

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 :
 $M(KMnO_4) = M(K) + M(Mn) + 4 M(O)$, 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 $C_m(KMnO_4) = 0,0100 \text{ g.L}^{-1}$
 Or, par définition, la concentration en quantité de matière vaut :

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

$$C(KMnO_4) = \frac{C_m(KMnO_4)}{M(KMnO_4)}$$

AN $\rightarrow C_{Th} = 0,0100 / 158$ soit $C_{Th} = 6,33.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 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 : $\lambda = 530 \text{ nm}$ (couleur complémentaire = couleur opposée à celle de l'espèce étudiée dans le cercle chromatique).

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. En effet, l'incertitude relative sur les mesures (c'est-à-dire le rapport entre l'incertitude et la valeur mesurée) y sera la plus faible.
 On choisira donc $\lambda = 530 \text{ nm}$.

5-	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 = 1,0.10 ⁻⁵	C ₂ = 2,5.10 ⁻⁵	C ₃ = 5,0.10 ⁻⁵	C ₄ = 8,0.10 ⁻⁵
Volume V _{FILLE} de solution fille à préparer	V ₁ = 100 mL	V ₂ = 100 mL	V ₃ = 50 mL	V ₄ = 50 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 : $V_{MERE} = \frac{C_{FILLE}}{C_0} \times V_{FILLE}$

- 6- Les mesures d'absorbance donnent les résultats ci-dessous :
- # Solution fille à C₁ = 1,00.10⁻⁵ mol/L ; Absorbance A₁ = 0,0241
 - # Solution fille à C₂ = 2,50.10⁻⁵ mol/L ; Absorbance A₂ = 0,0599
 - # Solution fille à C₃ = 5,00.10⁻⁵ mol/L ; Absorbance A₃ = 0,1192
 - # Solution fille à C₄ = 8,00.10⁻⁵ mol/L ; Absorbance A₄ = 0,1903
 - # Solution fille à C₅ = 10,0.10⁻⁵ mol/L ; Absorbance A₅ = 0,2364

Importation des bibliothèques utiles

import numpy as np

import matplotlib.pyplot as plt

Pour faire des calculs, des tableaux

Pour tracer des graphiques

```

# 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)

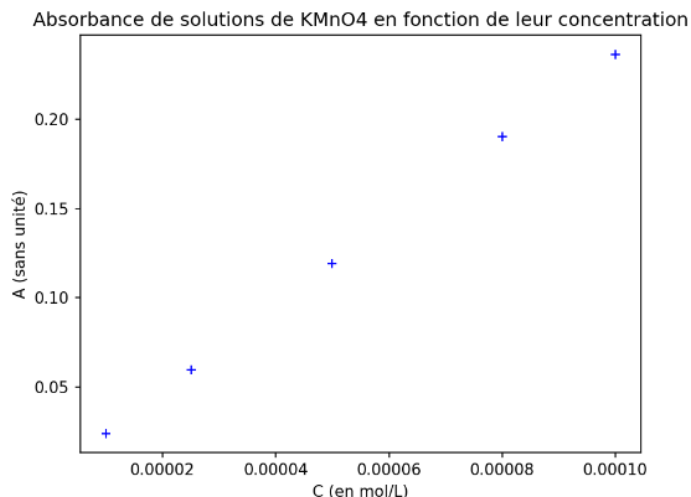
# Tracé du graphique A = f(C)
plt.plot(C,A,'b+')
# Choix des axes du graphique et du style de points (croix bleues)
plt.xlabel('C (en mol/L)')
# Titre de l'axe des abscisses
plt.ylabel('A (sans unité)')
# Titre de l'axe des ordonnées
plt.title('Absorbance de solutions de KMnO4 en fonction de leur concentration')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

```

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

8- 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 :



```

# 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

# 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('Incrtitude type sur k (en L/mol) = ', u_k)
# Affiche l'incertitude de répétabilité sur k

```

9- Le programme annonce :
 - Valeur moyenne de k (en L/mol) = **2385.0**
 - Incrtitude type sur k (en L/mol) = **6.324555320336812**

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

10- 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 (4 chiffres après la virgule) de l'affichage numérique du spectrophotomètre.

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

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

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

13- 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 ...