

**Exercice I Absorbance et concentration**

**11,5**

Le Lugol est un antiseptique local vendu en pharmacie contenant une solution aqueuse de diiode. On désire déterminer la concentration molaire  $C_0$  en diiode  $I_2$  de cet antiseptique au moyen d'un dosage par étalonnage. Le document 2 est le spectre d'absorption du Lugol dosé. Le protocole suivi pour le dosage et les résultats obtenus sont données dans les documents 3 et 4. Le document 5 établit la correspondance entre une gamme de longueurs d'onde absorbées et la couleur absorbée par une solution.

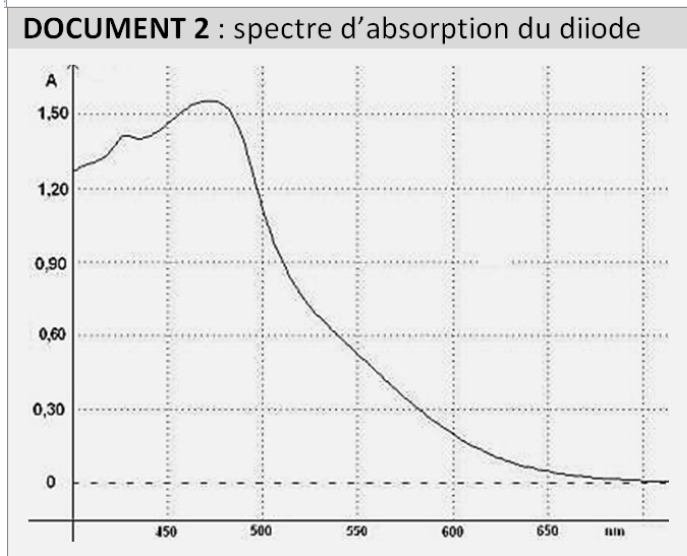
**DOCUMENT 1 : loi de Beer-Lambert**

Une solution colorée suit la loi de Beer-Lambert si son absorbance satisfait la relation :

$$A = k \times c$$

avec :

- A : absorbance de la solution
- c : concentration molaire de l'espèce colorée
- k : constante indépendante de la concentration



**DOCUMENT 5 :**  
 couleur absorbée en fonction des longueurs d'onde absorbées

couleur	Longueur d'onde (nm)
Infrarouge	> 780
rouge	~ 625-740
orange	~ 590-625
jaune	~ 565-590
vert	~ 520-565
bleu	~ 446-520
violet	~ 380-446
ultraviolet	< 380

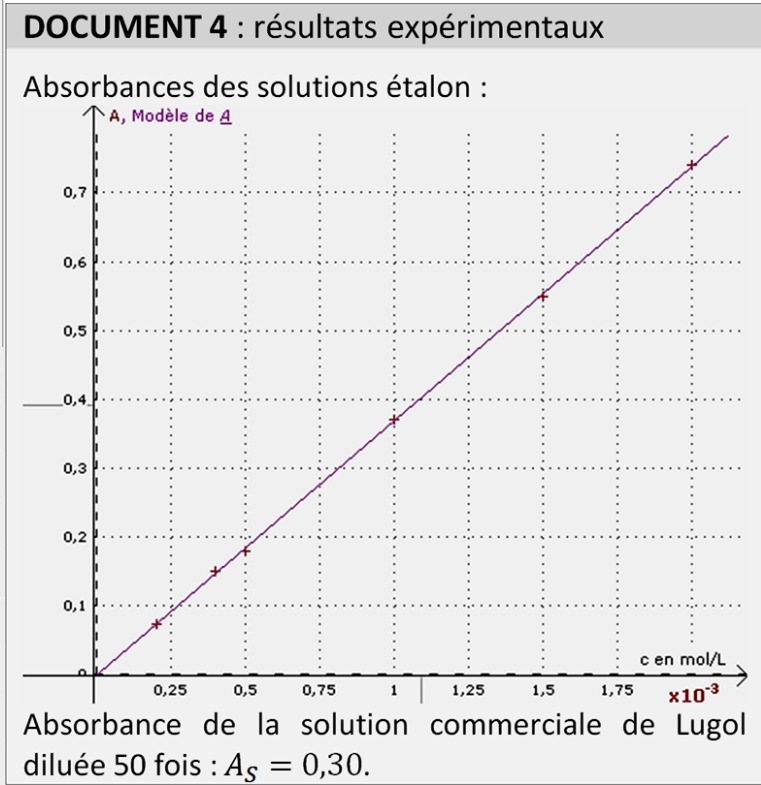
**DOCUMENT 3 : protocole du dosage**

**Étape 1 : dilution du Lugol**

- ▷ Préparer 250,0 mL d'une solution S de concentration 50 fois plus faible à celle du Lugol commercial.

**Étape 2 : dosage**

- ▷ Régler un spectrophotomètre à la longueur d'onde  $\lambda = 480$  nm.
- ▷ Mesurer les absorbances de solutions étalon de concentrations connues et reporter les valeurs dans un graphique représentant A en fonction de c.
- ▷ Mesurer l'absorbance de la solution S préparée à l'étape 1.



