

BTS CHIMISTE (CHEXP-P02)

Session 2007

NOM du candidat : .

Prénom :

N° d'inscription :

EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE

- Pratique expérimentale -

Durée : 6 heures

Coef. : 7

SUJET N° 2

FICHE DE CHOIX (à rendre)

LISTE DE MATERIEL ET DE PRODUITS NECESSAIRES A LA MISE EN ŒUVRE DU DOSAGE DE LA SOLUTION (S) CONTENANT DU CHLORURE DE POTASSIUM ET DU CHLORURE DE NICKEL.

*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

Étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium.

Choix de l'indicateur coloré :	
Couleur de l'indicateur coloré :	<ul style="list-style-type: none">• Avant l'équivalence :• Après l'équivalence :
Citer un autre composé chimique pouvant remplacer l'hydrogénodiodate de potassium lors de l'étalonnage.	

Dosage pH-métrique de l'acidité totale libérée par la résine échangeuse d'ions.

Quel appareil faut-il utiliser ?	
Quelles électrodes doit-on choisir ?	<ul style="list-style-type: none">• Électrode de mesure :• Électrode de référence :

Dosage des ions chlorure par potentiométrie à intensité imposée.

Quels appareils faut-il utiliser ?	
Quelles électrodes doit-on choisir ? Préciser leur rôle respectif.	
Quel est le nom de la grandeur mesurée par cette méthode ? Quelle est son unité ?	

DOSAGE D'UNE SOLUTION (S) CONTENANT DU CHLORURE DE POTASSIUM ET DU CHLORURE DE NICKEL
--

La solution (S) est composée de :

- chlorure de nickel (II), $C_{Ni} \approx 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$
- chlorure de potassium, $C_K \approx 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$

TRAVAIL A EFFECTUER

ETALONNAGES

- Étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium par pesées d'hydrogénodiiodate de potassium.
- Étalonnage du nitrate d'argent par le thiocyanate d'ammonium en présence d'alun ferrique.

DOSAGES

- Les cations de la solution (S) sont échangés lors du passage à travers une résine échangeuse d'ions. Les ions H^+ libérés par la résine sont alors dosés, par pH-métrie, à l'aide de la solution étalonnée d'hydroxyde de sodium.
- Les ions chlorure sont dosés, par potentiométrie à intensité imposée, par la solution étalonnée de nitrate d'argent.
- Les ions nickel (II) sont dosés par spectrophotométrie d'absorption moléculaire en utilisant la méthode des ajouts dosés.

MANIPULATIONS

1. Étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium à environ $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'étalonnage est effectué par pesées d'hydrogénodiiodate de potassium, $KH(IO_3)_2$, en présence d'indicateur coloré. On pourra tiédir pour favoriser la dissolution. Prévoir un volume V_1 à l'équivalence de 15 mL environ. Deux essais concordants sont demandés.

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

Q2- *Calculer la masse m d'hydrogénodiiodate de potassium (masse molaire M) à utiliser pour chaque essai.*

Q3- *Établir la formule littérale qui permet de calculer la concentration C_{OH} de la solution d'hydroxyde de sodium.*

Q4- *Justifier le choix de l'indicateur coloré.*

Q5- *Expliquer en quoi les essais réalisés sont effectivement concordants.*

Remplir la feuille de résultats.

2. Dosage global des cations de la solution (S) par pH-métrie.

2.1. Préparation de la résine.

On dispose d'une résine échangeuse de cations, de type $R-SO_3^-H^+$, placée dans une colonne. Cette résine a été traitée par de l'acide chlorhydrique à 2 mol.L^{-1} .

Repérer le pH de l'eau déminéralisée grâce à un papier pH. Faire s'écouler le liquide surnageant. Rincer la résine avec de l'eau déminéralisée jusqu'à neutralité de l'éluat (vérifier le pH grâce à un papier pH). Vérifier que l'éluat ne contient plus d'ions chlorure grâce à un test au nitrate d'argent.

