Cette fonction dépend de la nature de la solution.

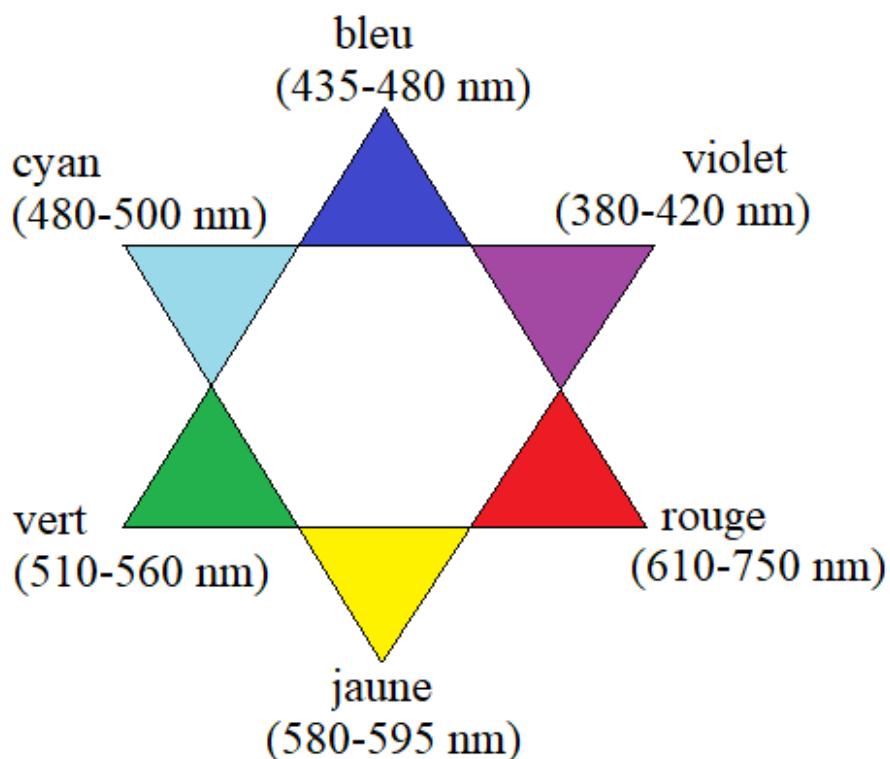
2.2 Spectre d'absorption et étoile chromatique

Le **spectre d'absorption** d'une solution est le graphe de son absorbance en fonction de la longueur d'onde de la radiation monochromatique qui la traverse. En général, on se limite au spectre visible, avec parfois un léger débordement dans l'ultraviolet (UV), qui correspond à des longueurs d'onde inférieures à 400nm : on parle alors de **spectre UV-visible**. On en donne deux exemples ci-dessous :



Le spectre d'absorption permet d'expliquer ou de prévoir la couleur d'une espèce en solution : s'il ne comporte qu'un seul **pic d'absorption** dans le domaine visible, la couleur de la solution est la **couleur complémentaire** de celle qui correspond au **maximum d'absorbance**.

Deux couleurs complémentaires sont situées à l'opposé l'une de l'autre sur l'**étoile chromatique** ci-dessous (couples bleu-jaune, cyan-rouge, violet-vert).



2.3 Dosage par étalonnage avec un spectrophotomètre

Revenons à la technique de l'échelle de teinte. Elle ne permet d'obtenir qu'un encadrement de la concentration en soluté colorant, et n'est pas très précise car deux teintes proches sont difficiles à discerner.

Pour contrer ces difficultés, on peut faire un dosage par étalonnage à partir de cette échelle de teinte en utilisant un spectrophotomètre.

On procède de la façon suivante : une fois qu'on a repéré le maximum d'absorption de l'espèce chimique colorante sur son spectre d'absorption, on règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde correspondante (le spectrophotomètre du lycée le fait automatiquement), puis on mesure l'absorbance de chaque solution de l'échelle de teinte. On remplit un tableau avec les absorbances et les concentrations des solutions de la gamme étalon, puis on représente les données graphiquement pour obtenir une courbe d'étalonnage associée à la fonction $A = f(C)$.

Une mesure d'absorbance sur la solution à doser permet de remonter, par lecture graphique d'antécédant par exemple, à la valeur de la concentration.

Le spectrophotomètre est relié à l'ordinateur, on utilisera le logiciel Logger Pro pour mesurer l'absorbance.

Il faut commencer par **faire le blanc**, autrement dit configurer le spectrophotomètre pour que l'absorbance du solvant (l'eau ici) soit nulle. Pour ce faire, on clique sur Expérience, puis Calibrer. On coche Calibration à un point, on clique sur Calibrer maintenant, ce qui affiche $\%T = 100$ (la transmittance vaut $T = I/I_0 = 100\%$), puis Garder et enfin Terminer.

