

ÉPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE

Durée : 6 heures

Coef. : 7

SUJET n°1

- Pratique expérimentale -

ANALYSE D'UNE SOLUTION DE SULFATE DE FER(III)

Interrogation préliminaire (à rendre)

*Après avoir lu le texte du sujet, répondre aux questions suivantes (durée maximale 30 min).
La calculatrice est interdite pour cette partie.*

Le matériel convenable ne sera délivré qu'après remise de cette feuille de choix.

Poste n°

1. Etalonnage par potentiométrie de la solution de thiocyanate de potassium (T) par la solution étalon de nitrate d'argent (A).

Donner le nom de l'appareil à utiliser.	
Indiquer le choix des électrodes ; préciser leur rôle (mesure ou référence).	
Nom et unité de la grandeur mesurée.	

2. Dosage par détection visuelle des ions chlorure de la solution (S) par la solution de thiocyanate de potassium (T) en présence d'une solution de nitrate d'argent (A) en excès.



Donner le nom de cette méthode de dosage des ions chlorure.	
Préciser l'espèce chimique introduite dans l'erlenmeyer qui sert d'indicateur de fin de réaction pour ce dosage.	

Expliquer pourquoi on ajoute de l'acide nitrique dans l'erenmeyer.	
--	--

3. Dosage spectrophotométrique des ions fer(III) de la solution (S).

Citer une autre méthode de dosage spectrophotométrique.	
---	--

Donner la signification des pictogrammes des solutions utilisées pour réaliser les fioles :

4. Etalonnage par détection visuelle d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Indicateur coloré à utiliser.	
Couleur avant l'équivalence. Couleur après l'équivalence.	
Choisir, en entourant son nom dans la liste ci-contre, un autre solide étalon utilisable avec cet indicateur coloré.	<input type="checkbox"/> Hydrogénophtalate de potassium <input type="checkbox"/> Hydrogencarbonate de potassium <input type="checkbox"/> Hydrogénodiiodate de potassium

5. Dosage par pH-métrie des cations de la solution (S) par la solution d'hydroxyde de sodium.

Appareil à utiliser.	
Choix des électrodes. Préciser leur rôle (mesure ou référence).	

ANALYSE D'UNE SOLUTION DE SULFATE DE FER(III)

Seule la calculatrice fournie par le centre d'examen est autorisée.

On se propose d'analyser une solution (S) de sulfate de fer(III) obtenue en introduisant dans une fiole jaugée de 1 L :

- une masse $m = 0,98 \text{ g}$ de sulfate de fer(III) pentahydraté ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 5 \text{ H}_2\text{O}$)
- un volume $V = 13,50 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique concentré à $C \approx 12 \text{ mol.L}^{-1}$.

On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Pour l'analyse de cette solution, il sera également utilisé :

- une solution d'hydroxyde de sodium à : $C_{\text{OH}} \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- une solution étalon (E) de sulfate de fer(III) dont la concentration en ions fer(III) est : $C_{\text{Fe}}(\text{E}) = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- une solution (T) de thiocyanate de potassium à : $C_{\text{SCN}} \approx 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$
- une solution étalon (A) de nitrate d'argent à : $C_{\text{Ag}} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Données (à 25 °C) :

- **Masses molaires**

Sulfate de fer(III) pentahydraté ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 5 \text{ H}_2\text{O}$)
 Acide oxalique dihydraté ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$)

$M_1 = 489,94 \text{ g.mol}^{-1}$
 $M_2 = 126,07 \text{ g.mol}^{-1}$

- **Constantes d'acidité de quelques acides :**

	pK_{a1}	pK_{a2}
Acide iodique HIO_3	0,8 (*)	
Acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,2	4,2
Acide phtalique $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	2,9	5,5
Dioxyde de carbone $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	6,4	10,3

(*) HIO_3 pourra être considéré comme un acide fort.

