

**Exercice 1 : Synthèse de documents : une solution d'antiseptique**

- A partir des documents ci-dessous, rédiger une synthèse d'environ 30 lignes permettant d'étudier la réactivité du diiode contenu dans une solution de Lugol.
- On pourra vérifier la masse de diiode contenu dans la solution commerciale, puis expliquer les paramètres influençant la cinétique de la réaction étudiée et l'intérêt de son suivi par spectrophotométrie.

**Doc. 1 : La solution de Lugol**

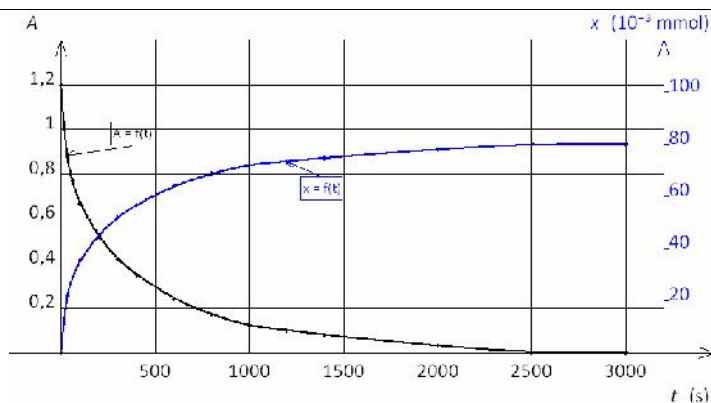
On vend en pharmacie, sous le nom de Lugol, un antiseptique à base de diiode de couleur brune. La solution commerciale de « Lugol à 1% » contient 1 g de diiode pour 100 mL de solution. Elle est chimiquement stable. Cependant, au contact de certains métaux (aluminium, fer, zinc...) ou exposée à la lumière, la solution perd de son efficacité bactéricide.

**Doc. 2 : Protocole expérimental****① Principe du suivi cinétique**

- Le diiode réagit lentement au contact du zinc solide avec décoloration progressive de la solution. Selon les conditions expérimentales, on peut accélérer ou ralentir cette réaction. Les demi-équations d'oxydoréduction mises en jeu sont :  $I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$  et  $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$

**② Première expérience à 20°C**

- On verse 2,0 mL de la solution commerciale de Lugol dans une fiole jaugée de 100,0 mL, qu'on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On bouche et on homogénéise la solution diluée S.
- On relie le spectrophotomètre à la carte d'acquisition de l'ordinateur. On réalise le « blanc » avec de l'eau distillée à la longueur d'onde d'étude la plus précise.
- À l'instant  $t = 0$ , on verse la solution S dans un bécher contenant une lame de zinc. Puis le spectrophotomètre mesure l'absorbance de la solution à différentes dates  $t$  (voir le tableau ci-dessous) ce qui permet de tracer les courbes ci-dessous.



- A la fin de la réaction, la solution est incolore et il reste du zinc solide.

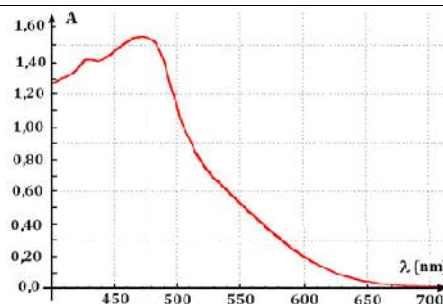
| t (s) | 0    | 30   | 60   | 100  | 200  | 300  | 400  | 600  | 800  | 1000 | 1200 | 1400 | 2000 | 2500 | 3000 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A     | 1,20 | 0,88 | 0,77 | 0,67 | 0,52 | 0,42 | 0,35 | 0,24 | 0,17 | 0,12 | 0,09 | 0,07 | 0,03 | 0,00 | 0,00 |

**③ Seconde expérience à 20°C et éclairage lumineux**

- On réalise la même expérience que précédemment, mais cette fois-ci, le mélange réactionnel est éclairé par une lampe UV.
- Une fois la réaction achevée, on mesure le temps de demi-réaction  $t_{1/2} = 105$  s.

