

# Dosage des ions permanganate dans l'eau de Dakin par spectrophotométrie

Dans cette activité, on souhaite déterminer la concentration en ions  $\text{MnO}_4^-$  de l'eau de Dakin. Cette espèce étant colorée, nous allons réaliser un dosage par étalonnage par spectrophotométrie visible.

## 1. Principe du dosage par étalonnage

### 1.1. Choix de la longueur d'onde de travail

La loi de **Beer-Lambert** s'énonce ainsi :

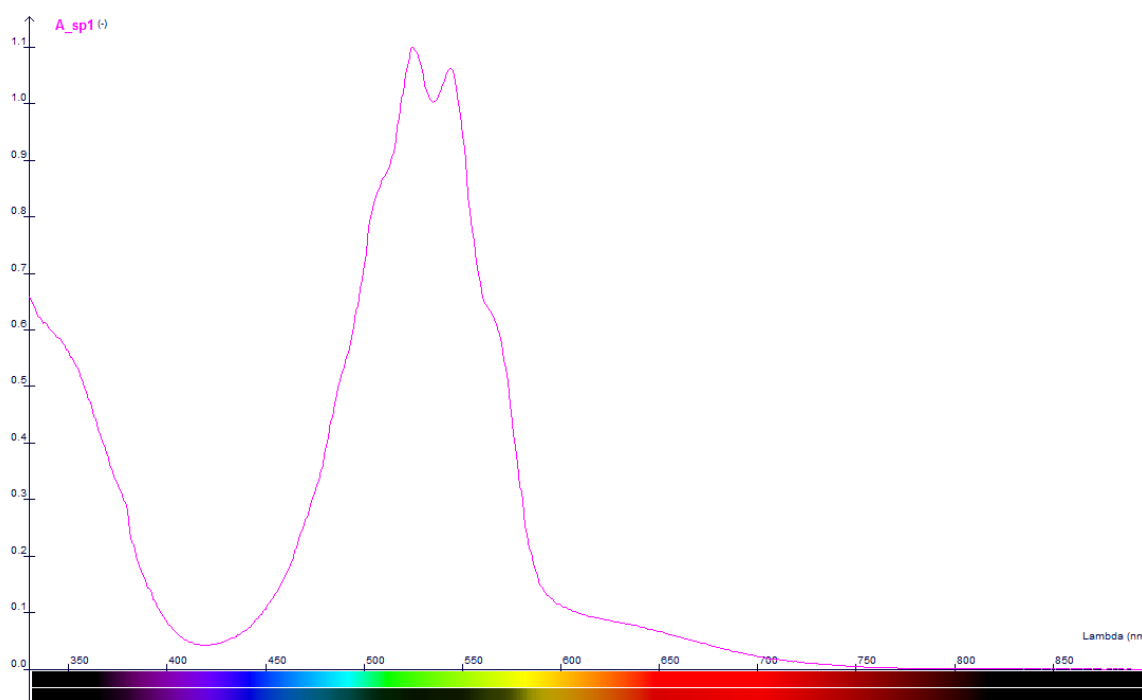
$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

$A$  est l'absorbance de la solution ; c'est une grandeur non dimensionnée, sans unité.

$\epsilon$  est le coefficient d'absorption (ou d'extinction molaire) ; il s'exprime généralement en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Il dépend de la concentration  $c$  de l'espèce et de la température  $T$  de la solution.

$l$  est la largeur de la cuve qui est traversée par la radiation incidente ; elle est exprimée en cm.

$c$  est la concentration de l'espèce étudiée ; elle est exprimée en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



D'après le spectre d'absorption ci-dessus, le maximum d'absorption se situe à la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 526 \text{ nm}$ . C'est une **radiation verte** (ce que l'on peut facilement vérifier avec le spectrophotomètre). Mais on remarque une absorption forte entre disons 500 et 550 nm : c'est la couleur **violette-pourpre** complémentaire que nous percevons.

