

BTS CHIMIST4 (CHEXP-P01)

Session 2007

NOM :

Prénom :

N° d'inscription :

EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE

- Pratique expérimentale -

Durée : 6 heures

Coef. : 7

SUJET N°4

FICHE DE CHOIX

LISTE DE MATERIEL ET DE PRODUITS NECESSAIRES A LA MISE EN ŒUVRE DU DOSAGE DE LA SOLUTION (S) CONTENANT DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DU CHLORURE DE FER (II)

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

Dosage des ions fer (II) par la solution d'ions cérium (IV) par potentiométrie à intensité non nulle

Quel appareil de mesure doit-on utiliser ?	
Quelles électrodes doit-on choisir ?	

Dosage des ions chlorure par potentiométrie à intensité nulle

Quel appareil de mesure doit-on utiliser ?	
Quelles électrodes doit-on choisir ? Préciser leur rôle.	

Dosage de l'acidité et de la concentration en ions fer (II) de la solution (S) par l'hydroxyde de sodium

Indiquer deux méthodes possibles pour étalonner une solution d'hydroxyde de sodium :

DOSAGE D'UNE SOLUTION (S) CONTENANT DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DU CHLORURE DE FER (II)

Les concentrations approximatives dans la solution (S) sont :

- ions fer (II) : $C_{Fe} \sim 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- acide chlorhydrique : $C_{HCl} \sim 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

TRAVAIL A EFFECTUER

ETALONNAGE

Étalonnage de la solution de cérium (IV) par le sel de Mohr [volumétrie]

DOSAGES

Les ions fer (II) et H_3O^+ sont dosés par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue [conductimétrie].

Les ions fer (II) sont dosés par la solution de cérium (IV) [potentiométrie à courant imposé].

Les ions fer (II) sont ensuite dosés par spectrophotométrie d'absorption moléculaire [méthode de la droite d'étalonnage].

Les ions chlorure sont dosés par une solution étalonnée de nitrate d'argent [potentiométrie à intensité nulle]

MANIPULATIONS

1. ETALONNAGE DE LA SOLUTION D'IONS CERIUM (IV) PAR UNE SOLUTION DE SEL DE MOHR.

La solution d'ions cérium (IV) a une concentration C_{Ce} voisine de $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ est placée dans la burette. Le sel de Mohr, de masse molaire M , a pour formule $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.

Q1- Après avoir écrit l'équation de la réaction de dosage, calculer la masse m_1 de sel de Mohr à peser pour avoir une chute de burette de 15 mL.

- Dissoudre une masse m_1 de sel de Mohr, pesée avec précision et proche de 1,8 g.
- Transvaser dans une fiole jaugée de 100 mL.
- Ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Placer dans un erlenmeyer :
 - $E_1 = 10 \text{ mL}$ de la solution de sel de Mohr.
 - Environ 30 mL d'acide sulfurique dilué au dixième.
 - 3 gouttes de ferroïne (solution contenant un complexe rouge : $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$)
- Verser la solution de cérium (IV) jusqu'au virage de l'indicateur.

Faire deux essais concordants. Soient V_1 et V'_1 les volumes relevés à l'équivalence.

Q2- L'indicateur coloré est la ferroïne. Préciser comment fonctionne ce type d'indicateur et quels sont les critères pour son choix lors d'un dosage.

Q3- Établir la formule littérale qui permet de calculer la concentration C_{Ce} de la solution en ions cérium (IV).

Q4- On aurait pu aussi doser les ions cérium (IV), en présence d'un excès d'ions iodure par une solution d'ions thiosulfate à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Écrire les équations des réactions mises en jeu et en déduire le volume de solution d'ions thiosulfate versé à l'équivalence (on dose 10 mL de solution de cérium (IV) de concentration égale à $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$).

2. DOSAGE DE L'ACIDITE ET DES IONS FER (II) DE LA SOLUTION (S)

Le dosage est suivi par conductimétrie.