**Doc. 3 : Données concernant le diiode  $I_2$** 

Masse molaire moléculaire :  $M(I_2) = 254 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  
Coefficient d'absorption molaire :  $\epsilon_{470} = 1,5 \times 10^3 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Absorbance d'une solution de Lugol**

## **Exercice 2 : Dosages**

L'Artémia est le nom scientifique d'un petit crustacé qui possède la particularité de pouvoir vivre dans des milieux très salés tels que certains lacs et marais salants. Pour se développer les Artémia ont besoin de vivre dans un milieu marin dont la teneur (ou la concentration massique) moyenne en ions chlorure  $\text{Cl}^-$  est supérieure à  $30 \text{ g.L}^{-1}$ . Dans ces conditions, leur développement n'est pas compromis car les prédateurs aquatiques ne supportent pas des conditions salines aussi élevées.

Avant d'implanter un élevage d'Artémia dans des marais salants du Sud de la France, on se propose de déterminer la concentration en ions chlorure d'un prélèvement d'eau d'un marais de la zone choisie. Cette eau contient exclusivement des ions sodium et des ions chlorure.

La méthode utilisée permet de doser les ions chlorure par précipitation avec les ions argent  $\text{Ag}^+$ .

La réaction de précipitation  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$  peut être considérée comme totale (taux d'avancement  $\tau$  quasiment égal à 1). Le chlorure d'argent formé est un solide blanc.

L'équivalence du dosage sera déterminé de deux manières :

- en utilisant un indicateur coloré,
- en mesurant la conductivité lors du dosage.

### **I. Partie A : dosage colorimétrique**

L'indicateur coloré de fin de réaction est préparé en dissolvant quelques grains de dichlorofluorescéine dans un mélange eau-éthanol (méthode de Fajans). La solution obtenue a une couleur jaune. La présence d'ions sodium  $\text{Na}^+$ , chlorure  $\text{Cl}^-$  ou nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) ne modifie pas la couleur de la dichlorofluorescéine. Par contre, en présence d'ions  $\text{Ag}^+$ , la solution de dichlorofluorescéine prend une couleur rose-rouge.

#### **1. Fonctionnement de l'indicateur coloré**

On prépare deux tubes à essais, numérotés 1 et 2. Dans chaque tube, on mélange 2,0 mL de solution de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et quelques gouttes de solution de l'indicateur coloré préparé avec la dichlorofluorescéine.

- Dans le tube n°1, on ajoute 0,5 mL de solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Dans le tube n°2, on ajoute 2,2 mL de solution de nitrate d'argent de concentration  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a) Quel est le réactif en excès dans chacun des tubes ? Justifier.

b) Quel est l'aspect et la coloration du contenu de chaque tube ?

#### **2. Principe du dosage**

On veut doser un volume  $V_1$  d'une solution  $S_1$  d'ions chlorure par une solution  $S_2$  de nitrate d'argent de concentration  $C_2$ .

a) Faire un schéma annoté du dispositif de titrage.

b) Définir l'équivalence et expliquer brièvement comment la déterminer.

#### **3. Préparation de la solution à doser**

En septembre 2003, après un été caniculaire, on a prélevé un échantillon d'eau dans un marais salant, de la zone prévue pour implanter l'élevage d'Artémia.

On dilue 10 fois cette eau pour obtenir la solution  $S_1$  à doser.

a) On souhaite obtenir 50 mL de la solution  $S_1$ . Quel volume d'eau doit-on prélever ?

b) Désigner et nommer la verrerie à utiliser pour effectuer cette dilution.

Expliquer brièvement le mode opératoire.

#### **4. Exploitation du dosage**

On réalise le dosage d'un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de solution  $S_1$  par une solution  $S_2$  de nitrate d'argent de concentration  $C_2 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume de nitrate d'argent versé à l'équivalence est :  $V_E = 15,2 \text{ mL}$ .

a) Déterminer la concentration molaire des ions chlorure dans la solution  $S_1$ .

b) En déduire la concentration molaire des ions chlorure dans l'eau du marais.

c) Cette eau est-elle favorable au développement des Artémia ?

**Donnée :** masse molaire atomique du chlorure :  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

## **II. Partie B : dosage conductimétrique**

**Données :**

Conductivité molaire ionique à 25°C :

$$\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}; \quad \lambda(\text{Ag}^+) = 6,19 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{NO}_3^-) = 7,14 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}; \quad \lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

On a reporté en **annexe (à rendre avec la copie)**, l'évolution de la conductivité  $\sigma$  au cours du dosage en fonction du volume de nitrate d'argent versé.

1. Déterminer graphiquement sur l'**annexe** le point d'équivalence E du dosage.
2. Justifier, sans calculs, la diminution de la conductivité avant l'équivalence.
3. Justifier, sans calculs, l'augmentation de la conductivité après l'équivalence.

### **Suivi par conductimétrie du dosage des ions chlorure**

