

BTS CHIMISTE

Session **2008**

NOM du candidat :

Prénom :

N° d'inscription :

EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE - Pratique expérimentale -

Durée : 6 heures

Coef. : 7

SUJET N°4

FICHE DE CHOIX (à rendre)

**LISTE DE MATERIEL ET DE PRODUITS NECESSAIRES A LA MISE EN ŒUVRE
DE L'ANALYSE ET DU TRAITEMENT PARTIEL
DE LA SOLUTION (S), DECHET CHIMIQUE DE LABORATOIRE**

*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

Etalonnages

Etalonnage	Etalonnage de la solution (E) de dichromate de potassium par la solution de fer (II)	Etalonnage de la solution d'EDTA disodique par la solution de zinc (II)
Choix de l'indicateur coloré		
Couleur de l'indicateur coloré	<ul style="list-style-type: none">• Avant l'équivalence :• Après l'équivalence :	<ul style="list-style-type: none">• Avant l'équivalence :• Après l'équivalence :

Dosage des ions dichromate de (S) par potentiométrie à courant imposé

Quel montage faut-il utiliser ?	
Quelles électrodes doit-on choisir ? (préciser s'il s'agit d'électrode(s) de mesure ou de référence)	

Dosage de l'ensemble des éléments fer et chrome de (S) par potentiométrie à courant nul en présence de HgY^{2-}

Quel appareil faut-il utiliser ?	
Quelles électrodes doit-on choisir ? (préciser s'il s'agit d'électrode(s) de mesure ou de référence)	

La solution (S) à analyser pourrait constituer un déchet chimique de laboratoire à traiter à la suite de manipulations de chromimétrie.

La solution (S) a été ici préparée en mélangeant par litre de solution, en présence d'acide sulfurique:

- environ $6,0 \times 10^{-3}$ mol de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$;
- environ $2,0 \times 10^{-2}$ mol de sulfate de fer (II) et d'ammonium $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2, 2 H_2O$, encore appelé sel de Mohr.

Le traitement d'un déchet chimique de laboratoire de ce type consiste en l'élimination des ions dichromate présents en excès à l'aide d'une solution de sulfite de sodium puis à la précipitation des cations métalliques présents sous forme d'hydroxydes à l'aide de chaux afin d'obtenir des boues de volume plus restreint. Seule l'étape de réduction des ions dichromate en excès sera réalisée ici.

TRAVAIL A EFFECTUER

ETALONNAGES

- Étalonnage d'une solution (E) de dichromate de potassium par une solution de fer (II) de concentration connue [volumétrie]
- Étalonnage d'une solution d'EDTA disodique par une solution de zinc (II) de concentration connue [volumétrie]

DOSAGES

- Les ions dichromate de (S) sont dosés par la solution de fer (II) [potentiométrie à courant imposé]
- L'ensemble des éléments fer et chrome de (S), après réduction des ions dichromate et ajout d'un excès d'EDTA, sont dosés par la solution de zinc (II) [potentiométrie à courant nul en présence du complexe HgY^{2-}]
- Les ions potassium de (S) sont dosés par photométrie de flamme [méthode des ajouts dosés]

MANIPULATIONS

1. Dosage des ions dichromate de (S) par la solution de fer (II) de concentration connue, voisine de $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ [potentiométrie à courant imposé]

Placer dans un becher de 100 ou 150 mL :

- une prise d'essai $E_1 = 25 \text{ mL}$ de la solution (S) ;
- environ 10 mL d'acide sulfurique dilué au 1/5 ;
- le minimum d'eau déminéralisée pour immerger les électrodes convenablement choisies.

Placer les électrodes convenablement choisies dans la solution, Effectuer les réglages nécessaires pour fixer l'intensité du courant à une valeur indiquée par le centre.

Verser la solution de fer (II) de concentration $C(\text{Fe}^{2+})$ connue, voisine de $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (la valeur exacte de la concentration sera fournie par le centre d'examen) et tracer le graphe correspondant au dosage.

Déterminer le volume versé à l'équivalence V_1 .

Q1- Donner l'équation de la réaction associée à la transformation qui s'est produite entre les ions dichromate et les ions fer (II) lors de la préparation de la solution (S).

Q2- Montrer que les ions dichromate ont été apportés en excès lors de la préparation de (S).

Q3- Cette transformation pouvant être considérée comme totale, en déduire l'ordre de grandeur de la concentration en ions dichromate C_1 , de la concentration en ions fer (III) C_2 , de la concentration en ions potassium C_3 et de la concentration en ions chrome (III) C_4 dans la solution (S) (les résultats seront donnés avec une précision en accord avec celle des données de l'énoncé).

Q4- Etablir la relation littérale qui exprime la concentration C_1 en ions dichromate de (S) en fonction notamment de $C(\text{Fe}^{2+})$.

