

BTS CHIMISTE

Session 2008

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 D'UNE SOLUTION (S) CONTENANT DU DIHYDROGENOPHOSPHATE DE POTASSIUM ET DE L'ACIDE ASCORBIQUE.

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 :

Citer un autre composé chimique pouvant remplacer l'hydrogénéphthalate de potassium lors de l'étalonnage.

Dosage pH-métrique.

Citer les deux électrodes que l'on doit choisir.

Dosage de l'acide ascorbique par potentiométrie à intensité imposée.

Quels appareils faut-il utiliser ?

Quelles électrodes doit-on choisir ? Préciser leur rôle respectif.

Dosage de l'acide phosphorique par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

Quel est le type de technique utilisée ?

Les volumes de prélèvement doivent-ils être précis ? (oui / non : rayer la réponse fausse)

Solution (A) d'iodate
Solution (B) de réactif molybdique
Solution (E) étalon

oui / non
oui / non
oui / non

DOSAGE D'UNE SOLUTION (S) CONTENANT DU DIHYDROGENOPHOSPHATE DE POTASSIUM ET DE L'ACIDE ASCORBIQUE

La solution (S) est composée de :

- dihydrogénophosphate de potassium, KH_2PO_4 , $C_P \approx 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$
- acide ascorbique, noté HAsc, $C_A \approx 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

TRAVAIL A EFFECTUER

ETALONNAGES

- Étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium par pesées d'hydrogénéphthalate de potassium.
- Étalonnage de l'iodate de potassium par une solution de thiosulfate titrée.

DOSAGES

- Les acides de la solution (S) sont dosés par pH-métrie.
- L'acide ascorbique est dosé, par potentiométrie à intensité imposée, en présence d'un excès de la solution d'iodate de potassium et d'iodure de potassium par la solution de thiosulfate titrée.
- L'ion dihydrogénophosphate est dosé par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

MANIPULATIONS

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

L'étalonnage est effectué par pesées d'hydrogénéphthalate de potassium, noté KHA, en présence d'indicateur coloré. 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'hydrogénéphthalate 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.*

Remplir la feuille de résultats.

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

Prélever $E_2 = 20$ mL de la solution (S) et doser par la solution d'hydroxyde de sodium préalablement étalonnée. On appelle V_2 le volume relevé à l'équivalence recherchée.

Q5- Indiquer sur le graphe donné en annexe 1 (page 6/9, à joindre à la copie), dans les trois zones, les réactions de dosage mises en jeu.

Q6- Donner la relation permettant le calcul de C_T , concentration en acide total. En déduire la relation entre V_2 , E_2 , C_P , C_A et C_{OH} .

Q7- Préciser l'indicateur coloré à utiliser pour repérer le volume V_2 .

Q8- On pourrait rendre plus forte, par ajout d'un réactif, la deuxième acidité de l'ion dihydrogénophosphate. Préciser la formule de ce réactif et justifier son rôle en écrivant une équation de réaction.

Remplir la feuille de résultats.

3. Étalonnage de la solution d'iodate de potassium à environ $1,5 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Dans un erlenmeyer, verser un volume $E_3 = 10$ mL de solution d'iodate de potassium ; ajouter 10 mL d'acide sulfurique au 1/5 et 10 mL d'iodure de potassium à 10 %. Titrer par la solution étalon de thiosulfate dont la concentration exacte, C_{thio} , sera précisée par le centre d'examen, en présence de thiodène. On appelle V_3 le volume à l'équivalence.

Q9- Ecrire les équations des différentes réactions mises en jeu au cours du dosage.

Q10- La quantité d'iodure de potassium utilisée doit elle être précise ? Justifier.

Q11- Donner l'expression littérale de la concentration en iodate, C_{iodate} .

Remplir la feuille de résultats.

4. Dosage de l'acide ascorbique de la solution (S) par potentiométrie à courant imposé.

Introduire dans un bécher de 150 mL une prise d'essai $E_4 = 10$ mL de solution (S).

Ajouter 10 mL d'acide sulfurique au 1/5 puis une prise d'essai $E'_4 = 20$ mL de la solution d'iodate de potassium précédemment étalonnée.

Introduire enfin 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 100 g.L^{-1} .

Plonger les électrodes convenables dans la solution. Effectuer les réglages nécessaires pour fixer l'intensité du courant à $1 \mu\text{A}$.

