

Dosage de l'eau de Dakin

1. Introduction

L'eau de Dakin (ou liqueur de Dakin) est une solution aqueuse utilisée pour l'antisepsie des plaies. Le principe actif est l'eau de Javel, c'est-à-dire une solution équimolaire d'hypochlorite de sodium (Na^+ , ClO^-) et de chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-). Elle contient aussi du dihydrogénophosphate de sodium (H_2PO_4^- , Na^+) qui permet de maintenir un pH proche de 5 et du permanganate de potassium (MnO_4^- , K^+). Les ions permanganate permettent de stabiliser la solution vis à vis de la lumière et lui donnent sa couleur rose.

L'objectif de ces TP est d'effectuer un dosage photométrique de l'ion permanganate dans une eau de Dakin vendue en pharmacie, puis un dosage rédox de l'acide hypochloreux.

Solutions disponibles :

- ▷ Dakin de pharmacie.
- ▷ Solution de permanganate de potassium de concentration $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ▷ Solution d'iodure de potassium (I^- , K^+) à $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ▷ Solution de thiosulfate de sodium (Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ▷ Acide éthanoïque à $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ▷ Empoi d'amidon.

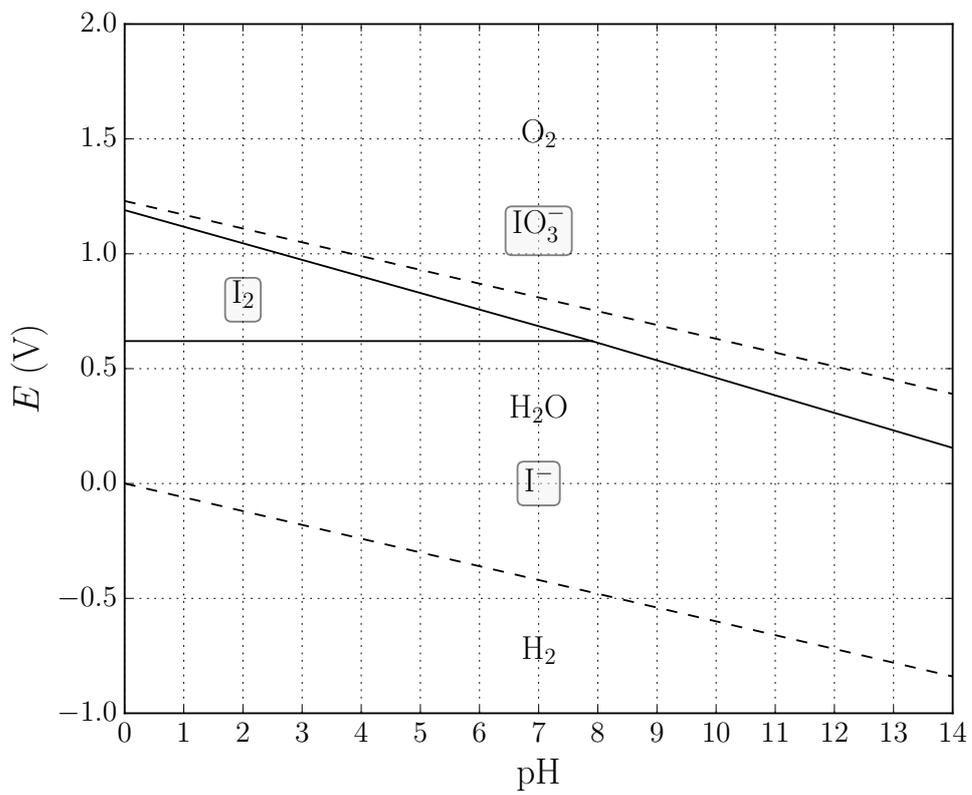
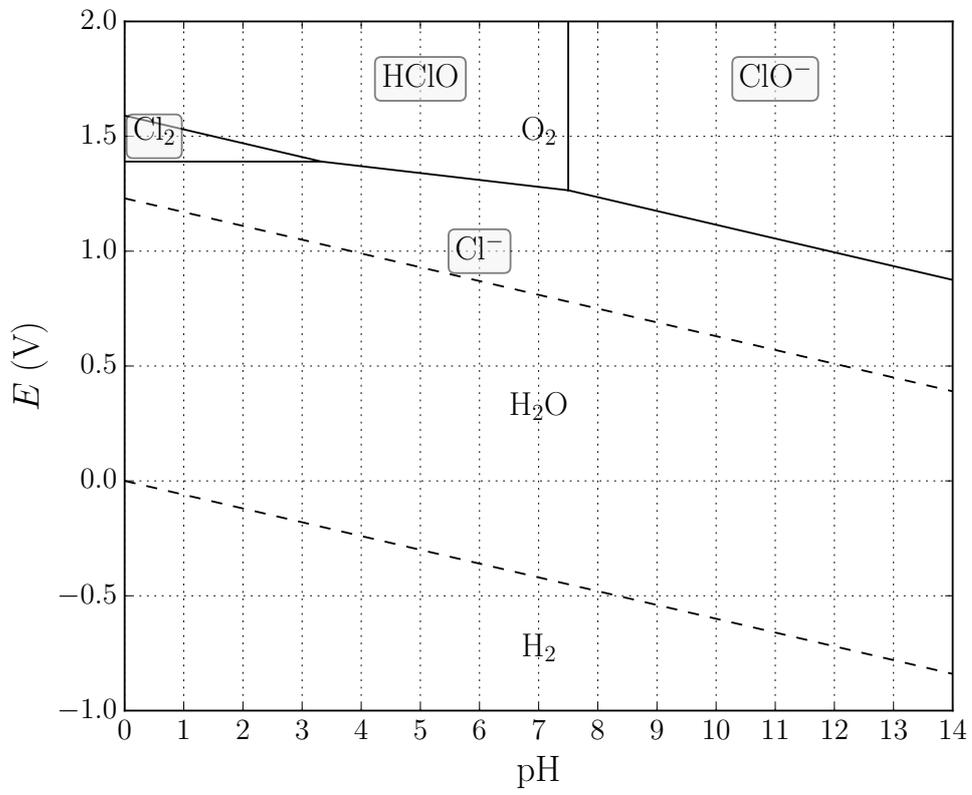
Matériel :