Cette longueur d'onde est associée à une transition électronique entre deux niveaux d'énergie de l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  telle  $\Delta E = h \cdot \nu$  :

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\max}}$$

$$\Delta E = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,0 \cdot 10^8}{526 \cdot 10^{-9}}$$

$$\Delta E = 3,78 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Soit une énergie molaire :

$$\Delta E = 3,78 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta E = 2,28 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta E = 228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit une énergie exprimée en eV :

$$\Delta E = \frac{3,78 \cdot 10^{-19}}{1,60 \cdot 10^{-19}} \text{ eV}$$

$$\Delta E = 2,36 \text{ eV}$$

En ce maximum de l'absorbance, la **sensibilité** est très grande : les limites de détection peuvent être très faibles, voisines de  $10^{-4}$ - $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et parfois encore moins. Juste au voisinage de cette longueur d'onde, la précision sur les mesures est la meilleure car même s'il y a un petit écart  $\delta\lambda$  sur la longueur d'onde, l'écart sur les variations d'absorbance  $\delta A$  est très faible, autrement dit,  $\delta A / \delta\lambda$  est très grand près de  $\lambda_{\max}$ .

## 1.2. Préparation des solutions

La concentration en ion permanganate dans l'eau de Dakin est comprise entre  $1.10^{-5}$  et  $1.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> (convertie sur les flacons en mg.L<sup>-1</sup> sur les flacons).

Nous pensons tracer une courbe d'étalonnage en préparant une gamme de solutions de permanganate de potassium de concentration variable, et en relevant l'absorbance de chaque solution à  $\lambda_{\max}$ . Nous choisirons un domaine où nous nous assurerons que la loi de Beer-Lambert est bien suivie. Nous mesurerons l'absorbance de l'eau de Dakin, et en déduirons la valeur de la concentration de l'eau de Dakin en permanganate de potassium.

Est-il possible de préparer 200 mL d'une solution à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> en ion permanganate ?

Pour préparer une telle solution, il faut donc dissoudre  $1.10^{-4}$  mol de KMnO4 (solide violet) dans un litre d'eau, ou 5 fois moins dans un volume 5 fois plus petit (200 mL).

Calculons la masse de  $(1.10^{-4}/5)$  mol de KMnO4 :

$$m = (1.10^{-4}/5) \times (39,1+54,9+4 \times 16) = 0,00316 \text{ g soit } \mathbf{3,16 \text{ mg.}}$$

Avec nos balances et leur précision, cette masse est beaucoup trop faible. **Il n'est donc pas possible de préparer une telle solution ainsi.**

On souhaite préparer 200 mL d'une solution d'ion permanganate à  $1,00.10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> (solution  $S_0$ ).

Dans ce cas, nous prendrons une fiole jaugée de 200,0 mL. Et la solution est 100 fois plus concentrée que la précédente, nous pèserons donc **316 mg de KMnO4 solide.**

Le protocole sera le suivant :

- 1) On pose un sabot de pesée sur la balance, puis on effectue la mise à zéro (tarage) ;
- 2) Avec soin, on prépare une masse connue exactement de nous, voisine de 316 mg. On la note ;
- 3) A l'aide du sabot de pesée, on introduit les cristaux de KMnO4 dans la fiole jaugée propre de 200,0 mL ;
- 4) On verse de l'eau dans la fiole en la faisant passer par le sabot de pesée : l'eau entraîne ainsi les cristaux « récalcitrants » de KMnO4 qui vont donc dans la fiole : toute la masse est ainsi introduite dans la fiole ;
- 5) On rajoute de l'eau jusqu'au 1/3 environ de la fiole ; on la bouche, et on agite : cela dissout les cristaux et la fiole n'étant que partiellement remplie, l'agitation est meilleure ;
- 6) On complète avec la pissette d'eau jusqu'à quelques millimètres en dessous du trait de jauge ; on ajuste alors précisément au trait de jauge (ménisque tangent au trait de jauge) avec une pipette simple ;
- 7) On bouche et on agite la fiole de façon à bien homogénéiser la solution préparée.

À partir de la solution mère  $S_0$ , on réalise une première dilution pour préparer 500 mL de solution en  $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (solution  $S_1$ ).

Il faut diluer la solution précédente d'un facteur 100. Il faut donc en prélever un volume  $v_{\text{prélevé}}$  telle que :

$$1,00 \cdot 10^{-4} \times 0,500 = 1,00 \cdot 10^{-2} \times v_{\text{prélevé}}$$

$$v_{\text{prélevé}} = 0,005 \text{ L soit } v_{\text{prélevé}} = 5,0 \text{ mL.}$$

On réalise ensuite trois solutions filles  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$  et  $S_5$  à partir de la solution  $S_1$ .