Q6- Indiquer le rôle des rinçages à l'eau déminéralisée.

Q7- Préciser quel serait le type d'erreur sur le dosage en l'absence de ces rinçages.

2.2. Échange d'ions.

Prélever $E_2 = 10 \text{ mL}$ de la solution (S) à doser et les faire passer à travers la résine échangeuse d'ions $R-SO_3^-H^+$ en faisant couler le liquide le long de la paroi de la colonne.

Éluer avec de l'eau déminéralisée en faisant couler le liquide le long de la paroi de la colonne. On utilisera entre 30 à 50 mL d'eau déminéralisée versée par fraction de 5 mL en utilisant une pipette Pasteur. Le débit de la colonne est réglé afin que l'écoulement se fasse lentement (1 goutte toute les 2 s). Récupérer dans un bécher de 150 mL la totalité de l'éluat : le volume total ne doit pas dépasser 100 mL. On vérifiera que la totalité de la solution (S) est bien passée à travers la colonne en utilisant le papier pH.

Q8- Écrire, pour chaque cation de la solution (S), l'équation traduisant les échanges qui ont lieu avec la résine.

Q9- En déduire la relation existant entre la quantité de matière d'ions H^+ libérés par la résine et les quantités de matière des cations de la solution (S).

Q10- Pourquoi faut-il arrêter l'éluat lorsque la valeur du pH est redevenue identique à celle de l'eau déminéralisée?

Q11- Citer deux applications des résines échangeuses d'ions en chimie.

2.3. Dosage pH-métrique par la soude étalonnée.

Doser les ions H^+ libérés par la résine, à l'aide de la solution d'hydroxyde de sodium préalablement étalonnée, de concentration C_{OH^-} ; le suivi du dosage sera effectué par pH-métrie. On appelle V_2 le volume à l'équivalence. Tracer la courbe de dosage.

Q12- Écrire l'équation de la réaction de dosage.

Q13- Donner l'expression littérale de la concentration en ions H^+ , C_{H^+} .

Q14- Donner la relation liant les concentrations en ion nickel (II), C_{Ni} et en ion potassium, C_K , de la solution (S) avec la concentration en ions HO^- , C_{OH^-} , V_2 et E_2 .

Remplir la feuille de résultats.

Régénération de la résine.

Régénérer la résine en utilisant une solution d'acide chlorhydrique de concentration 2 mol.L^{-1} . Verser cette solution par fraction de volume égale à 5 mL et interrompre l'éluat lorsque le pH de l'éluat se situe au voisinage de 1.

3. Étalonnage de la solution de nitrate d'argent à environ $6,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans un erlenmeyer, verser un volume $E_3 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent, ajouter 10 mL d'acide nitrique au demi et environ quelques gouttes d'une solution d'alun ferrique. Doser la solution de nitrate d'argent par la solution étalon de thiocyanate d'ammonium dont la concentration exacte, C_{SCN} , sera précisée par le centre d'examen. On appelle V_3 le volume à l'équivalence.

Q15- Indiquer les équations des différentes réactions se déroulant au cours du dosage.

Q16- Préciser le rôle de l'alun ferrique dans ce dosage.

Q17- Donner l'expression littérale de la concentration en ion Ag^+ , C_{Ag} .

Q18- Indiquer un autre dosage permettant d'étalonner le nitrate d'argent en précisant les conditions opératoires (réactif titrant, indicateur coloré, nature du milieu).

Remplir la feuille de résultats.

4. Dosage des ions chlorure de la solution (S) par potentiométrie à courant imposé.

Introduire une prise d'essai $E_4 = 10 \text{ mL}$ de solution (S) dans un bécher de 150 mL ; ajouter 100 mL d'eau déminéralisée. Plonger les électrodes convenables dans la solution.

Effectuer les réglages nécessaires pour fixer le courant à $10 \mu\text{A}$. Titrer par la solution de nitrate d'argent précédemment étalonnée. Tracer la courbe correspondante. On appelle V_4 le volume relevé à l'équivalence.