Introduire dans un grand bécher une prise d'essai $E_2 = 5 \text{ mL}$ de la solution (S). Ajouter 300 mL d'eau. Doser par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_{NaOH} voisine de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (la concentration exacte de la solution sera fournie par le centre d'examen). Tracer la courbe représentant la conductance en fonction du volume versé ; soit V_2 et V_3 les volumes relevés aux équivalences.

Compléter la feuille de résultats.

Q5- Ecrire les équations des réactions mises en jeu dans ce dosage.

Q6- Expliquer l'allure de la courbe obtenue.

Q7- Exprimer les concentrations C_{H^+} en ions H_3O^+ et C_2 en ions Fe^{2+} dans la solution (S). En déduire la concentration C_{HCl} en acide chlorhydrique de la solution (S).

3. DOSAGE DES IONS FER (II) PAR LES IONS CERIUM (IV) PAR POTENTIOMETRIE A COURANT NON NUL

Prise d'essai : $E_4 = 5 \text{ mL}$ de la solution (S).
Ajouter 10 mL d'une solution acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} .

Plonger les électrodes.

Régler le montage de façon à obtenir, entre celles-ci, un courant de $1 \mu\text{A}$.

Procéder au dosage en versant la solution d'ions cérium (IV) à la burette.
Déterminer le volume à l'équivalence, V_4 .

Compléter la feuille de résultats.

Q8- Écrire l'équation de la réaction de dosage. En déduire la relation donnant la concentration C_4 en ions fer (II) dans la solution (S).

Q9- En utilisant le faisceau de courbes intensité potentiel joint (page 7/8), justifier l'allure de la courbe obtenue.

Q10- Donner l'allure de la courbe que l'on obtiendrait si on avait effectué le dosage en biampérométrie à ΔE imposé.

4. DOSAGE DES IONS FER (II) PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE

Les ions fer (II) forment avec l'orthophénanthroline un complexe rouge-orangé, $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$.

On dispose d'une solution étalon (E) de chlorure de fer (II) de concentration exacte :
 $C_E = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Dans une série de cinq fioles jaugées de 50 mL, introduire :

Numéro de la fiole	1	2	3	4	5
Volume de solution étalon (E) / mL	0	2	5	10	15
Solution de chlorure d'hydroxylammonium / mL	10	10	10	10	10
Solution d'orthophénanthroline / mL	5	5	5	5	5
Solution d'éthanoate de sodium	Compléter à 50 mL				

- Diluer 100 fois la solution (S) à doser. Soit (S') la solution obtenue.
- A partir de la solution diluée (S'), préparer deux fioles X et Y de volume V_f égal à 50 mL en prélevant des volumes V_x et V_y de solution (S') ; ajouter dans chaque fiole 10 mL de solution de chlorure d'hydroxylammonium et 5 mL d'orthophénanthroline ; compléter avec la solution d'éthanoate de sodium. Attendre 5 minutes avant de faire la mesure d'absorbance.
- Se placer à la longueur d'onde de 495 nm.
- Mesurer la réponse du spectrophotomètre pour les fioles de la gamme étalon, puis pour les fioles X et Y.

Q11- Énoncer la loi de Beer-Lambert en précisant le nom et l'unité des différentes grandeurs, ainsi que les conditions de validité de la loi.

Q12- Calculer la concentration C_i en ions Fe^{2+} dans chacune des fioles i de la gamme étalon. Détailler le calcul sur un exemple puis remplir la feuille de résultats. Tracer la courbe représentant $A = f(C_i)$

Q13- Préciser les valeurs des volumes choisies pour V_x et V_y pour les fioles X et Y après avoir déterminé la valeur du volume maximal de la solution (S') à prélever.

Q14- A partir des réponses en absorbance pour les fioles X et Y, calculer la concentration C_{Fe} en ions Fe^{2+} dans la solution (S). Détailler le calcul en donnant toutes les explications nécessaires pour une des deux fioles.

