

Dosage par étalonnage de l'eau de Dakin

Contexte de la séance :

L'objectif du TP est de mettre en évidence la loi de Beer-Lambert puis de l'utiliser pour doser les ions permanganate dans l'eau de Dakin.

I- Documents :

Document 1 : L'eau de Dakin

L'eau de Dakin est un liquide antiseptique utilisé pour le lavage des plaies et des muqueuses, de couleur rose et à l'odeur d'eau de Javel. Son principe actif est l'hypochlorite de sodium, mais cette solution contient aussi du permanganate de potassium pour la stabiliser vis-à-vis de la lumière UV. Ce sont d'ailleurs les ions permanganate qui lui donnent sa couleur rose.



SOLUTÉ DE DAKIN STABILITÉ COOPER

COMPOSITION

Principes actifs : Hypochlorite de sodium, 0,500 g de chlore actif pour 100 mL

Principes non actifs : Permanganate de potassium (0,0100 g·L⁻¹)

Excipients : Dihydrogénophosphate de sodium dihydraté, eau purifié

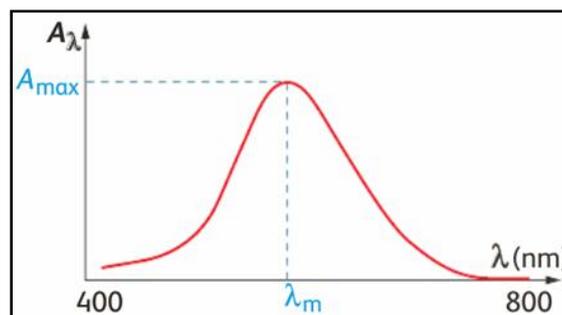
Document 2 : Spectre d'absorption d'une solution

- L'absorbance A_λ est une grandeur positive ou nulle, sans unité, liée à l'intensité de la lumière absorbée par une espèce en solution à la longueur d'onde λ .

- L'absorbance est mesurée par un spectrophotomètre (aussi appelé colorimètre).

- Le graphique représentant A_λ en fonction de λ est appelé **spectre d'absorption de la solution**.

Sur ce graphique, on peut observer un ou plusieurs pics d'absorbance dont l'abscisse λ_m est **caractéristique** de chaque espèce : s'il n'y a qu'un seul pic situé dans le domaine visible, λ_m est la longueur d'onde de la couleur complémentaire de l'espèce chimique qui absorbe.

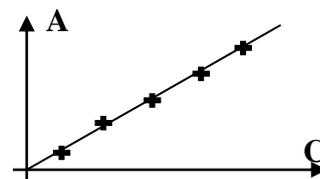


Document 3 : Loi de Beer-Lambert

♦ L'absorbance A_λ d'une solution introduite dans une cuve de largeur L et contenant une espèce colorée de concentration molaire C suit la **loi de Beer-Lambert** :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times L \times C \quad \text{avec :}$$

→ A_λ sans unité → ε_λ en L.mol⁻¹.cm⁻¹ → L en cm → C en mol.L⁻¹



NB : ε_λ est le **coefficient d'absorption molaire** de l'espèce colorée à la longueur d'onde λ .

♦ Pour tracer avec le maximum de précision le graphique $A_\lambda = f(C)$, on réalise les mesures d'absorbances à la longueur d'onde λ_m que l'espèce étudiée absorbe le plus. Le graphique obtenu est alors une fonction linéaire de pente maximale.