Q19- Écrire l'équation de la réaction mise en jeu dans ce dosage.

Q20- Donner l'expression littérale de C_{Cl} , concentration en ions chlorure dans (S).

Q21- En utilisant le faisceau de courbes intensité-potentiel proposé en annexe (page 7/9), expliquer l'allure de la courbe obtenue.

5. Dosage des ions Ni^{2+} de la solution (S) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

Les ions nickel (II) sont dosés par la méthode des ajouts dosés. On dispose d'une solution étalon (E) de chlorure de nickel (II) de concentration exacte $C_E = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

On prépare une série de cinq fioles jaugées de 50 mL :

Numéro de la fiole F_i	1	2	3	4	5
Volume de solution étalon (E) en mL	0	5	10	15	20
Volume de solution (S) en mL	20	20	20	20	20
Volume d'eau	Compléter à 50 mL				

Les mesures d'absorption sont réalisées à la longueur d'onde $\lambda = 394 \text{ nm}$.

Effectuer ensuite les mesures de l'absorbance A des différentes fioles, remplir le tableau de la fiche de résultats.

Q22- Calculer la concentration molaire C_i en ions Ni^{2+} provenant de la solution (E) dans chacune des cinq fioles F_i . Remplir le tableau de la feuille de résultats et tracer la courbe représentant A en fonction de C_i .

Q23- Rappeler la loi de Beer-Lambert, définir chaque terme et préciser son unité.

Q24- Montrer que l'absorbance A peut se mettre sous la forme : $A = a C_i + b$.

Donner les expressions littérales de a et b en fonction des grandeurs intervenant dans la loi de Beer-Lambert.

Q25- En déduire une méthode permettant de calculer la concentration en ions Ni^{2+} provenant de la solution (S), dans les différentes fioles.

Q26- En déduire la concentration C_{Ni} en ions nickel (II) de la solution (S).

Remplir la feuille de résultats.

6. Conclusion : détermination de la concentration en ions potassium dans la solution (S).

Les concentrations en ions Ni^{2+} et Cl^- dans la solution (S) ont été déterminées ; une relation entre C_{H^+} , C_{Ni} et C_{K} a été trouvée à la question Q14.

Q27. Calculer la concentration C_{K} à partir de ces résultats.

Q28. Par quelle technique d'analyse quantitative aurait-on pu déterminer directement la concentration en ions K^+ dans la solution (S) ?

DONNEES (à 25°C)

Masse molaire

Hydrogénodiiodate de potassium : $M = 389,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Constante d'acidité

$\text{HIO}_3/\text{IO}_3^-$: $\text{pK}_a = 0,8$

Zones de virage d'indicateurs colorés acido-basiques

Indicateur	Couleur en milieu acide – basique	zone de virage (en pH)
Hélianthine	rouge – jaune	3,1 – 4,4
Bleu de bromothymol	jaune – bleu	6,0 – 7,6
Phénolphtaléine	incolor – rose vif	8,0 – 9,9
Rouge de méthyle	rouge – jaune	4,2 – 6,2