Q5- Compléter le faisceau de courbes intensité-potentiel fourni en annexe (page 7/8, à rendre avec la copie) en indiquant les formules des oxydants et réducteurs mis en jeu dans les réactions électrochimiques symbolisées par les flèches, puis justifier à l'aide de ce faisceau de courbes, l'allure de la courbe obtenue lors du dosage.

Remplir la feuille de résultats

2. Etalonnage de la solution (E) de dichromate de potassium de concentration voisine de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ [volumétrie]

Placer dans un erlenmeyer :

- une prise d'essai $E_2 = 50 \text{ mL}$ de solution (E) de dichromate de potassium ;
- environ 10 mL d'acide sulfurique dilué au 1/5 ;
- environ 5 mL d'acide phosphorique ;
- 8 à 10 gouttes de l'indicateur convenable.

Attendre si nécessaire quelques minutes afin que l'indicateur prenne la teinte attendue [à noter au tableau après que la fiche de choix a été rendue].

Verser la solution de fer (II) de concentration $C(\text{Fe}^{2+})$ connue voisine de $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (la valeur exacte de la concentration sera fournie par le centre d'examen), jusqu'au virage de l'indicateur.

On appelle V_2 le volume versé à l'équivalence.

Q6- Donner la relation littérale qui permet de calculer la concentration en ions dichromate dans (E), soit $C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_E$, puis celle qui permet de calculer la concentration en ions potassium dans (E), soit $C(\text{K}^+)_E$.

Q7- Rappeler le principe de fonctionnement du type d'indicateur utilisé et indiquer comment s'effectue le choix de l'indicateur.

Remplir la feuille de résultats

3. Dosage des ions potassium de (S) par photométrie de flamme [méthode des ajouts dosés]

Préparer 100 mL de solution (S') par dilution de la solution (S) au dixième.

Préparer une série de cinq fioles jaugées de 100 mL selon le tableau suivant :

Fiole	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
Volume V _{S'} de solution diluée (S') / mL	10	10	10	10	10
Volume V _{E_i} de solution étalon (E) / mL	0	2	4	6	8
Eau déminéralisée	q.s.p 100 mL				

Effectuer les mesures avec les différentes fioles : soit R_i la réponse de l'appareil pour la fiole F_i.

Q8- Calculer la concentration molaire C_i en ions potassium provenant de la solution (E) dans chaque fiole puis tracer la courbe représentant R_i en fonction de C_i.

Q9- Montrer que R_i peut se mettre sous la forme R_i = a × C_i + b.

Q10- Proposer, **en la justifiant**, une méthode (graphique ou numérique) permettant de calculer la concentration en ion potassium provenant de (S') dans chaque fiole, puis la concentration C(K⁺)_{S'} en ions potassium dans la solution diluée (S').

Q11- En déduire la valeur de la concentration C₃ en ion potassium dans (S).

Remplir la feuille de résultats

4. Etalonnage de la solution d'EDTA disodique de concentration voisine de 5,0 × 10⁻² mol.L⁻¹ [volumétrie]

Placer dans un erlenmeyer :

- une prise d'essai E₃ = 10 mL de la solution étalon de sulfate de zinc de concentration C_{Zn} connue, fournie par le centre d'examen et voisine de 5,0 × 10⁻² mol.L⁻¹ ;
- environ 20 mL de tampon ammoniacal ;
- l'indicateur choisi.

Verser à la burette la solution d'EDTA disodique jusqu'au virage de l'indicateur.

On appelle V₃ le volume versé à l'équivalence.

Q12- Donner l'équation de la réaction associée à ce dosage.

Q13- Donner l'expression de la concentration de la solution d'EDTA disodique, C_Y.

Remplir la feuille de résultats

5. Dosage de la totalité des éléments chrome et fer de la solution (S) [potentiométrie à courant nul en présence du complexe HgY^{2-}]

Placer dans un becher de 250 mL de forme haute, dans l'ordre indiqué :

- une prise d'essai $E_4 = 20$ mL de solution (S) ;
- ajouter sous la hotte 10 mL de solution de sulfite de sodium (Na_2SO_3) à environ 10 g/L ;
- environ 50 mL d'eau déminéralisée ;
- une prise d'essai $E_5 = 25$ mL de la solution d'EDTA disodique précédemment étalonnée.

Chauffer pendant 15 à 20 minutes à une température voisine de 70 à 80 °C.

Refroidir et ajouter dans l'ordre :

- environ 50 mL d'eau déminéralisée ;
- de l'hexaméthylènetétramine jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 5 et 6 (à vérifier à l'aide d'un pH-mètre) ;
- 3 gouttes de solution du complexe HgY^{2-} à $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

Placer les électrodes convenablement choisies dans la solution puis verser à la burette la solution étalon de sulfate de zinc de concentration C_{Zn} connue, voisine de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (la valeur exacte de la concentration sera fournie par le centre d'examen) et tracer le graphe correspondant au dosage.