Document 4 : Principe de la dilution

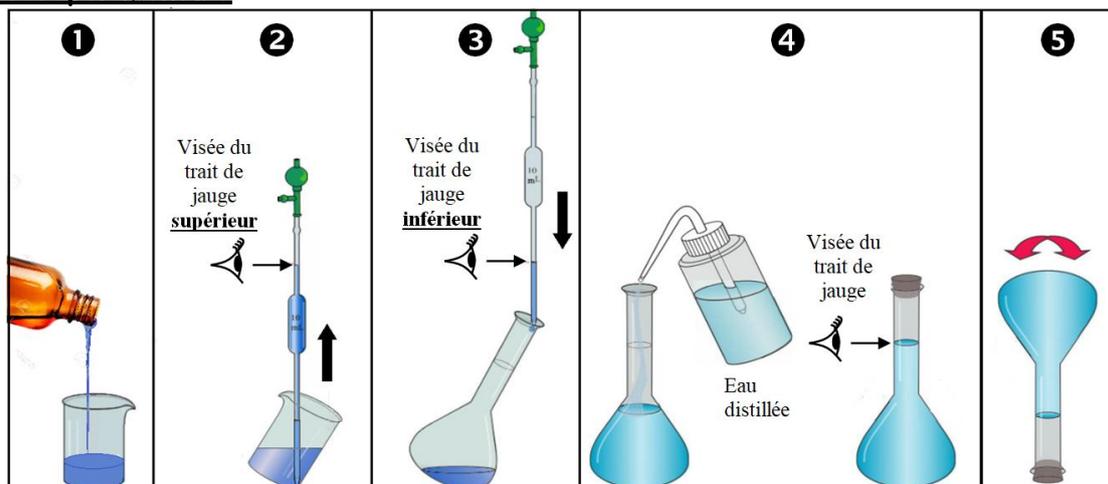
→ **Définition** : Diluer une solution consiste à lui rajouter du solvant afin de diminuer sa concentration en soluté. La solution à laquelle on rajoute du solvant est appelée la **solution MÈRE**, celle obtenue après ajout de solvant est appelée la **solution FILLE**.

→ **Notations utilisées** :

- Concentration molaire en soluté de la solution mère : $C_{\text{mère}}$;
- Volume de solution mère dilué : $V_{\text{mère}}$;
- Concentration molaire en soluté de la solution fille : C_{fille} ;
- Volume de solution fille obtenu : V_{fille} ;

→ **Relation pour la dilution** : la quantité de matière de soluté se conservant lors d'une dilution, on a les relations : $n_{\text{mère}}(\text{soluté}) = n_{\text{filles}}(\text{soluté})$ et donc $C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{filles}} \times V_{\text{filles}}$.

→ **Méthode expérimentale** :



- ❶ Verser la solution mère dans un bécher (ne jamais prélever directement dans un flacon) ;
- ❷ Prélever le volume souhaité de solution mère avec une pipette (la pipette jaugée est plus précise que la pipette graduée mais ne permet de prélever que des volumes spécifiques 5, 10, 20, 25 mL) ;
- ❸ Introduire la solution mère dans une fiole jaugée dont le volume est égal à celui de la solution fille qu'on souhaite obtenir ;
- ❹ Compléter la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; (on procède parfois en deux temps en ne remplissant d'abord que la moitié de la fiole) ;
- ❺ Boucher la fiole jaugée puis homogénéiser son contenu par retournements..

Document 5 : Conditionnement de la verrerie

Avant toute manipulation de la verrerie, il faut veiller à ce qu'elle soit prête à être utilisée dans de bonnes conditions. Deux cas seront possiblement rencontrés :