- ▷ Spectrophomètre.
- ▷ Burette de 25 mL.
- ▷ Fiole jaugée de 25 mL.
- ▷ Deux béchers de 100 mL.
- ▷ Quatre béchers de 50 mL.
- ▷ Pipette de 5 mL et propipette.

2. Données

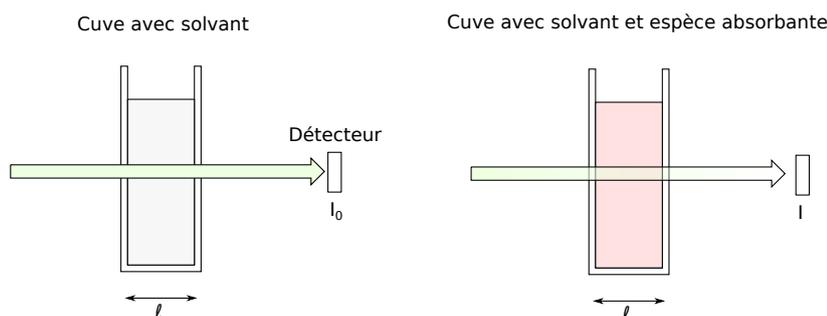
- ▷ Couple I_2/I^- , potentiel standard $E^0 = 0,62 \text{ V}$.
- ▷ Couple IO_3^-/I_2 , potentiel standard $E^0 = 1,19 \text{ V}$.
- ▷ Couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, potentiel standard $E^0 = 1,51 \text{ V}$.
- ▷ Couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, potentiel standard $E^0 = 0,09 \text{ V}$.

On donne ci-dessous les diagrammes potentiel-pH du chlore et de l'iode, superposés à celui de l'eau.



3. Dosage photométrique

Le spectrophotomètre permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde de rayonnement donnée. La solution est placée dans une cuve de largeur ℓ . Soit I_0 l'intensité lumineuse mesurée en l'absence de l'espèce absorbante et I l'intensité mesurée lorsque cette espèce est présente.



