

Dosage par étalonnage de l'eau de Dakin - CORRIGE

1- Le permanganate de potassium est constitué d'ions K^+ et d'ions MnO_4^- .

Sa formule est donc $KMnO_4$ et sa masse molaire vaut :

$$M(KMnO_4) = M(K) + M(Mn) + 4 M(O), \quad \text{soit } M(KMnO_4) = 158 \text{ g.mol}^{-1}.$$

2- D'après l'étiquette, la concentration massique en permanganate de potassium dans la solution de Dakin vaut $C_m(KMnO_4) = 0,0100 \text{ g.L}^{-1}$ ce qu'on peut interpréter en disant qu'il y a une masse $m(KMnO_4) = 0,0100 \text{ g}$ de permanganate de potassium dans un volume $V = 1,00 \text{ L}$ de solution de Dakin.

Or, par définition :

$$C_{Th} = \frac{n(KMnO_4)}{V(\text{Solution})}$$

$$C(KMnO_4) = \frac{m(KMnO_4)}{M(KMnO_4) \times V(\text{Solution})}$$

AN $\rightarrow C_{Th} = 0,0100 / (158 \times 1,00)$ soit $C_{Th} = 6,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

3- Une solution de permanganate de potassium est **magenta/violette/rose** ... La longueur d'onde que cette solution absorbera le plus correspondra donc à la **couleur complémentaire associée au magenta/violet/rose**, ce qui correspond à du vert de longueur d'onde dans le vide ou dans l'air : $\lambda = 530 \text{ nm}$.

Le spectre UV du permanganate de potassium doit donc présenter un pic d'absorbance pour cette longueur d'onde, ce qui correspond au **spectre de gauche**.

4- Pour des questions de précision, on réalise toujours l'étude à la longueur d'onde la plus absorbée par l'espèce chimique. On choisira donc $\lambda = 530 \text{ nm}$.

5- On va tout d'abord **réaliser différentes solutions filles de permanganate de potassium** dont les concentrations molaires seront réparties autour de la concentration théorique dans l'eau de Dakin. On va les répartir entre $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

On **mesure alors l'absorbance de ces différentes solutions filles** pour la longueur d'onde $\lambda = 530 \text{ nm}$. On reporte les valeurs de concentration et d'absorbance des différentes solutions filles sur le graphique $A = f(C)$.

On **mesure l'absorbance de la solution de Dakin** pour la même longueur d'onde que précédemment puis on exploite la loi de Beer-Lambert pour remonter à la concentration molaire en permanganate de potassium dans l'eau de Dakin.

6-	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	10 mL*	25 mL*	25 mL*	40 mL*
Matériel à utiliser pour ...	Prélever V _{MERE} : Pipette jaugée		Contenir V _{FILLE} : Fiole jaugée	

* Pour déterminer la valeur de V_{MERE}, on applique la formule : $V_{MERE} = \frac{C_{FILLE}}{C_0} \times V_{FILLE}$

7- Les mesures d'absorbance donnent les résultats ci-dessous :

Solution fille à $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$; Absorbance $A_1 = 0,0241$

Solution fille à $C_2 = 2,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$; Absorbance $A_2 = 0,0599$

Solution fille à $C_3 = 5,00 \cdot 10^{-5}$ mol/L ; Absorbance $A_3 = 0,1192$

Solution fille à $C_4 = 8,00 \cdot 10^{-5}$ mol/L ; Absorbance $A_4 = 0,1903$

Solution fille à $C_5 = 10,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L ; Absorbance $A_5 = 0,2364$

```
# Importation des bibliothèques utiles
```

```
import numpy as np # Pour faire des calculs, des tableaux
import matplotlib.pyplot as plt # Pour tracer des graphiques
from math import sqrt # Importe la fonction « racine carrée »
```

```
# Tableau des différentes valeurs de concentrations C et d'absorbance A
```

```
C = np.array([0.00001, 0.000025, 0.00005, 0.00008, 0.0001])
# Tableau des différentes valeurs de concentrations (en mol/L)
```

```
A = np.array([0.0241, 0.0599, 0.1192, 0.1903, 0.2364])
# Tableau des différentes absorbances associées (sans unité)
```

```
# Tracé du graphique A = f(C)
```

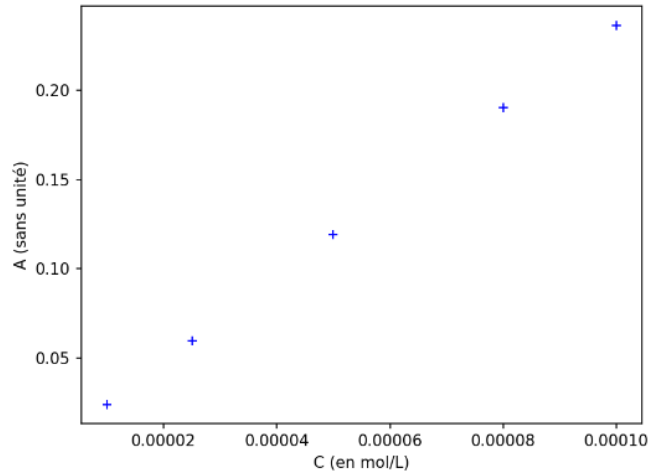
```
plt.plot(C,A,'b+') # Choix des axes du graphique et du style de points (croix bleues)
plt.xlabel('C (en mol/L)') # Titre de l'axe des abscisses
plt.ylabel('A (sans unité)') # Titre de l'axe des ordonnées
plt.title('Absorbance de solutions de KMnO4 en fonction de leur concentration') # Titre du graphique
plt.show() # Commande pour afficher le graphique
```