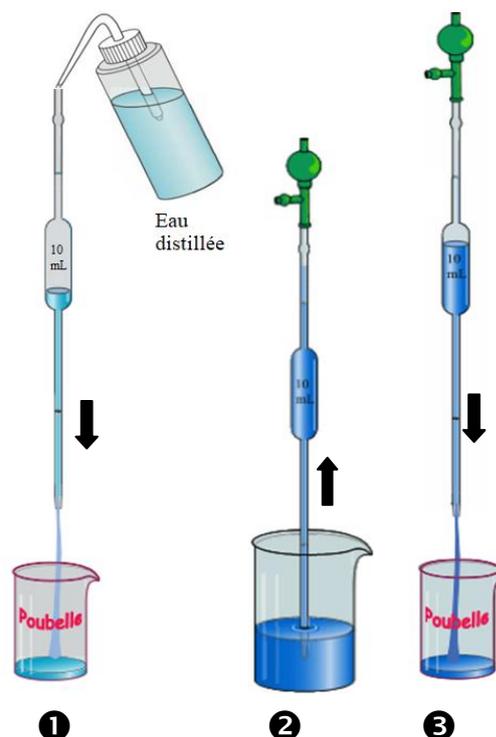
- ☛ La verrerie est **propre et sèche** : dans ce cas, elle est directement prête à l'emploi ;
- ☛ La verrerie est **sale et/ou non sèche** : dans ce cas, elle ne peut pas directement être utilisée ; il faut donc au préalable la conditionner, c'est-à-dire réaliser quelques rinçages, mais pas n'importe lesquels :

Une fiole jaugée ne se rince qu'avec de l'eau ;

Un bécher de prélèvement, une pipette, une burette graduée, une éprouvette graduée se rincent à l'eau puis avec la solution qu'il(elle) va contenir.

EXEMPLE : Conditionnement d'une pipette (voir photos)

- ❶ Introduire de l'eau distillée par le haut de la pipette et laisser l'eau s'écouler dans un bécher « poubelle » ;
- ❷ Verser un peu de solution à prélever dans un bécher puis remplir la pipette avec cette solution ;
- ❸ Vider le contenu de cette pipette dans un bécher « poubelle ».



Document 6 : Matériels et Produits disponibles

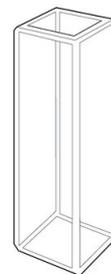
PRODUITS : - Solution de permanganate de potassium de concentration molaire $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
 - Dakin® (maximum 100 mL par binôme)

MATERIEL : - Fioles jaugées de 50 mL et 100 mL
 - Pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL, 20 mL et 25 mL & Pipette graduée de 10 mL
 - 6 Bêchers de 100 mL ou 200 mL
 - Spectrophotomètre + Cuves + Notice d'utilisation

Document 7 : Utilisation d'un spectrophotomètre UV-visible

► Les cuves du spectrophotomètre :

Pour réaliser une mesure d'absorbance, on place la solution dans une cuve telle que celle dessinée ci-contre. Mais attention, celle-ci ne doit pas être manipulée ni remplie n'importe comment ...



→ Deux de ses faces latérales sont striées (ou opaques) et les deux autres sont transparentes : on manipule cette cuve en plaçant ses doigts sur les faces striées (ou opaques) ;

→ On ne remplit pas la cuve à ras bord ! La surface libre du liquide devra être à environ 1 cm du bord supérieur de la cuve ;

→ Attention au placement de la cuve dans l'appareil ! Il faut veiller à ce que le faisceau lumineux traverse la cuve au niveau de ses faces transparentes. A cet effet, un repère (ou une flèche) est généralement dessiné dans les spectrophotomètres indiquant le sens de parcours de la lumière

► Choix de la longueur d'onde de travail :

Généralement, on essaye d'avoir des valeurs d'absorbances supérieures à 0,1 (en-deçà, les valeurs mesurées se rapprocheraient de la valeur de l'incertitude intrinsèque de l'appareil et ne pourraient pas être exploitées) et inférieures à 1,5 (au-delà, l'appareil sature). On obtient habituellement ce genre de résultats avec des solutions pas trop concentrées et en choisissant la longueur d'onde la plus absorbée par l'espèce absorbant.

NB : avec le spectrophotomètre utilisé cette année, il faudra appuyer sur la touche  pour choisir λ .