- **Produits de solubilité**

Solide	Couleur	pK_s
$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$	Brun	15,2
$\text{AgCl}(\text{s})$	Blanc	9,7
$\text{AgSCN}(\text{s})$	Blanc "laiteux"	11,9
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	Rouille	37

- **Constante de formation de complexes**

$\log \beta(\text{FeSCN}^{2+}) = 2,3$ $[\text{FeSCN}]^{2+}$ est un complexe de couleur rouge-orangé en solution aqueuse.




- **Conductivités molaires limites à dilution infinie**

	Ag⁺	NO₃⁻	K⁺	SCN⁻
$\lambda^\circ / \text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$	6,2	7,1	7,4	6,6

- **Zones de virage d'indicateurs colorés acido-basiques**

Indicateur	Teintes	Zones de virage (en pH)
Hélianthine	rouge – jaune	3,1 – 4,4
Bleu de bromothymol	jaune – bleu	6,0 – 7,6
Bleu de thymol	rouge – jaune – bleu	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6
Thymolphtaléine	Incolore – bleu	9,3 – 10,5
Phénolphthaléine	Incolore – rose	8,0 – 9,9
Rouge de méthyle	rouge – jaune	4,2 – 6,2

- **Données relatives à la sécurité**

Solutions de sulfate de fer(III) (S) et (E) Solutions de thiocyanate de potassium à 0,05 mol.L ⁻¹ et à 2 mol.L ⁻¹ Acide oxalique solide	
Solution d'acide chlorhydrique à 5 mol.L ⁻¹ Solution d'acide nitrique à 5 mol.L ⁻¹	
Solution de nitrate d'argent à 0,05 mol.L ⁻¹	

PLAN DE TRAVAIL

- Étalonnage d'une solution de thiocyanate de potassium (T) par une solution étalon de nitrate d'argent (A) (**potentiométrie**).
- Étalonnage d'une solution d'hydroxyde de sodium par pesée d'acide oxalique dihydraté (**détection visuelle**).
- Dosage des ions chlorure de la solution (S) par la solution de thiocyanate de potassium (T) en présence de la solution de nitrate d'argent (A) en excès (**détection visuelle**).
- Dosage des ions fer(III) de la solution (S) par spectrophotométrie d'absorption (**méthode des ajouts dosés**).
- Dosage des cations de la solution (S) par la solution d'hydroxyde de sodium (**pH-métrie**).

Dans ce sujet, il a été fait le choix de ne pas donner les valeurs des volumes à prélever avec les chiffres significatifs appropriés. Il appartient au candidat d'utiliser la verrerie adéquate pour tous les prélèvements à effectuer.

MANIPULATIONS

1. Étalonnage, par potentiométrie à courant nul, d'une solution de thiocyanate de potassium (T) par la solution étalon de nitrate d'argent (A).

Soient V_1 le volume attendu à l'équivalence et C_{SCN} la concentration molaire en ions thiocyanate de la solution (T).

Q1 - Écrire l'équation de la réaction de dosage.

Q2 - Établir l'expression de C_{SCN} .

Représenter sur un schéma précis et soigneusement annoté (réactifs, verrerie, électrodes) le dispositif correspondant à ce dosage. On choisira la prise d'essai E_1 de sorte que le volume V_1 soit raisonnable compte tenu des burettes utilisées. On précisera sur le schéma la valeur attendue du volume V_1 .

Appel n°1 : appeler l'examineur pour lui présenter la proposition de protocole expérimental ou en cas de difficulté.

- Réaliser ce dosage et tracer la courbe permettant de déterminer le volume à l'équivalence V_1 .

Q3 – Décrire le dosage par conductimétrie de la solution de thiocyanate de potassium (T) par la solution étalon de nitrate d'argent (A). Détailler toutes les informations nécessaires à sa réalisation et les observations attendues. Discuter de la précision de cette méthode.