Pour préparer ces solutions, vous disposez sur vos paillasses de la verrerie de précision suivante :

Pipettes jaugées / en mL	Fioles jaugées / en mL
10,0	25,0
20,0	50,0
50,0	50,0
	100,0

Voici la préparation des solutions attendues à partir de  $S_1$  :

Nom de la solution	$S_5$	$S_4$	$S_3$	$S_2$	$S_1$
Concentration $c_i$ de la solution $S_i$ en $\text{mol.L}^{-1}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	<b><math>4,00 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b><math>5,00 \cdot 10^{-5}</math></b>	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
Prise d'essai avec une pipette jaugée de volume $v_{\text{pip}}$ en mL	10,0	20,0	50,0	20,0	Déjà prête
Prise d'essai placée dans une fiole de volume $v_{\text{fiole}}$ en mL	<b>50</b>	50	100,0	<b>25</b>	x
A chaque fois, complément avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge					
Absorbance mesurée à $\lambda_{\text{max}}$	<b>0,049</b>	<b>0,094</b>	<b>0,119</b>	<b>0,190</b>	<b>0,237</b>

### 1.3. Réalisation de la droite d'étalonnage

Mesurer l'absorbance des quatre solutions filles à la longueur d'onde de travail (le blanc étant toujours l'eau).

Tracer la droite d'étalonnage.

Résultats expérimentaux :

Vprélevé	Vtotal	C/mol.L-1	C/mol.L-1	A(526)
		0	0	0
10	50	2,00E-05	2,00E-05	0,0383
20	50	4,00E-05	4,00E-05	0,0882
50	100	5,00E-05	5,00E-05	0,108
20	25	8,00E-05	8,00E-05	0,188
100	100	1,00E-04	1,00E-04	0,233