► Faire LE BLANC :

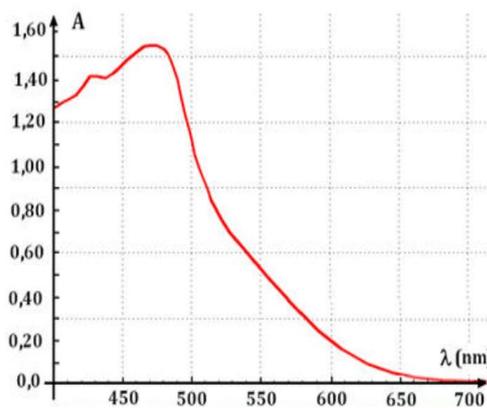
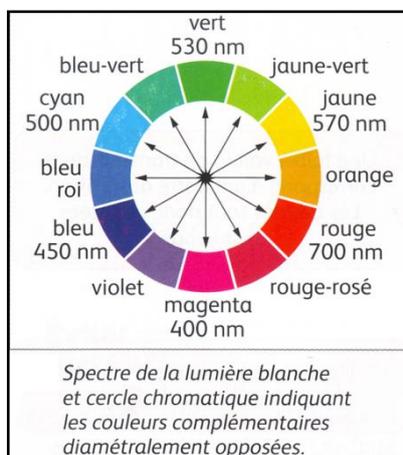
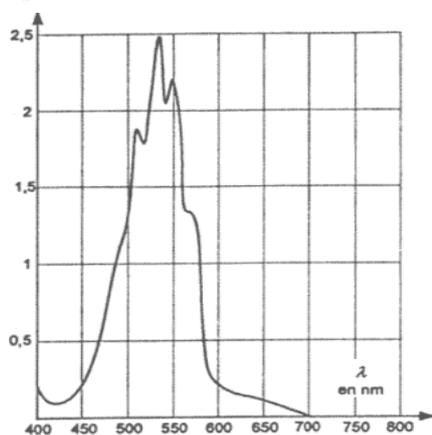
Le solvant et les parois de la cuve peuvent absorber certaines radiations ; afin de s'en affranchir et que l'absorbance mesurée soit uniquement celle liée à l'espèce chimique absorbant, il faut « faire le blanc » au préalable de chaque mesure. Pour cela, on introduit dans le spectrophotomètre une cuve (dite de référence) qui ne contient que le solvant puis on suit les consignes indiquées sur la notice de l'appareil ou sur son écran.

NB : avec le spectrophotomètre utilisé cette année, il faudra appuyer sur la touche  pour faire le blanc.

II- Travail préparatoire :

On souhaite vérifier la teneur en permanganate de potassium figurant sur l'étiquette du flacon d'eau de Dakin

- 1- Rechercher la formule du sel de permanganate de potassium et identifier les ions qui le constituent. Calculer la masse molaire de ce sel.
- 2- Compte tenu des informations disponibles sur l'étiquette fournie dans le Document 1, déterminer la concentration molaire théorique C_{Th} en permanganate de potassium dans la solution de Dakin.
- 3- Ci-dessous sont dessinés deux spectres d'absorption et un cercle chromatique rappelant les longueurs d'onde dans le vide de quelques lumières colorées. Lequel des deux spectres est celui d'une solution aqueuse de permanganate de potassium ?



- 4- En déduire la longueur d'onde qui sera la plus adaptée pour mesurer l'absorbance d'une solution aqueuse de permanganate de potassium.
- 5- Proposer un protocole expérimental basé sur la loi de Beer-Lambert permettant de mesurer la concentration molaire en permanganate de potassium dans la solution de Dakin.

III- Partie expérimentale :

1) Préparation de solutions filles

En diluant la solution mère S_0 de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, vous allez préparer 4 solutions filles S_1 à S_4 dont les concentrations molaires C_1 à C_4 seront réparties entre $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (ces valeurs ne sont pas choisies au hasard, elles encadrent la valeur C_{Th} à déterminer !).

7-6- Compléter le tableau ci-dessous en y indiquant pour chaque solution fille la valeur du volume de solution mère à diluer.