Titre par la solution étalon de thiosulfate. Tracer la courbe correspondante. On appelle V_4 le volume relevé à l'équivalence.

Q12- Ecrire les équations des réactions qui ont lieu successivement :

- entre les ions iodate et l'acide ascorbique (les couples qui interviennent sont IO_3^-/I^- et $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)
- entre les ions iodate et les ions iodure (les couples qui interviennent sont IO_3^-/I_2 et I_2/I^-)
- entre le diiode et les ions thiosulfate (les couples qui interviennent sont I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

Q13- Donner l'expression littérale de C_A , concentration en acide ascorbique dans (S).

Q14- Compléter les cases vides de l'annexe 2 (page 7/9, à joindre à la copie). En utilisant le faisceau de courbes intensité-potentiel proposé en annexe 2, justifier l'allure de la courbe obtenue.

Remplir la feuille de résultats.

5. Dosage du dihydrogénophosphate de potassium de la solution (S) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

On dispose d'une solution étalon (E) de dihydrogénophosphate de potassium de concentration exacte $C_E = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On dispose également d'une solution d'iodate de potassium (A) et d'une solution de réactif vanadomolybdique (B).

Diluer la solution (S) 10 fois pour obtenir la solution (S').

On prépare une série de cinq fioles jaugées de 100 mL ; **la solution (B) est à introduire en dernier.** Préparer également la solution convenable qui servira de blanc pour réaliser le zéro.

Numéro de la fiole F_i	1	2	3	4	5
Volume de solution étalon (E) / mL	0	2	4	6	8
Volume de solution (S') / mL	5	5	5	5	5
Solution (A)	10 mL				
Solution (B)	20 mL				
Volume d'eau	Compléter à 100 mL				

Les mesures d'absorbance sont réalisées à la longueur d'onde $\lambda = 400 \text{ nm}$.

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

Q15- Calculer la concentration molaire C_i en dihydrogénophosphate 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 .

Q16- Définir l'absorbance. Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant l'unité des grandeurs mises en jeu. La méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption moléculaire exige-t-elle que la solution soit colorée ?

Q17- Montrer que l'absorbance A peut se mettre sous la forme : $A = a \times C_i + b$.

Donner les expressions littérales de a et b en fonction des grandeurs intervenant dans la loi de Beer-Lambert et de la concentration C_p en ions dihydrogénophosphate dans la solution (S).

Q18- On exprime souvent la concentration en ions dihydrogénophosphate en pourcentage massique de P_2O_5 .

Exprimer ce pourcentage sachant que la densité de la solution (S) est $d = 1,020$. Faire le calcul numérique.

Q19- Expliquer le rôle de la solution (A).

Remplir la feuille de résultats.

6. Conclusion

Q20- Les résultats obtenus par les différentes méthodes sont-ils cohérents (un calcul d'écart relatif est attendu) ?

Remplir la feuille de résultats.

DONNEES (à 25°C)

Masse molaire (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Hydrogénophthalate de potassium, noté KHA : $M = 204,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

P_2O_5 : $142,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

KH_2PO_4 : $136,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constantes d'acidité

Acide phtalique H_2A

$\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$: $\text{pK}_{a1} = 2,9$; $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$: $\text{pK}_{a2} = 5,4$

Acide ascorbique HAsc : $\text{pK}_a = 4,2$

Acide phosphorique H_3PO_4 : $\text{pK}_{a1} = 2,1$; $\text{pK}_{a2} = 7,2$; $\text{pK}_{a3} = 12,3$

Zones de virage d'indicateurs colorés acido-basiques

Indicateur	Teintes	Zone de virage (en pH)
Hélianthine	rouge – jaune	3,1 – 4,4
Bleu de bromothymol	jaune – bleu	6,0 – 7,6
Phénolphtaléine	incolore – rose vif	8,0 – 9,9
Rouge de méthyle	rouge – jaune	4,2 – 6,2

Formule brute de l'acide ascorbique (ou vitamine C) :

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, noté HAsc

Produits de solubilité

Ag_3PO_4 : $\text{pK}_s = 9,8$

Potentiels standards par rapport à l'ESH

	E^0 en V
$\text{IO}_3^- / \text{I}_2$	1,19
$\text{IO}_3^- / \text{I}^-$	1,10
I_2 / I^-	0,54
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
Acide déhydroascorbique / acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	0,18