Il pourra être judicieux de préparer deux solutions en parallèle, dont une servira pour un essai rapide.

Déterminer le volume versé à l'équivalence, V_4 .

Q14- Établir l'équation de la réaction subie par les ions dichromate de (S) lors de l'ajout de la solution de sulfite de sodium, le milieu étant fortement acide ($\text{pH} < 1$). On admettra que les ions fer (III) ne réagissent pas lors de l'ajout de la solution de sulfite de sodium.

Q15- Pourquoi est-il conseillé d'effectuer cet ajout sous hotte ?

Q16- Donner les équations des réactions de complexation ayant lieu lors de l'ajout de la solution d'EDTA disodique :

- à froid ;
- lors du chauffage du mélange réactionnel.

Q17- Donner l'équation de la réaction observée lors de l'ajout de la solution de sulfate de zinc.

Q18- Exprimer le potentiel pris par l'électrode de mesure avant l'équivalence, puis justifier qualitativement l'allure de la courbe de dosage.

Q19- Etablir l'expression donnant C_T , concentration totale en éléments chrome et fer dans la solution (S).

Q20- Établir les expressions :

- de la concentration C_{Cr} en élément chrome dans (S) en fonction de la concentration C_3 en ions potassium dans (S) ;
- de la concentration C_2 en ions fer (III) dans (S) en fonction de C_T et de C_3 ;
- de la concentration C_4 en ions chrome (III) dans (S) en fonction de C_2 ;
- de la concentration C_1 en ions dichromate dans (S) en fonction de C_T et de C_4 .

Q21- Par quelle technique peut-on, par exemple dans un centre de traitement de déchets, déterminer les teneurs en éléments tels que le chrome ou le fer ?

Remplir la feuille de résultats

DONNEES (A 25 °C)

Toxicité

Le dioxyde de soufre est un gaz toxique par inhalation, très soluble dans l'eau.

Constantes d'acidité

$\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2 / \text{HSO}_3^-$: $\text{pK}_a = 1,9$	$\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$: $\text{pK}_a = 7,2$
$\text{H}_4\text{Y} / \text{H}_3\text{Y}^-$: $\text{pK}_a = 2,1$	$\text{H}_3\text{Y}^- / \text{H}_2\text{Y}^{2-}$: $\text{pK}_a = 2,7$
$\text{H}_2\text{Y}^{2-} / \text{HY}^{3-}$: $\text{pK}_a = 6,2$	$\text{HY}^{3-} / \text{Y}^{4-}$: $\text{pK}_a = 10,3$
$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$: $\text{pK}_a = 9,2$	

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

Couple	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{HgY}^{2-} / \text{Hg}, \text{Y}^{4-}$
E° / V	1,36	0,77	0,16	0,85	0,20

Constantes de formation de complexes

Complexe	ZnY^{2-}	FeY^-	CrY^- Violet Vitesse de formation lente	HgY^{2-}
$\lg(\beta)$	16,5	25,1	23,0	21,8

En présence d'acide phosphorique, les ions du fer forment des complexes incolores.

Indicateurs

Indicateurs acido-basiques

Indicateur	Teintes (à pH croissant)	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

Indicateur redox

Diphénylaminésulfonate de baryum :

forme oxydée, Ind_{OX} : rouge-violet ; forme réduite, Ind_{Red} : incolore ; $E^\circ(\text{Ind}_{\text{OX}} / \text{Ind}_{\text{Red}}) = 0,84 \text{ V}$

Indicateur complexométrique

N.E.T

Indicateur libre à pH compris entre 6,3 et 11,6 :