2. Dosage par détection visuelle des ions chlorure de la solution (S) par la solution de thiocyanate de potassium (T) en présence d'une solution de nitrate d'argent (A) en excès.

- Introduire dans un erlenmeyer :
 - $E_2 = 5$ mL de solution (S)
 - $E'_2 = 25$ mL de solution de nitrate d'argent (A)
 - 4 mL d'acide nitrique à 5 mol.L^{-1}
 - 10 gouttes de l'indicateur coloré adéquat.

Expliquer le principe de ce dosage.

Écrire les équations des réactions se déroulant dans le bécher avant le début du dosage, au cours du dosage et à l'équivalence. Indiquer comment on peut repérer l'équivalence.

Appel n° 2 : Appeler l'examineur pour expliquer le principe du dosage et présenter les équations de réaction.

- Doser par la solution de thiocyanate de potassium (T). Le dosage sera considéré comme terminé lorsque la coloration rouge-orangée persiste au moins une dizaine de secondes..

Q4 - Montrer que :

$$C_{Cl} = \frac{C_{Ag} \times E'_2 - C_{SCN} \times V_2}{E_2}$$

Q5 - Indiquer si le résultat obtenu est cohérent avec la valeur attendue.

3. Dosage spectrophotométrique des ions fer(III) de la solution (S) par la méthode des ajouts dosés.

On dispose d'une solution étalon (E) de sulfate de fer(III) dont la concentration molaire en ions fer(III) est égale à $C_{Fe}(E) = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Diluer 10 fois la solution (S). Soit (S') la solution obtenue.
- Dans une série de 5 fioles jaugées de 50 mL, introduire les réactifs comme indiqué dans le tableau suivant. Dès que la gamme est prête, passer **immédiatement** les solutions au spectrophotomètre.

N° fiole	1	2	3	4	5
Volume de solution (S') / mL	10	10	10	10	10
Volume de solution (E) / mL	0	2	4	6	8
Solution d'acide chlorhydrique à 5 mol.L^{-1} / mL	1	1	1	1	1
Solution de thiocyanate de potassium à 2 mol.L^{-1} / mL	3	3	3	3	3
Eau distillée	Compléter à 50 mL				

- Les mesures sont faites à 480 nm.

Q6 - Calculer C_i la concentration molaire en ions fer(III) provenant de la solution étalon (E) dans chaque fiole i ($i = 1$ à 5). Détailler un seul calcul.

- Tracer la courbe $A_i = f(C_i)$ et y indiquer les paramètres de la modélisation ainsi que le coefficient de corrélation.

Montrer que $A_i = a \times C_i + b$, a et b étant des constantes.

Appel n°3 : Appeler l'examineur pour expliquer la méthode d'obtention de la concentration molaire en ions fer(III) provenant de la solution (S) dans la fiole i .

Q7 - Déterminer la concentration molaire en ions fer(III) de la solution (S), notée C_{Fe} .

Q8 - Exprimer la concentration molaire en ions sulfate C_{SO_4} de la solution (S) à partir de C_{Fe} .

Q9 - Indiquer si le résultat obtenu est cohérent avec la valeur attendue.

4. Étalonnage par détection visuelle d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Cet étalonnage est effectué par pesée d'acide oxalique dihydraté ($H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$).

Q10 - Écrire l'équation de la réaction de dosage.

Q11 - Déterminer l'ordre de grandeur de la masse m_4 d'acide oxalique dihydraté à peser pour obtenir 100 mL d'une solution étalon à $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$.

Réaliser deux solutions étalons à partir de deux masses m_4 et m_4' voisines de celle calculée en Q11.

Q12 - Établir l'expression permettant de calculer la concentration molaire de la solution d'hydroxyde de sodium C_{OH} en fonction des données de l'énoncé.

Représenter sur un schéma précis et soigneusement annoté (réactifs, indicateur coloré, masse à peser, verrerie) le dispositif correspondant à cet étalonnage pour une prise d'essai $E_4 = 25 \text{ mL}$ en solution étalon.