Les questions 1) et 2) sont indépendantes.

1) Dilution du Lugol

- a. La concentration de la solution de Lugol,  $C_0$ , est inconnue. À l'aide du document 3, exprimez la concentration de la solution S (fille)  $C_f$  en fonction de  $C_0$  (pas de calcul). (0,5)
- b. \*En utilisant la relation obtenue dans le b, exprimez et calculez le volume de prélèvement nécessaire de solution mère pour fabriquer la solution fille. (1,5)
- c. Nommez les deux verreries nécessaires à la préparation de la solution fille et les volumes correspondants. (1,5)

2) Dosage par étalonnage

- a. À l'aide d'informations extraites des documents, justifiez le choix de la longueur d'onde de la lumière utilisée dans le protocole de l'expérience. (1)
- b. Justifiez et donnez la couleur de la solution du Lugol en lumière blanche (raisonnement au choix par synthèse additive ou soustractive). (1,5)
- c. Expliquez le principe de la construction de la courbe d'étalonnage du document 4 de façon adaptée au cas présent et suffisamment détaillée. (2)
- d. Montrez que les résultats expérimentaux sont en accord avec la loi de Beer-Lambert. (1)
- e. Exploitez les résultats des documents pour déterminer la concentration en diiode dans la solution commerciale de Lugol. (1,5)
- f. Pour quelle raison le Lugo a-t-il été dilué 50 fois avant d'être dosé ? (1)

### Exercice II Précipité de sulfate d'argent

9,5

Lors de l'addition de 20 mL d'une solution de nitrate d'argent dans une autre de sulfate de sodium contenant  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol d'ions sulfate, un précipité blanc de formule  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  se forme par réaction entre les ions argent  $\text{Ag}^+$  et les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ . L'équation de la réaction est dans le tableau d'avancement ci-dessous.

Rq : Les ions sodium et nitrate également présents dans le mélange réactionnel sont spectateurs.

Donnée : concentration en ions  $\text{Ag}^+$ ,  $c_1 = 1,5 \cdot 10^{-1}$  mol. L<sup>-1</sup>

1) Vérifiez en rédigeant avec soin que les 20 mL versés de nitrate d'argent contiennent  $3,0 \cdot 10^{-3}$  mol d'ions argent. (1,5)

2) Complétez les deux premières lignes du tableau avec les **grandeurs**. Précisez les valeurs des quantités initiales pour l'E.I et la valeur de x. (1,5)

Équation		$2 \text{Ag}^+ (\text{aq})$	+	$\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	→	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s})$
Quantité de matière (mol)		$n(\text{Ag}^+)$		$n(\text{SO}_4^{2-})$		$n(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$
E.I.	x =					
E.C.T.	x					
E.F.	$x_{\text{max}} =$					

3) Complétez le début de la dernière ligne (1) avec les **grandeurs** puis rédigez une recherche d'avancement maximal pour déterminer la valeur de  $x_{\text{max}}$ . Précisez clairement le réactif limitant. (2,5)

4) Faites le bilan de matière de cette réaction chimique dans le tableau. (1,5)

5) a. Exprimez et calculez la masse molaire du sulfate d'argent  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . (1)

Données :  $M(\text{Ag}) = 107,9$  g.mol<sup>-1</sup>  $M(\text{S}) = 32,1$  g.mol<sup>-1</sup>  $M(\text{O}) = 16,0$  g.mol<sup>-1</sup>

b. Exprimez et calculez la masse de sulfate d'argent formé. (1)

Correction

Exercice I

1) a. Le Lugo est 50 fois avant d'être dosé, car une courbe d'étalonnage ne répond à la loi de Beer-Lambert que pour des concentrations faibles. Donc le Lugol est trop concentré et doit être dilué au préalable pour être dosé par étalonnage. (1)

b. La concentration de la solution S (fille)  $C_f$  est cinquante fois plus faible que  $C_0$ , d'où  $C_f = C_0 / 50$ . (0,5)

c. Donnée :  $V_f = 250,0$  mL

$C_0 V_0 = C_f V_f$  ou  $C_0 V_0 = C_0 V_f / 50$  On élimine  $C_0$

$V_0 = V_f / 50 = 250,0 / 50 = 5,0$  mL (1)

d. Pipette jaugée de 5,0 mL (1,5)

2) a. D'après le document 3, le maximum d'absorbance de la solution se situe aux alentours de 480 nm. Pour obtenir une plus grande précision de mesure, c'est à cette valeur de longueur d'onde que les mesures d'absorbance de la solution seront les plus précises en fonction de la concentration. (1)

b. le maximum d'absorption se situe dans la gamme 446 – 520 nm, elle absorbe donc dans le bleu. La solution apparaît donc de la couleur complémentaire à celle absorbée, c'est-à-dire jaune (synthèse soustractive). Si le bleu est absorbé, cela signifie que le rouge et le vert de la lumière blanche donc jaune par synthèse additive. (1,5)

c. Le technicien prépare six solutions de concentrations décroissantes de l'ordre de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> et mesure pour chacune d'elle les valeurs des différentes absorbances grâce à un spectrophotomètre auxquelles il ajoute la valeur zéro pour une concentration nulle. Il regroupe les résultats obtenus et établit la courbe  $A = f(C)$  qui constitue la courbe d'étalonnage. (2)

d. La courbe obtenue est une droite passant par l'origine qui est en accord avec la proportionnalité établie par la loi de Beer-Lambert entre l'absorbance et la concentration. (1)

e.  $1,50 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> ↔ 8,0 cm (1,5)