Complexe Zn^{2+} -NET

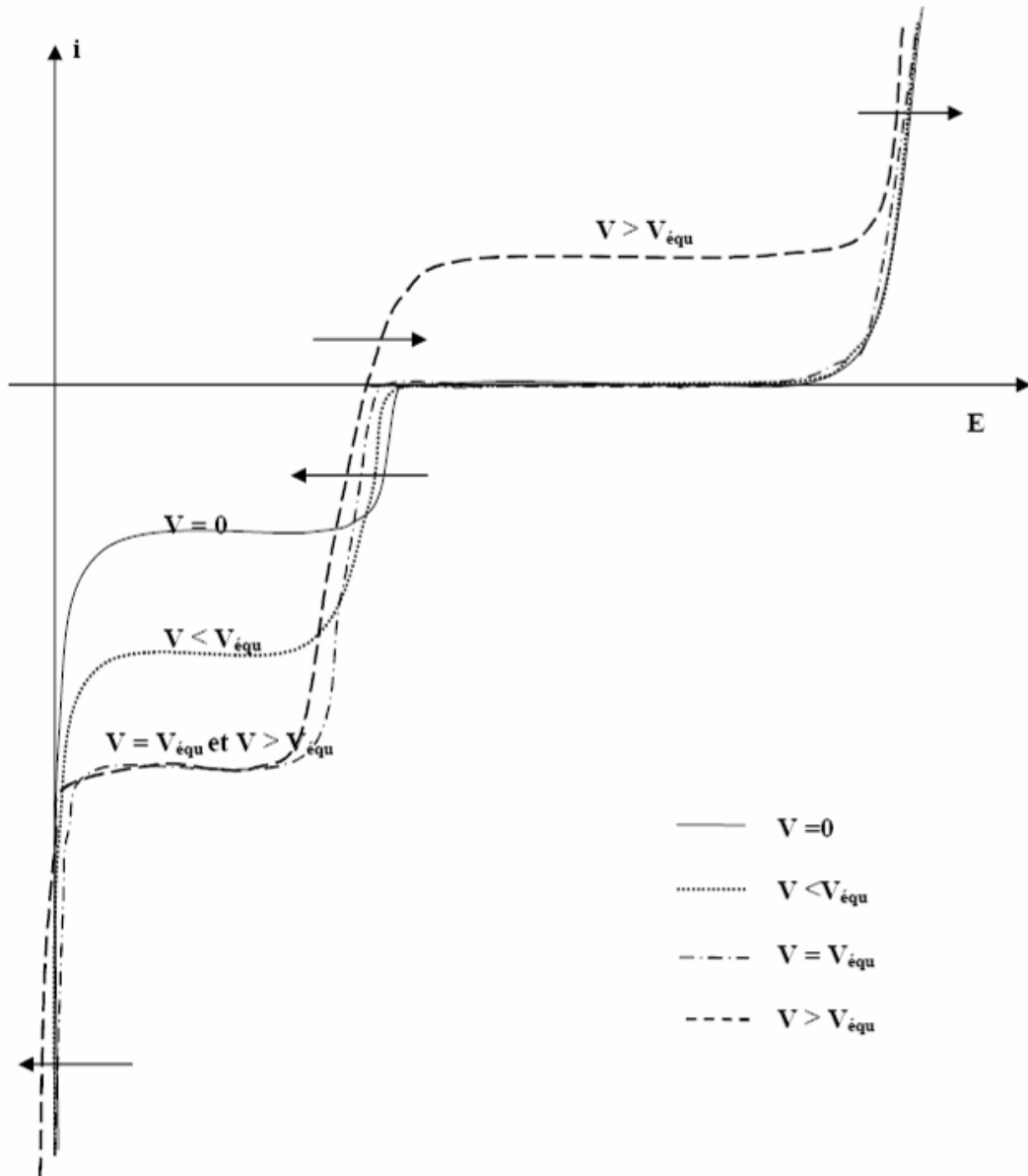
Ind^{2-} bleu

ZnInd rouge

$\lg(\beta) = 12,9$

Annexe – à rendre avec la copie

Faisceau de courbes intensité-potentiel tracé lors du dosage de la solution (S) par la solution de fer (II)



FEUILLE DE RESULTATS

1. Dosage des ions dichromate de (S) par potentiométrie à courant imposé, $i = \mu\text{A}$. (précision 1 %)

$V_1 =$	$C_1 = \quad \pm$
---------	-------------------

2. Étalonnage de la solution (E) de dichromate de potassium par volumétrie (précision 0,5 %)

$V_2 =$	$C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_E =$
$V'_2 =$	$C'(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_E =$

Concentration retenue :

$$C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_E = \quad \pm$$

$$C(\text{K}^+)_E = \quad \pm$$

3. Dosage des ions potassium de (S) par photométrie de flamme (précision 3 %)

Fiole	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5
$C_i / \text{mol.L}^{-1}$					
R_i					

Concentration en ions potassium provenant de (S') dans chaque fiole :

$$C(\text{K}^+)_{\text{provenant de S'}} =$$

Concentration en ions potassium dans (S) :

$$C_3 = \quad \pm$$

4. Étalonnage de la solution d'EDTA disodique par volumétrie (précision 0,5%)

$V_3 =$	$C_Y =$
$V'_3 =$	$C'_Y =$

Concentration retenue :

$$C_Y = \quad \pm$$

5. Dosage de la totalité des éléments chrome et fer de la solution (S) par potentiométrie à courant nul en présence du complexe HgY^{2-} (précision 2 %)

$V_4 =$	$C_T = \quad \pm$
---------	-------------------

Valeurs calculées :

$$C_{Cr} = \quad C_2 =$$

$$C_4 = \quad C_1 =$$