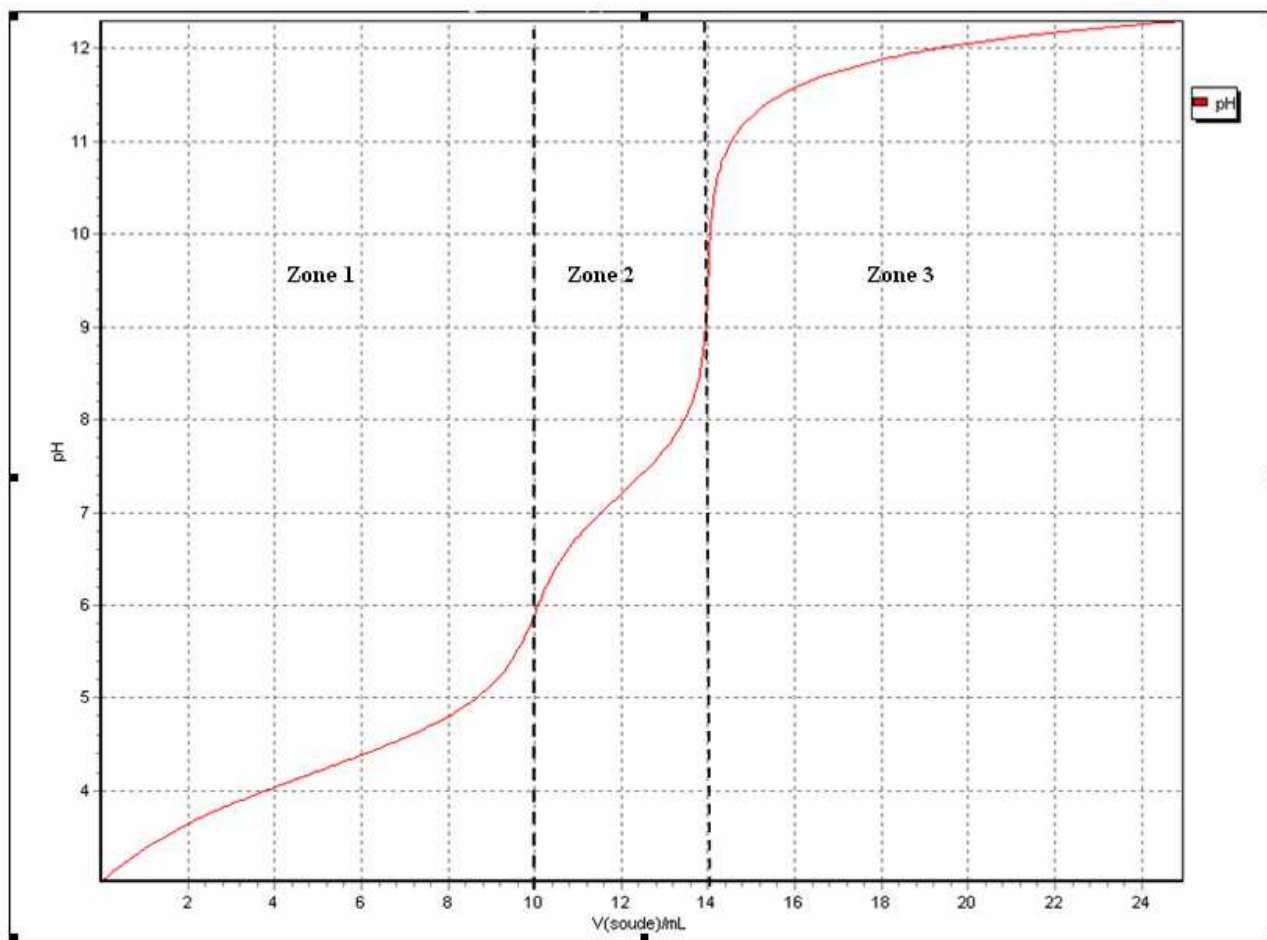
Équivalence KH_2PO_4 et P_2O_5 : 1 KH_2PO_4 correspond à $\frac{1}{2}$ P_2O_5

Remarque sur la méthode 5 :

Le réactif B (de couleur jaune) donne avec les ions phosphate un complexe jaune de phosphovanadomolybdate de potassium, qui absorbe vers 400 nm ; en présence d'un réducteur tel que l'acide ascorbique, ce complexe donne lentement du bleu de molybdène qui absorbe vers 830 nm.