Compléter la feuille de résultats.

5. DOSAGE DES IONS CHLORURE DE LA SOLUTION (S) PAR POTENTIOMETRIE A COURANT NUL

- Introduire une prise d'essai $E_5 = 10$ mL de solution (S) dans un bécher de 150 mL ; ajouter 50 mL d'eau déminéralisée.
- Plonger les électrodes convenables dans la solution.
- Titrer par la solution de nitrate d'argent dont la concentration C_{Ag} est fournie avec précision par le centre d'examen.
- Tracer la courbe correspondante $\Delta E = f(V_{AgNO_3})$. On appelle V_5 le volume relevé à l'équivalence.

Compléter la feuille de résultats.

Q15- Écrire l'équation de la réaction mise en jeu dans ce dosage

Q16- Etablir la relation permettant de calculer la concentration C_{Cl} en ions chlorure dans la solution (S). Calculer la concentration C_{Cl} .

Q17- On aurait pu aussi utiliser la méthode de Mohr pour effectuer ce dosage. Préciser quel est l'indicateur à utiliser et écrire l'équation de la réaction qui permet de repérer l'équivalence. Indiquer les conditions de pH optimales pour cette méthode.

Q18- Donner la relation existant entre la concentration en ions chlorure et celles des ions Fe^{2+} et H_3O^+ .

DONNEES (A 25 °C)

Masse molaire

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O} = 392,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Produits de solubilité

composé	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	AgCl	AgOH	Ag_2CrO_4
pKs	15	9,7	7,8	12

Constante d'acidité

$\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-} : \text{pKa} = 6.4$

Conductivités molaires ioniques limites ($\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$), λ°

Ion	H^+	Na^+	$\frac{1}{2} \text{Fe}^{2+}$	Cl^-	HO^-
λ°	35,0	5,0	5,0	7,6	19,8

Potentiels standard d'oxydo-réduction (par rapport à l'E.S.H.)

Couple	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$	Ag^+/Ag	I_2/I^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
E° / V	0,77	1,44	1,06	0,80	0,54	0,09