$C_f \leftrightarrow 4,3$  cm

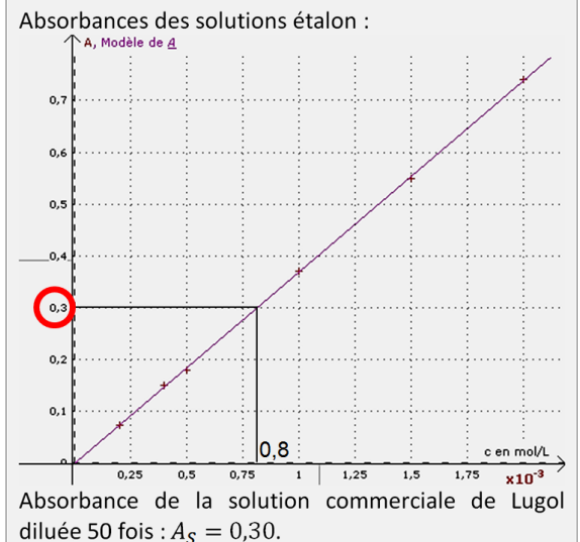
$C_f = 4,3 \times 1,50 \cdot 10^{-3} / 8,0 = 8,1 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>

Par construction sur la courbe, on obtient une concentration  $C_f = 0,8 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>

$C_0 = 50 C_f = 50 \times 0,8 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>

(ou  $C_0 = 50 \times 8,1 \cdot 10^{-4} = 4,1 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>)

DOCUMENT 4 : résultats expérimentaux



Exercice II

1) Donnée :  $V_1 = 20$  mL =  $20 \cdot 10^{-3}$  mol

$n_i(\text{Ag}^+) = c_1 \times V_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \times 20 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-3}$  mol d'ions argent.

2) Équation		$2 \text{Ag}^+ (\text{aq})$	+	$\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	→	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s})$
Quantité de matière		$n(\text{Ag}^+)$		$n(\text{SO}_4^{2-})$		$n(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$
E.I.	$x = 0$	$n_i(\text{Ag}^+) = 3,0 \cdot 10^{-3}$		$n_i(\text{SO}_4^{2-}) = 2,0 \cdot 10^{-3}$		$n_i(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0$
E.C.T.	$x$	$n_i(\text{Ag}^+) - 2x$		$n_i(\text{SO}_4^{2-}) - x$		$n_i(\text{Ag}_2\text{SO}_4) + x = x$
E.F.	$x_{\text{max}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$	$n_f(\text{Ag}^+) = n_i(\text{Ag}^+) - 2x_{\text{max}}$		$n_f(\text{SO}_4^{2-}) = n_i(\text{SO}_4^{2-}) - x_{\text{max}}$		$n_f(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = x_{\text{max}}$

3) Si  $\text{Ag}^+$  est le réactif limitant :

$n_f(\text{Ag}^+) = n_i(\text{Ag}^+) - 2 x_{\text{max}} = 0$

$x_{\text{max}} = n_i(\text{Ag}^+) / 2 = 3,0 \cdot 10^{-3} / 2$

$x_{\text{max}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  mol

4)  $n_f(\text{Ag}^+) = n_i(\text{Ag}^+) - 2 x_{\text{max}} = 3,0 \cdot 10^{-3} - (2 \times 1,5 \cdot 10^{-3}) = 0$  mol

$n_f(\text{SO}_4^{2-}) = n_i(\text{SO}_4^{2-}) - x_{\text{max}} = 2,0 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-3} = 0,5 \cdot 10^{-3}$  mol

$n_f(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = x_{\text{max}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  mol

5) a.  $M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 2 M(\text{Ag}) + M(\text{S}) + 4 M(\text{O}) = 107,9 + 32,1 + 4 \times 16,0 = 3,119 \cdot 10^2$  g.mol<sup>-1</sup>

b.  $m_f(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = n_f(\text{Ag}_2\text{SO}_4) \times M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-3} \times 3,119 \cdot 10^2 = 4,7 \cdot 10^{-1}$  g

Si  $\text{SO}_4^{2-}$  est le réactif limitant :

$n_f(\text{SO}_4^{2-}) = n_i(\text{SO}_4^{2-}) - x_{\text{max}} = 0$

$x_{\text{max}} = n_i(\text{SO}_4^{2-}) = 2,0 \cdot 10^{-3}$  mol

**$\text{Ag}^+$  est le réactif limitant et  $x_{\text{max}}$  vaut  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol.**