On précisera le volume versé à l'équivalence V_4 compte tenu de la valeur de la masse m_4 calculée.

Appel n°4 : Appeler l'examineur pour lui présenter la proposition de protocole expérimental ou en cas de difficulté.

5. Dosage pH-métrique des cations de la solution (S) par la solution d'hydroxyde de sodium.

Le candidat pourra choisir pour ce dosage d'utiliser un titrateur automatique.

Soient C_H la concentration en ions hydrogène de la solution (S) et C_{Fe} la concentration en ions fer(III) de la solution (S).

Soit V_5 le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

Q13 - Écrire les équations des réactions mises en jeu dans ce dosage.

- Dans un becher, introduire une prise d'essai $E_5 = 10$ mL de solution (S).
Doser par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_{OH} .
Tracer la courbe permettant de déterminer le volume à l'équivalence V_5 .

Interpréter l'allure de la courbe de la simulation en annexe page 9.

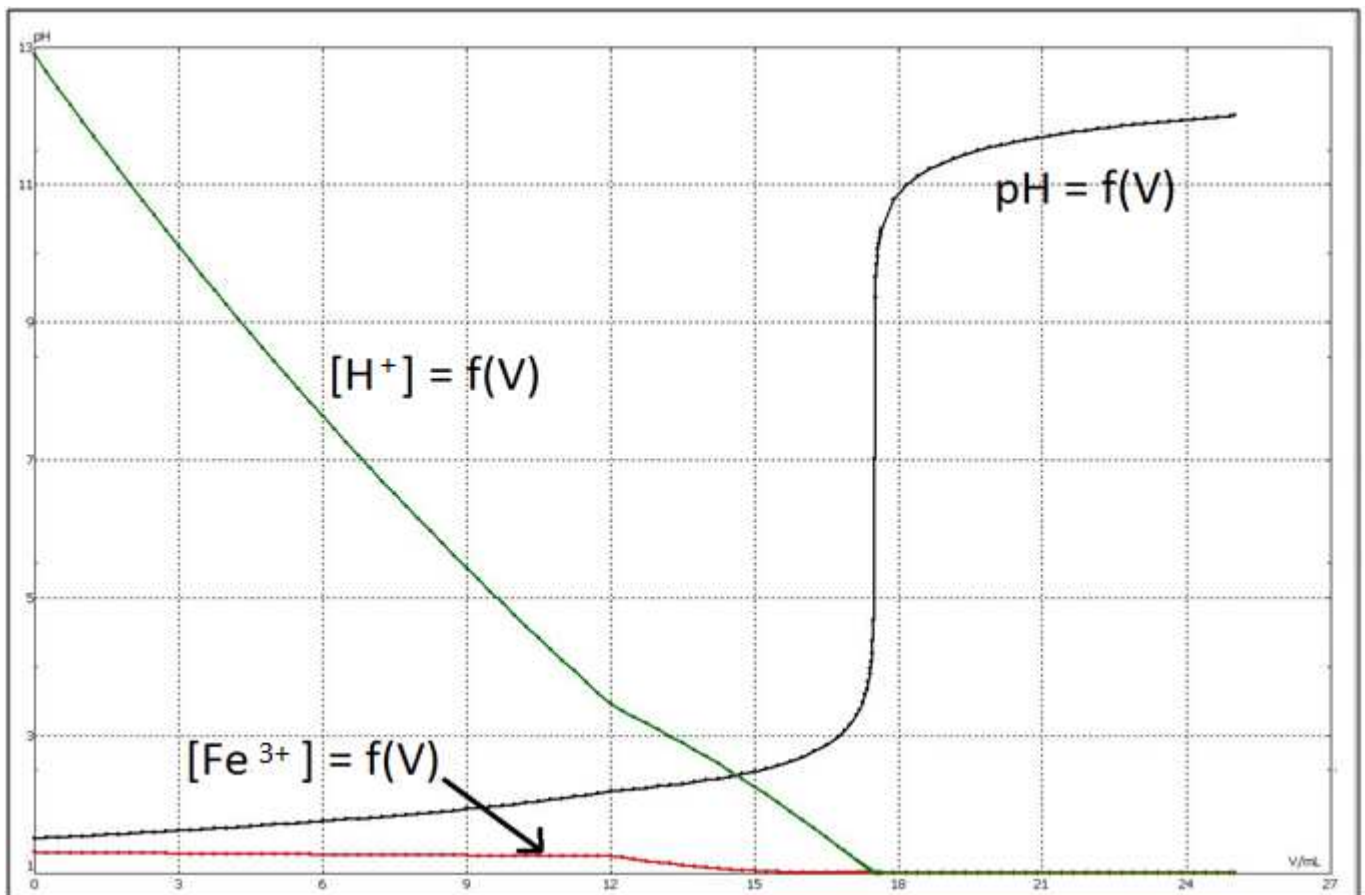
Appel n° 5 : appeler l'examineur pour expliquer le raisonnement suivi ou en cas de difficultés.