	Solution fille S_1	Solution fille S_2	Solution fille S_3	Solution fille S_4
Valeur de concentration molaire (en mol.L^{-1})	$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-5}$	$C_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$	$C_3 = 5,0 \cdot 10^{-5}$	$C_4 = 8,0 \cdot 10^{-5}$
Volume V_{FILLE} de solution fille à préparer	$V_1 = 100 \text{ mL}$	$V_2 = 100 \text{ mL}$	$V_3 = 50 \text{ mL}$	$V_4 = 50 \text{ mL}$
Volume V_{MERE} de solution mère à diluer				
Matériel à utiliser pour ...	Prélever V_{MERE} :		Contenir V_{FILLE} :	

Après avis du professeur, procéder à la fabrication de deux de ces solutions filles (soit S_1 et S_3 , soit S_2 et S_4).

2) Mesure des différentes absorbances

En suivant les instructions indiquées par le spectrophotomètre, procéder aux mesures d'absorbances des solutions S_0 , S_1 , S_2 , S_3 et S_4 ainsi que de la solution de Dakin à la longueur d'onde choisie à la question 4-.

	Solution mère S_0	Solution fille S_1	Solution fille S_2	Solution fille S_3	Solution fille S_4	Dakin
Absorbance (sans unité)	$A_0 =$	$A_1 =$	$A_2 =$	$A_3 =$	$A_4 =$	$A_{\text{Dakin}} =$

IV- Exploitation :

1) Vérification de la loi de Beer-Lambert

On souhaite tracer le graphique $A = f(C)$ pour observer si la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Pour cela, nous allons utiliser une programmation Python disponible sur le lien suivant, envoyé par mail par votre professeur :

<https://colab.research.google.com/drive/1Xjj6KvluHdtKuO-RZvBDQoDhoTqlfKtI>

7- Compléter les points 1), 2) et 3) du fichier Python sur ce lien et dans les différents cadres du Document ANNEXE en lisant attentivement les différentes consignes mentionnées sur ce Document.

8- Exécuter le programme Python puis commenter la disposition des points sur le graphique.

2) Détermination de la valeur de « k »

On souhaite déterminer la valeur de la constante « k » apparaissant dans la loi de Beer-Lambert $A = k \times C$. Pour cela, nous allons faire calculer cette valeur de « k » pour les cinq solutions étudiées précédemment puis nous allons en réaliser une étude statistique afin de déterminer la valeur moyenne, l'écart-type et l'incertitude-type associée.

9- Compléter le point 4) du fichier Python sur le lien Google Collab et dans les différents cadres du Document ANNEXE en lisant attentivement les différentes consignes mentionnées sur ce Document.

10- Exécuter le programme Python puis noter les différentes valeurs de k obtenues.

11- Annoncer alors la valeur de k en l'accompagnant de son incertitude-type $u(k)$ avec un nombre de chiffres significatifs adapté.

3) Concentration molaire en ions permanganate dans l'eau de Dakin

12- La précision du spectrophotomètre UV est égale à 2 % de la valeur affichée + 5 digits. En déduire la valeur de l'incertitude-type $u(A_{\text{Dakin}})$ sur la valeur de l'absorbance ainsi mesurée. Exprimer alors la valeur de A_{Dakin} de façon appropriée.

13- Exprimer la valeur C_{Dakin} de la concentration molaire en permanganate de potassium dans l'eau de Dakin en fonction de A_{Dakin} et de la constante k. Faire l'application numérique.

14- Accompagner le résultat précédent de son incertitude-type en utilisant un nombre de chiffres significatifs adapté ; on rappelle la relation générale ci-dessous :

$$\text{Si } G = X \times Y \text{ ou si } G = \frac{X}{Y}, \text{ alors } u(G) = g \times \sqrt{\left(\frac{u(X)}{X}\right)^2 + \left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2}$$

15- Calculer l'écart normalisé de la valeur C_{Dakin} obtenue à la question 14- avec la valeur C_{Th} obtenue théoriquement à la question 2-. Conclure.