On peut ensuite mesurer les absorbances qui s'affichent directement à l'écran quand on met la cuve avec la solution dans le spectrophotomètre.

Q6. Justifier que dans les conditions d'utilisation du spectrophotomètre, on peut considérer que l'absorbance A de la solution est fonction uniquement de sa concentration C, et que cette fonction est linéaire.

Q7. Expliquer pourquoi on travaille avec une longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption de la solution.

Q8. Au brouillon, proposer une stratégie pour mesurer avec précision la concentration du permanganate de potassium dans le Dakin. La mettre en œuvre et conclure. Vous expliquerez soigneusement votre démarche et indiquerez les principaux résultats dans votre compte rendu.

3 Annexe

3.1 Critères d'évaluation d'une dilution

validé	non validé	critères de réussite
		Transvasement de la solution initiale S_0
		Volume raisonnable de solution initiale introduit dans le bêcher
		Flacon rebouché
		Soin du prélèvement : pas de solution renversée
		Rinçage de la pipette jaugée
		Appui sur A et sur la poire en même temps pour chasser l'air.
		Adaptation de la poire à pipeter sur la pipette sans trop l'enfoncer.
		Appui sur S pour aspirer la solution.
		Arrêt de la solution au-dessus du premier trait de jauge.
		Solution non introduite dans la poire.
		Appui sur E pour vider la solution
		Prélèvement de la solution avec la pipette jaugée.
		Appui sur A et sur la poire en même temps pour chasser l'air.
		Adaptation de la poire à pipeter sur la pipette sans trop l'enfoncer.
		Appui sur S pour aspirer la solution.
		Arrêt de la solution au premier trait de jauge.
		Oeil au niveau du trait de jauge.
		Bas du ménisque au niveau du trait de jauge.
		Appui sur E pour faire descendre la solution dans la fiole jaugée.
		Arrêt au second trait de jauge avec l'œil au niveau du trait de jauge et le bas du ménisque au niveau du trait de jauge.
		Solution restante dans la pipette jetée.
		Remplissage de la fiole jaugée
		Ajout d'eau distillée avec la pissette en s'arrêtant avant le trait de jauge puis avec la pipette plastique pour ajuster précisément.
		Utilisation d'un bêcher de transvasement pour l'eau distillée pour le prélèvement à la pipette.
		Oeil positionné au niveau du trait de jauge.
		Bas du ménisque au niveau du trait de jauge.
		Fiole jaugée bouchée.
		Fiole agitée en la retournant plusieurs fois.

3.2 Instructions en langage Python

3.2.1 Représentation graphique avec Python

```
import matplotlib.pyplot as plt # importe une librairie d'instructions pour tracer des graphiques sous l'alias plt
```

```
X = .....# Liste contenant les valeurs de la grandeur x en abscisse  
Y = .....# Liste contenant les valeurs de la grandeur y en ordonnée
```

```

plt.plot(X,Y,'r+',label='Y(X)') # prépare le tracé de Y en fonction de X, les données
seront représentées par des croix verticales de couleur rouge, la légende affichée sur
le graphique sera Y(X)
plt.legend() # affiche la légende sur le graphique
plt.xlabel(".....") # le texte entre les guillemets est le nom de l'axe des
abscisses
plt.ylabel(".....") # le texte entre les guillemets est le nom de l'axe des
ordonnées
plt.axis([.....]) # permet de choisir les bornes inférieure, puis supérieure,
des intervalles sur lesquels on représente les grandeurs en abscisse et en ordonnée,
dans cet ordre
plt.title(".....") # le texte entre les guillemets est le titre du graphique
plt.grid() # permet d'afficher un quadrillage
plt.show() # affiche le graphique

```

3.2.2 Régression linéaire avec Python

Pour effectuer une **régression linéaire**, autrement dit trouver les coefficients a et b de la droite d'équation $y = ax + b$ qui représente modélise au mieux des données, on utilise les lignes de code suivantes :

```

import numpy as np # importation de la librairie qui contient la fonction polyfit
X = .....# liste de valeurs de x
Y = .....# liste de valeurs de y
Z = np.polyfit(X, Y, 1) # Z est un tableau de valeurs qui contient, dans cet ordre, les
coefficients  $a$  et  $b$ . Le 1 signifie qu'on modélise les données par un polynôme d'ordre
1, autrement dit une fonction affine
print(Z) # affiche les coefficients  $a$  et  $b$ 

```