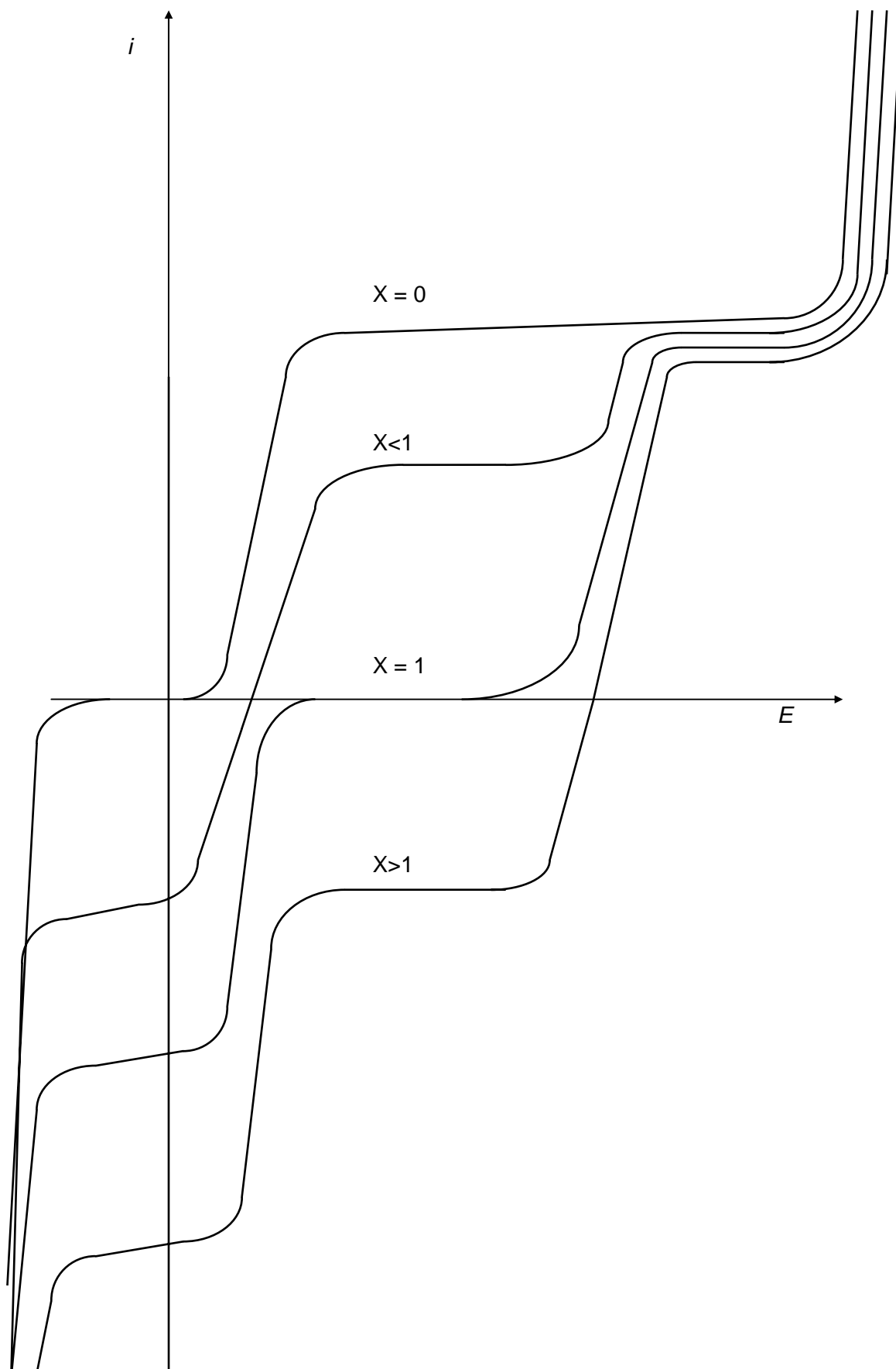
$[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}$: bleu ; $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$: rouge-orange

Électrode au calomel saturé : $E_{\text{ref}} = 0,25 \text{ V}$

Électrode au sulfate de mercure (I) : $E_{\text{ref}} = 0,64 \text{ V}$

Courbes intensité potentiel pour le dosage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+}

X est le rapport : volume versé / volume à l'équivalence



FEUILLE DE RESULTATS

NOM du candidat :
 Prénom :
 Poste :
 N° d'inscription :

1. Etalonnage de la solution de cérium(IV) (précision 0,5 %)

Masse de sel de Mohr pesée /g	Volume de Ce(IV) versé /mL	Concentration en ions Ce^{4+} /mol.L ⁻¹
$m_1 =$	$V_1 =$	$C_1 =$
	$V'_1 =$	$C'_1 =$
$m''_1 =$	$V''_1 =$	$C''_1 =$

Concentration C_{Ce} retenue : ±

2. Dosage des ions H_3O^+ et Fe^{2+} par conductimétrie (précision 1 %)

$V_2 =$ $V_3 =$
 $C_{H^+} =$ ± $C_2 =$ ±
 $C_{HCl} =$ ±

3. Dosage des ions fer(II) par potentiométrie à courant imposé (précision 1 %)

$V_4 =$ $C_4 =$ ±

4. Dosage des ions fer(II) de (S) par spectrophotométrie (précision 2 %)

Numéro de la fiole	2	3	4	5	X	Y
Concentration molaire C en ions fer (II)						
Absorbance A lue						

Avec $V_x =$ et $V_y =$

Concentration C_{Fe} retenue : ±

5. Concentration C_{Cl} en ions chlorure de la solution (S) obtenue par potentiométrie à intensité nulle (précision 1 %)

$V_5 =$	C_{Cl} ±
---------	---