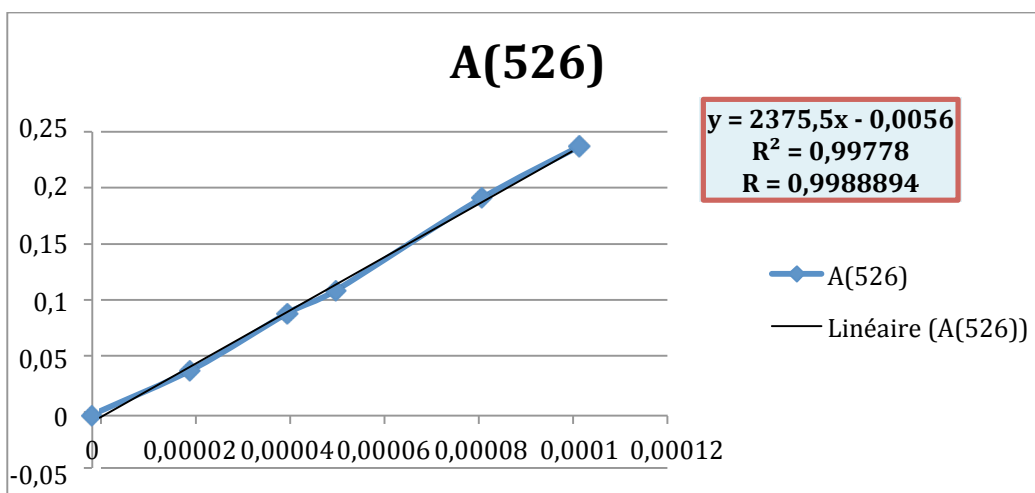


Figure 2 : résultats représentés avec EXCEL :  $y = a \cdot x + b$

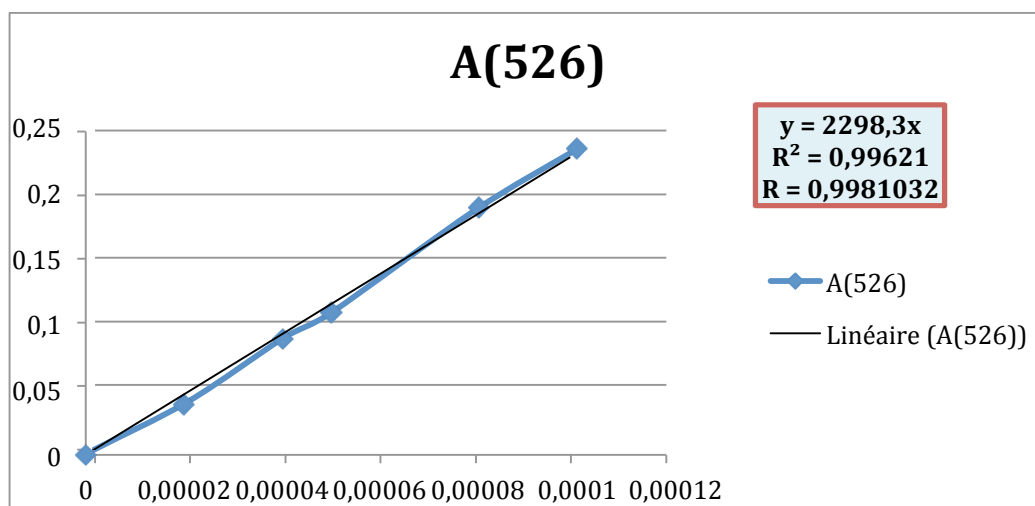


Figure 3 : résultats représentés avec EXCEL :  $y = a \cdot x$

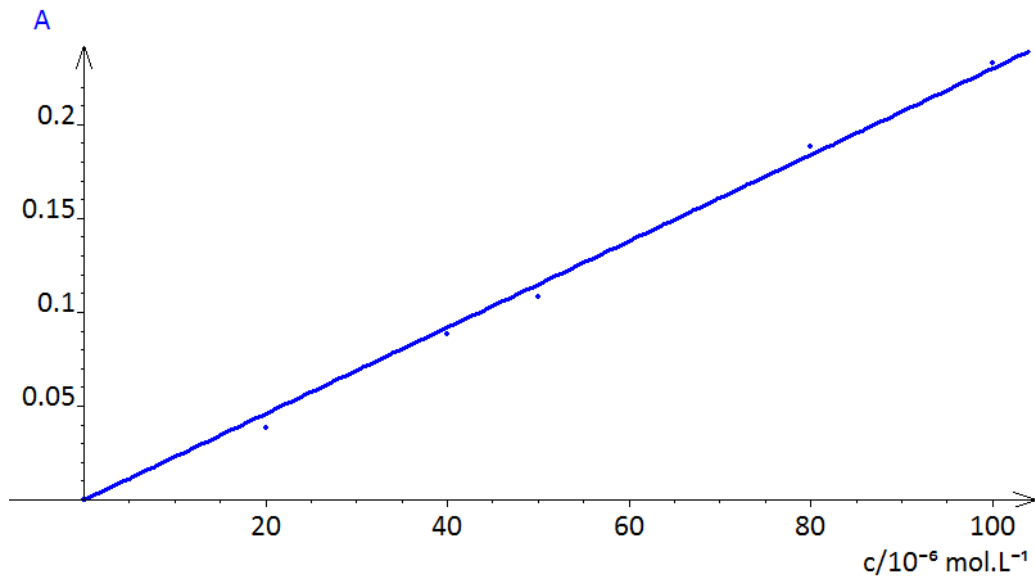


Figure 4 : résultats représentés avec RÉGRESSI :  $y = a.x$

Ecart-type sur  $A = 5.434 \cdot 10^{-3}$  ?

Coeff. corrélation = 0.99889

Intervalle de confiance à 95%

$a = (2.30 \pm 0.10) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

La pente est égale à  $\epsilon.l$  :

$\epsilon.l = 2298,3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  avec EXCEL et  $\epsilon.l = 2,30 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  avec RÉGRESSI, en choisissant les modèles  $y = a.x$  (droites affines)

Comme  $l = 1 \text{ cm}$ , et en arrondissant :  **$\epsilon = 2,30 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$**

## 2. Mesure de la concentration dans l'eau de Dakin

Mesurer l'absorbance de l'eau de Dakin.

Résultat pour l'eau de Dakin :  $A_{\text{Dakin}} = 0,146$

D'après l'équation de la droite précédente :

$$[\text{MnO}_4^-]_{\text{Dakin}} = (0,146)/2,30 \cdot 10^3 = 6,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Soit une concentration massique égale à  $6,35 \cdot 10^{-5} \times (39,1+54,9+4 \times 16) = 10,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{KMnO}_4$ .

Cela correspond bien aux valeurs que nous fournissent les notices accompagnant l'eau de Dakin.

Remarque :

Graphiquement en utilisant le réticule libre de Régressi :

$$[\text{MnO}_4^-]_{\text{Dakin}} = 6,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Soit une concentration massique égale à  $6,36 \cdot 10^{-5} \times (39,1+54,9+4 \times 16) = 10,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{KMnO}_4$ .

On retrouve bien entendu le même résultat : on peut donc utiliser une méthode graphique ou une méthode numérique.