L'absorbance est définie par :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log(I_0) - \log(I) \quad (1)$$

Pour obtenir le rapport des intensités, il n'est pas nécessaire que le capteur soit étalonné pour fournir l'intensité absolue : il suffit qu'il donne une tension proportionnelle à l'intensité. Par ailleurs, l'absorbance est proportionnelle à la largeur de la cuve et à la concentration de l'espèce absorbante (loi de Beer-Lambert) :

$$A = \epsilon \ell c \quad (2)$$

ϵ est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce considérée à la longueur d'onde considérée. Pour faire une mesure fiable, on a intérêt à procéder à une longueur d'onde où ce coefficient est relativement grand.

Le spectrophotomètre est muni d'une fonction de *mise à zéro*, qui enregistre $-\log(I_0)$ afin de retrancher sa valeur dans les mesures suivantes, ce qui lui permet d'afficher directement l'absorbance. Il est aussi possible de réaliser la *mise à zéro* sur le spectre visible entier (I_0 dépend de la longueur d'onde) puis d'obtenir l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

L'ion permanganate (de couleur violette) présent dans l'eau de Dakin peut être dosé par photométrie, car il absorbe fortement le rayonnement de couleur verte. On procède à une longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$. À partir d'une solution de permanganate de potassium de concentration connue, on réalise différentes solutions afin d'obtenir l'absorbance en fonction de la concentration, ce qui permet de déterminer $\epsilon \ell$ par régression linéaire. La mesure d'absorbance de l'eau de Dakin permet alors de déterminer sa concentration en ion permanganate.

[1] Décrire le protocole permettant de réaliser quatre solutions de concentrations réparties entre $0,01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $0,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

[2] Réaliser les mesures et tracer l'absorbance en fonction de la concentration (en Python). Effectuer une régression linéaire.

[3] Déterminer la concentration en ion MnO_4^- du Dakin.

4. Dosage de l'acide hypochloreux

Pour doser l'acide hypochloreux (HClO) dans l'eau de Dakin, on utilise la méthode de Bunsen, qui consiste à le faire réagir avec un excès d'ion iodure (I^-). Le diiode produit (I_2) est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium ($S_2O_3^{2-}$, Na^+) de concentration connue. Il est important que l'iodure soit en large excès car il réagit avec le diiode pour former I_3^- , qui est soluble alors que I_2 ne l'est pas.

[4] Compte tenu du pH légèrement acide de l'eau de Dakin (pH=5), quelle est la forme prépondérante du chlore au degré d'oxydation +I ?

[5] Écrire la réaction de HClO avec I^- et justifier qu'elle est quantitative. Comment fait-elle évoluer le pH de la solution ?

[6] Justifier que I_2 se dismute en milieu basique et écrire l'équation de la réaction. Pour reformer I_2 , on ajoute de l'acide éthanoïque. Pourquoi est-il important d'ajouter cet acide après la réaction de l'acide hypochloreux avec l'ion iodure et non pas avant ?

[7] Prélever exactement 5,00 mL de Dakin et mélanger à 10 mL de la solution de iodure de potassium. Après agitation, ajouter 5 mL de la solution d'acide éthanoïque.

[8] Écrire la réaction de I_2 avec $S_2O_3^{2-}$ et justifier qu'elle est quantitative.

[9] Réaliser le dosage colorimétrique de I_2 . Ajouter une goutte d'empois d'amidon au moment du virage pour accentuer le changement de couleur. En déduire la quantité d'ion iodure oxydé lors de la réaction avec l'eau de Dakin.

[10] On suppose que l'oxydation de l'ion iodure par l'ion permanganate est négligeable. Déterminer la concentration de l'acide hypochloreux dans l'eau de Dakin puis valider l'hypothèse.

[11] Comparer le résultat à la concentration d'hypochlorite de sodium indiquée sur le flacon de Dakin. Pourquoi y-a-t-il une date limite d'utilisation ?

5. Complément

[12] Démontrer que l'ion MnO_4^- est bien réduit par l'ion iodure à pH=5.

[13] Déterminer les équations des trois segments de droite du diagramme potentiel-pH de l'iode.

6. Annexe : régression linéaire

Une régression linéaire peut être effectuée en Python avec la fonction `scipy.stats.linregress`. Si x , y sont les listes contenant les données, on effectue la régression de la manière suivante :

```
a, b, r_value, p_value, std_err = stats.linregress(x,y)
```

Pour représenter graphiquement le résultat, on trace la droite d'équation $y = ax + b$.