8- Le report de ces points sur le graphique $A = f(C)$ donne une **fonction linéaire**, atteste de la **proportionnalité qui existe entre absorbance et concentration molaire** pour de faibles concentrations molaires : **la loi de Beer Lambert est donc vérifiée.**

9- La loi de Beer-Lambert s'écrivant de façon simplifiée : $A = k \times C$, on a **$k = A / C$** .

La loi de Beer-Lambert étant vérifiée, on peut demander au programme Python de réaliser ce calcul pour les 5 solutions étudiées à l'aide du programme ci-dessous :

Absorbance de solutions de KMnO₄ en fonction de leur concentration



```
# Calcul de la valeur de la constante « k » de la loi de Beer-Lambert pour chaque couple {C ; A}
```

```
k = A / C # Ecrire la formule permettant de calculer k en fonction de A et de C
print('Valeurs de k (en L/mol) :', k) # Affiche les différentes valeurs de k
```

10- On obtient le tableau de valeurs suivant :

$k = [2400, 2400, 2380, 2375, 2370] \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

11- On remplit le programme ci-dessous :

```
# Calcul de la valeur moyenne, de l'écart-type et de l'incertitude-type de k
```

```
k_moy = np.mean(k) # Formule pour calculer la valeur moyenne des différentes valeurs de k
ecart_k = np.std(k, ddof = 1) # Formule pour calculer l'écart-type des différentes valeurs de k
u_k = ecart_k/np.sqrt(5) # Formule pour calculer l'incertitude-type sur la moyenne de k
```

```
# Affichage de la valeur moyenne et de l'incertitude-type de k
```

```
print('Valeur moyenne de k (en L/mol) = ', k_moy) # Affiche la valeur moyenne de k
print('Incertaince type sur k (en L/mol) = ', u_k) # Affiche l'incertitude de répétabilité sur k
```

Le programme annonce :

- **Valeur moyenne de k (en L/mol) = 2385.0**

- **Incertaince type sur k (en L/mol) = 6.324555320336812**

On peut donc écrire : **$k = (2385,0 \pm 6,4) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$**

12- Dans les mêmes conditions que précédemment, l'absorbance de l'eau de Dakin vaut $A_{\text{Dakin}} = 0,1461$.

Or, la précision du spectrophotomètre UV vaut **2 % de la valeur affichée + 5 digits**, on en déduit que l'incertitude $u(A_{\text{Dakin}})$ sur la valeur de l'absorbance mesurée vaut :

$$u(A_{\text{Dakin}}) = \frac{0,02 \times 0,1461 + 5 \times 0,0001}{\sqrt{3}}$$

soit $u(A_{\text{Dakin}}) = 0,001976$ qu'on peut arrondir à $u(A_{\text{Dakin}}) = 0,0020$ en regard du rang de l'information apportée par l'affichage numérique du spectrophotomètre.

Donc on peut dire que $A_{\text{Dakin}} = 0,1461 \pm 0,0020$.

13- On en déduit donc $C_{\text{Dakin}} = A_{\text{Dakin}} / k$, soit $C_{\text{Dakin}} = 0,1461 / 2385$, ce qui conduit à :
 $C_{\text{Dakin}} = 6,126 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

14- Comme C_{Dakin} a été obtenue en appliquant la formule $C_{\text{Dakin}} = A_{\text{Dakin}} / k$, on a la relation :

$$u(C_{\text{Dakin}}) = C_{\text{Dakin}} \times \sqrt{\left(\frac{u(A_{\text{Dakin}})}{A_{\text{Dakin}}}\right)^2 + \left(\frac{u(k)}{k}\right)^2}$$

$$u(C_{\text{Dakin}}) = 6,126 \cdot 10^{-5} \times \sqrt{\left(\frac{0,0020}{0,1461}\right)^2 + \left(\frac{6,4}{2385}\right)^2}$$

Soit $u(C_{\text{Dakin}}) = 0,0839 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et donc $C_{\text{Dakin}} = (6,126 \pm 0,084) \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

15- L'écart normalisé entre $C_{\text{Dakin}} = (6,126 \pm 0,084) \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C(\text{KMnO}_4) = 6,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ est donné par la formule :

$$\text{EN} = \frac{|C_{\text{Dakin}} - C(\text{KMnO}_4)|}{u(C_{\text{Dakin}})}$$

$$\text{AN} \rightarrow \text{EN} = \frac{|6,126 \cdot 10^{-5} - 6,33 \cdot 10^{-5}|}{0,084 \cdot 10^{-5}}$$

On obtient ici un écart normalisé égal à **2,4**, **supérieur à 2**. **La concentration expérimentale et la concentration théorique ont donc des valeurs incompatibles.**

Cet écart peut être lié aux **incertitudes sur la préparation des différentes solutions filles que nous avons négligées** ...