Q14 - Établir la relation entre C_{OH} , C_H , C_{Fe} , E_5 et V_5 .

Q15 - On note $C_5 = C_H + 3 \times C_{Fe}$. Déterminer C_5 à partir de V_5 puis comparer cette valeur aux résultats expérimentaux obtenus aux parties 2, 3.

ANNEXE

Simulation, à l'aide du logiciel Dozzaqueux®, de l'évolution du pH et des concentrations en ions H^+ et Fe^{3+} lors du dosage de la solution (S) par une solution d'hydroxyde de sodium non carbonatée



Poste n°

FEUILLE DE RESULTATS

1. Étalonnage, par potentiométrie à courant nul, d'une solution de thiocyanate de potassium (T) par la solution étalon de nitrate d'argent (A). (Précision : 1,2 %)

$E_1 =$

$V_1 =$

Concentration retenue : $C_{SCN} = (\quad \pm \quad)$

2. Dosage par détection visuelle des ions chlorure de la solution (S) par la solution de thiocyanate de potassium (T) en présence d'une solution de nitrate d'argent (A) en excès. (Précision : 1,5 %)

<i>Volume à l'équivalence</i>	$V_2 =$	$V'_2 =$	$V''_2 =$ (si nécessaire)
<i>Concentration calculée</i>	$C_{Cl} =$	$C'_{Cl} =$	$C''_{Cl} =$ (si nécessaire)

Vérification de la concordance :

Concentration retenue : $C_{Cl} = (\quad \pm \quad)$

3. Dosage spectrophotométrique des ions fer(III) de la solution (S). (Précision : 3 %)

<i>Numéro de la fiole</i>	1	2	3	4	5
<i>Concentration en ions Fe^{3+} provenant de la solution E</i>					
<i>Absorbance A lue</i>					

Concentration retenue : $C_{Fe} = (\quad \pm \quad)$

Concentration en ions sulfate : $C_{SO4} = (\quad \pm \quad)$

4. Étalonnage par détection visuelle d'une solution d'hydroxyde de sodium. (Précision : 0,8 %)

Masse d'étalon mesurée	$m_4 =$	$m'_4 =$	$m''_4 =$ (si nécessaire)
Volume à l'équivalence	$V_4 =$	$V'_4 =$	$V''_4 =$ (si nécessaire)
Concentration calculée	$C_{OH} =$	$C'_{OH} =$	$C''_{OH} =$ (si nécessaire)

Vérification de la concordance :

Concentration retenue : $C_{OH} = (\quad \pm \quad)$
--

5. Dosage pH-métrique des cations de la solution (S) par la solution d'hydroxyde de sodium. (Précision : 1,5 %)

$V_5 =$

Concentration retenue : $C_5 = (\quad \pm \quad)$
