

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

Dans cette activité, on souhaite déterminer la concentration en ions 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 :

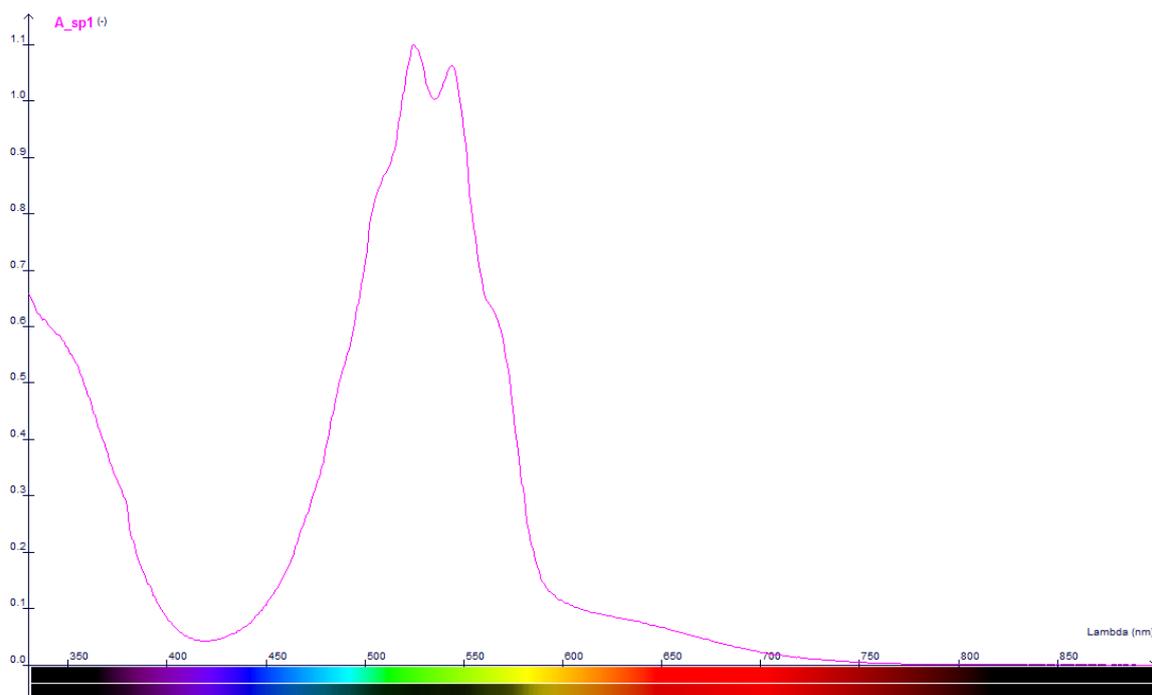
$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

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

ϵ 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 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 δA est très faible, autrement dit, $\delta A / \delta\lambda$ est très grand près de λ_{\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⁻¹ (convertie sur les flacons en mg.L⁻¹ 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 λ_{\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⁻¹ 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⁻¹ (solution S₀).

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 $v_{\text{prelevé}}$ telle que :

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

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

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 mol.L^{-1}	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$\mathbf{4,00 \cdot 10^{-5}}$	$\mathbf{5,00 \cdot 10^{-5}}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
Prise d'essai avec une pipette jaugée de volume v_{pip} en mL	10,0	20,0	50,0	20,0	Déjà prête
Prise d'essai placée dans une fiole de volume v_{fiole} en mL	$\mathbf{50}$	50	100,0	$\mathbf{25}$	x
A chaque fois, complément avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge					
Absorbance mesurée à λ_{max}	$\mathbf{0,049}$	$\mathbf{0,094}$	$\mathbf{0,119}$	$\mathbf{0,190}$	$\mathbf{0,237}$