ANNEXE 1

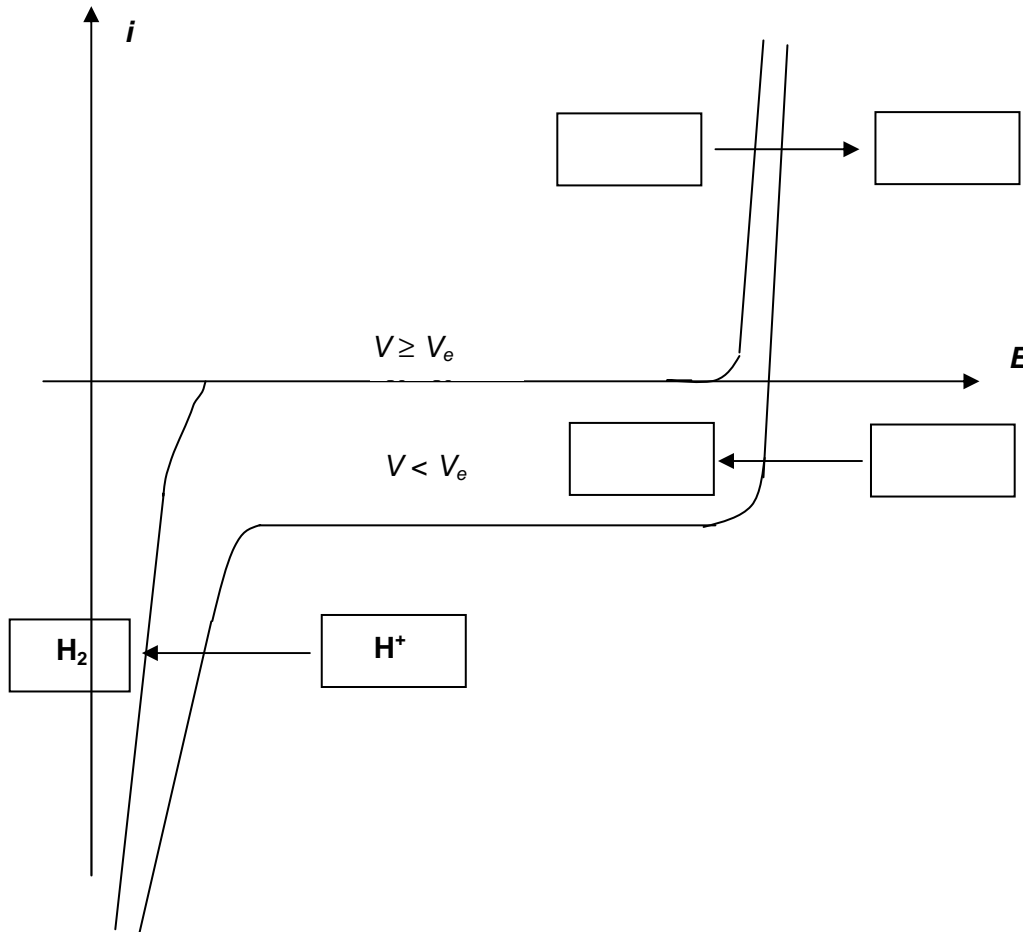
Simulation du dosage de 20 mL de solution (S) par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,100 mol.L⁻¹



ANNEXE 2

Faisceau de courbes intensité-potentiel

Le seul couple électroactif est I_2/I^-



FEUILLE DE RESULTATS

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

Masse d'hydrogénophthalate 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 : $C_{OH} =$ \pm

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

$V_2 =$	$C_T =$
---------	---------

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

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

Concentration retenue : $C_{iodate} =$ \pm

4. Dosage de l'acide ascorbique de la solution (S) par potentiométrie à courant imposé, $i = 1 \mu A$. (précision 1 %)

$V_4 =$	$C_A =$
---------	---------

Concentration retenue : $C_A =$ \pm

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

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

Concentration retenue :

$C_p = \quad \pm$

$\%P_2O_5 =$

Conclusion :

C_T (méthode 2)		Concordance en %
C_T (méthode 4 et 5)		