Constante de formation de complexe

$[\text{FeSCN}]^{2+}$: $\lg \beta = 2,3$

Produits de solubilité

AgCl : $\text{pK}_s = 9,8$

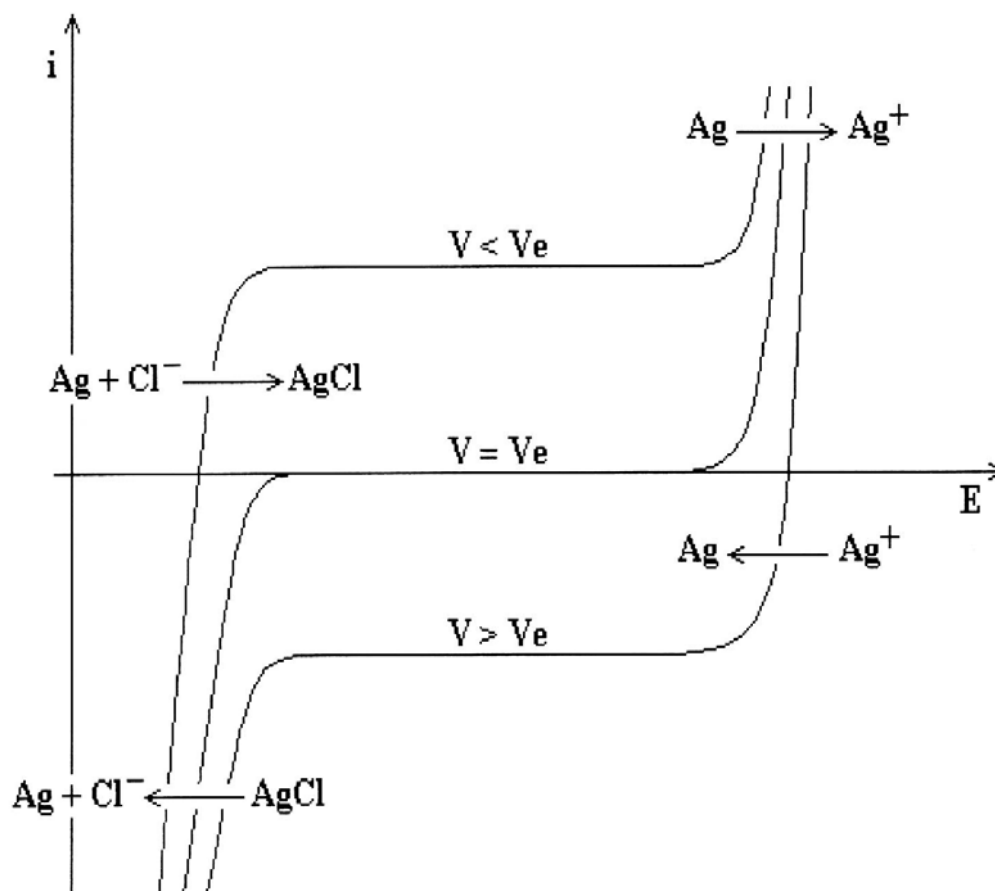
AgSCN : $\text{pK}_s = 12,0$

Potentiels standards par rapport à l'ESH

	$\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$	$\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$
$E^0(\text{V})$	0,80	0,22

ANNEXE

Faisceau de courbes intensité-potentiel
(dosage des ions chlorure par une solution de nitrate d'argent)



FEUILLE DE RESULTATS

1. Etalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium (précision 0,5 %)

Masse d' hydrogénodiiodate de potassium pesée	$m =$	$m' =$	(si nécessaire) $m'' =$
Volume à l'équivalence	$V_1 =$	$V'_1 =$	$V''_1 =$
Concentration calculée	$C_1 =$	$C'_1 =$	$C''_1 =$

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

2. Dosage global des cations de la solution (S) par pH-métrie (précision 1,5 %).

$V_2 =$	$C_{H^+} = \quad \pm$
---------	-----------------------

3. Etalonnage de la solution de nitrate d'argent par volumétrie (précision 0,5 %)

$V_3 =$	$C_{Ag} =$
$V'_3 =$	$C'_{Ag} =$

Concentration retenue : $C_{Ag} = \quad \pm$

4. Dosage des ions Cl^- de la solution (S) par potentiométrie à courant imposé (précision 1 %)

$V_4 =$	$C_{Cl} =$
---------	------------

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

5. Dosage des ions Ni²⁺ de la solution (S) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire (précision 2 %)

Numéro de la fiole	1	2	3	4	5
Concentration en ions Ni ²⁺ provenant de la solution (E)					
Absorbance A lue					

Concentration retenue :

$C_{Ni} = \pm$

Conclusion :

$C_K =$