Afin de légénder ce graphique, on rajoute les trois commandes suivantes :

- `plt.xlabel(...)` qui permet de donner un titre à l'axe des abscisses au niveau des pointillés ;
- `plt.ylabel(...)` qui permet de donner un titre à l'axe des ordonnées au niveau des pointillés ;
- `plt.title(...)` qui permet de donner un titre au graphique entier au niveau des pointillés ;

Enfin, on demande à Python d'afficher le graphique par la commande `plt.show()`

```
# Tracé du graphique A = f(C)
..... # Choix des axes du graphique et du style de points (croix bleues)
..... # Titre de l'axe des abscisses
..... # Titre de l'axe des ordonnées
..... # Titre du graphique
..... # Commande pour afficher le graphique
```

4) Calcul des différentes valeurs de « k »

Dans la loi de Beer-Lambert, la grandeur « k » peut être calculée pour chaque couple de valeurs {C ; A} : le programme Python peut réaliser ce calcul pour nous, à condition que les données expérimentales C et A aient au préalable été renseignées dans un tableau (ce qui est le cas pour nous). Il suffit alors d'écrire l'expression littérale de k en fonction de C et A dans une ligne de programme.

On peut ensuite demander d'afficher la valeur de « k » calculée par Python pour chaque couple de valeurs {C ; A}. Il suffit pour cela d'utiliser la commande `print(... :', ...)` ; on mentionnera :

- dans les pointillés de droite la grandeur calculée dont on souhaite afficher les valeurs
- dans les pointillés de gauche une légende explicitant les valeurs qui s'afficheront.

Une fois qu'on valide le programme Python, il s'affiche alors une liste des différentes valeurs calculées.

```
# Calcul de la valeur de k pour chacune des 5 solutions
k = ..... # Ecrire la formule permettant de calculer k en fonction de A et de C
print('Valeurs de k (en .....):', ..... ) # Affiche les différentes valeurs de k (préciser l'unité de k)
```

5) Calculs statistiques sur « k » : moyenne, écart-type, incertitude

- **Moyenne** : la fonction `np.mean(X)` calcule la moyenne arithmétique. Par exemple, pour calculer la moyenne des 5 grandeurs de L renseignées dans la liste ou dans le tableau précédent, on notera `Moy_L = np.mean(L)`, « Moy_L » étant un symbole choisi par vos soins pour cette valeur.

- **Écart-type** : la fonction `np.std(X, ddof=1)` calcule l'écart-type. Par exemple, pour calculer l'écart-type sur les 5 grandeurs de L renseignées dans la liste ou dans le tableau précédent, on notera `Ecart_L = np.std(L, ddof=1)`, « Ecart_L » étant un symbole choisi par vos soins pour cette valeur.



Le terme `ddof = 1` fait référence à la manière dont l'écart-type est calculé.

- **Incertitude-type A** : d'après le document sur l'incertitude de type A, elle est égale à l'écart-type divisé par la racine carrée du nombre N de mesures. Comme il s'agit d'une grandeur calculée, on procède comme au point 4) en écrivant l'expression littérale de cette formule, la fonction « racine carrée » se notant « `sqrt()` ». Par exemple, pour calculer l'incertitude sur la moyenne des valeurs de L renseignées dans la liste ou dans le tableau précédent, on notera `u_L = Ecart_L / sqrt(N)`, « u_L » étant un symbole choisi par vos soins pour la valeur de l'incertitude.

```
# Calculs statistiques sur les 5 valeurs de k
Moy_k = ..... # Calculer la moyenne des différentes valeurs de k
Ecart_k = ..... # Calculer l'écart-type des différentes valeurs de k
u_k = ..... # Calculer l'incertitude-type sur la moyenne de k

# Affichage de la valeur de la moyenne et de l'incertitude sur k
print('Valeur moyenne de k (en .....):', ..... ) # Afficher la moyenne des différentes valeurs de k
print('Incetitude-type de k (en .....):', ..... ) # Afficher l'incetitude-type sur la moyenne de k
```