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

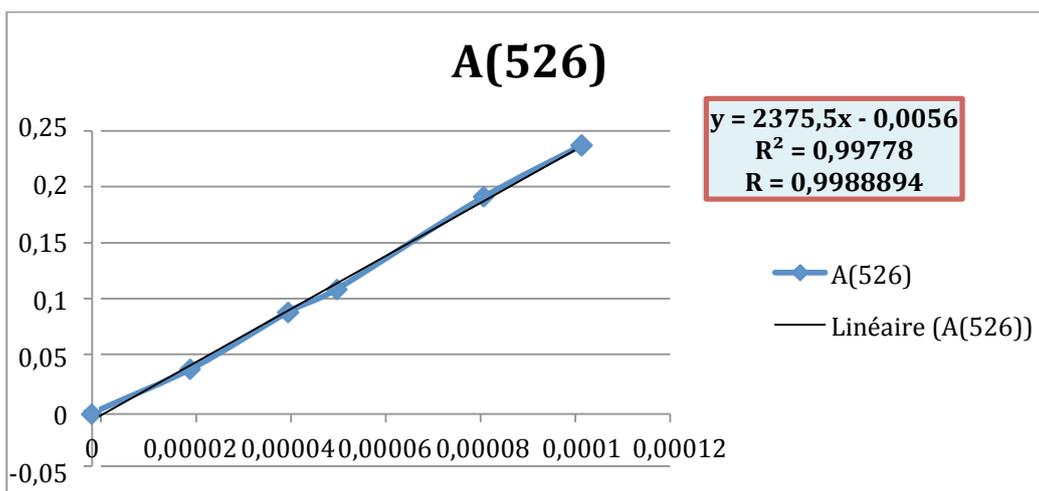


Figure 2 : résultats représentés avec EXCEL : $y = a.x + b$

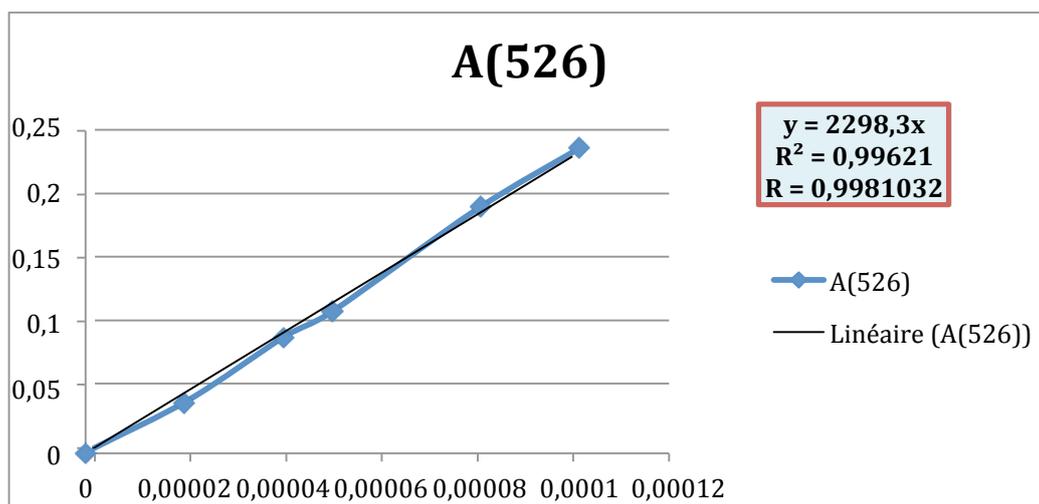


Figure 3 : résultats représentés avec EXCEL : $y = a.x$

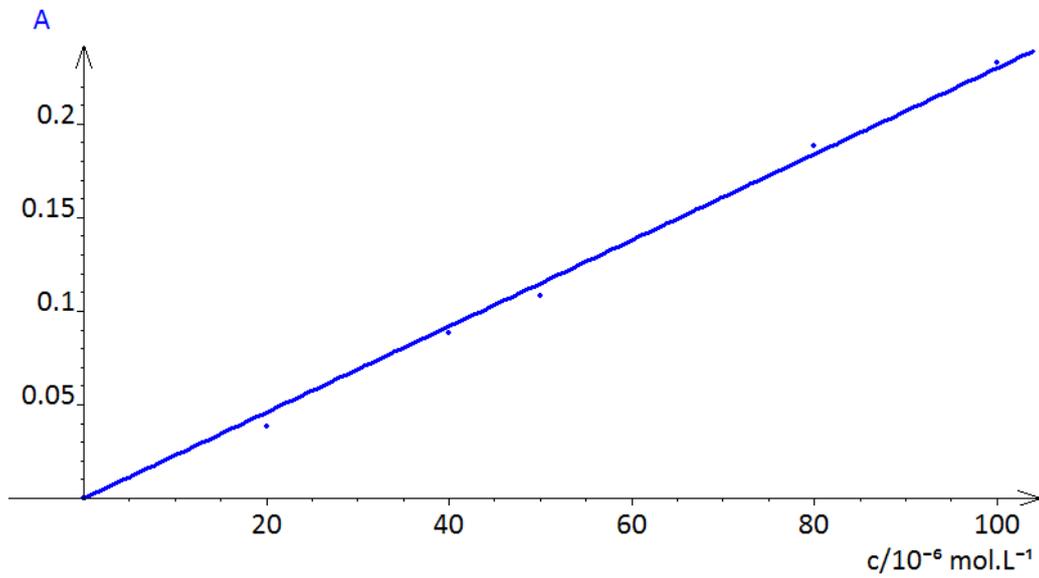


Figure 4 : résultats représentés avec RÉGRESSI : $y = a.x$

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 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 KMnO_4 .

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

