

**EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE
- Pratique expérimentale -**

Durée : 6 heures

Coef. : 7

SUJET N°3

FICHE DE CHOIX (à rendre)

**LISTE DE MATÉRIEL ET DE PRODUITS NÉCESSAIRES A LA MISE EN ŒUVRE DU
DOSAGE D'UNE SOLUTION (S) CONTENANT DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DU
CHLORURE DE CUIVRE (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

1. Étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium

Proposer un indicateur qui
conviendrait pour ce dosage.

2. Étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium

Préciser quel est l'indicateur que l'on peut utiliser pour améliorer le repérage de l'équivalence lors de l'étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium.

3. Dosage de l'ensemble des ions oxonium et cuivre (II) de la solution (S) par pH-métrie.

Indiquer les électrodes que l'on peut utiliser. Préciser leurs rôles respectifs.	
---	--

4. Dosage des ions cuivre (II) de (S) par potentiométrie à intensité non nulle.

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

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

PLAN DE TRAVAIL

La solution (**S**) a une concentration approximative de $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en acide chlorhydrique et de $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en chlorure de cuivre (II).

DOSAGES

L'ensemble des cations, ions oxonium et cuivre (II) de (**S**), sont dosés par une solution d'hydroxyde de sodium. Le dosage est suivi par pH-métrie.

Les ions cuivre (II) sont dosés par deux méthodes différentes :

- par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'un excès d'ions iodure : le dosage est suivi par potentiométrie à intensité non nulle.
- par spectrophotométrie d'absorption moléculaire : méthode des ajouts dosés.

ÉTALONNAGES

La solution d'hydroxyde de sodium est étalonnée par pesée d'hydrogénéphthalate de potassium.

La solution de thiosulfate de sodium est étalonnée, en présence d'un excès d'ions iodure, par une solution étalon d'iodate de potassium.

MANIPULATIONS

1. Étalonage de la solution d'hydroxyde de sodium à environ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'étalonnage est effectué par pesées d'hydrogénéphthalate de potassium, noté KHA, en présence d'indicateur coloré. Deux essais concordants sont demandés.

Le volume relevé à l'équivalence est noté V_1 .

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

Q2 - Calculer la masse m_1 d'hydrogénéphthalate de potassium (masse molaire M) à utiliser pour chaque essai.

Q3 - Donner la formule littérale qui permet de calculer la concentration C_{NaOH} de la solution d'hydroxyde de sodium.

Q4 - Justifier le choix de l'indicateur coloré.

Remplir la feuille de résultats.

2. Étalonage de la solution de thiosulfate de sodium à environ $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$.

Préparer deux solutions étalons de 50 mL à environ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ d'iodate de potassium (masses m_1 et m_2).

Étalonner la solution de thiosulfate de sodium en effectuant deux essais concordants (un essai avec chacune des deux solutions étalons).

Pour chaque essai, introduire dans un erlenmeyer :

- une prise d'essai $E_2 = 10$ mL de la solution étalon d'iodate de potassium ;
- 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 100 g.L^{-1} ;
- 10 mL d'une solution d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} .

Boucher, agiter et laisser reposer à l'obscurité pendant 5 min.

Ajouter 50 mL d'eau déminéralisée et verser à la burette la solution de thiosulfate de sodium en agitant constamment (*on pourra ajouter un indicateur coloré en fin de dosage*).

On appelle V_2 le volume versé à l'équivalence.

Q5 - Écrire les équations des réactions mises en jeu au cours de ce dosage.

Q6 - Justifier la valeur de la concentration molaire de la solution d'iodate de potassium préparée sachant qu'elle réagit (en présence d'un excès d'ions iodure) avec environ 20 mL de la solution de thiosulfate de sodium.

Q7 - Calculer la masse m_2 d'iodate de potassium à prélever pour préparer 50 mL de cette solution.

Q8 - Donner l'expression littérale permettant le calcul de la concentration $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ de la solution de thiosulfate de sodium.

Remplir la feuille de résultats.

3. Dosage de l'ensemble des ions oxonium et cuivre (II) de la solution (S) par pH-métrie

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

Prélever $E_3 = 5$ mL de la solution (S) et doser rapidement par la solution d'hydroxyde de sodium préalablement étalonnée.

Tracer la courbe correspondante. Soit V_3 le volume à l'équivalence recherché.

Q9 – Écrire, en justifiant à l'aide du graphe donné en **annexe 1** (page 6/9), les équations des réactions qui ont lieu successivement au cours de ce dosage.

Q10 - Soient $C_{\text{Cu}^{2+}}$ et $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ les concentrations des ions cuivre (II) et H_3O^+ dans la solution (S) : établir la relation liant $C_{\text{Cu}^{2+}}$, $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$, E_3 , C_{NaOH} et V_3 .

Remplir la feuille de résultats.

4. Dosage des ions cuivre (II) de (S) par potentiométrie à intensité non nulle.

Introduire dans un bécher :

- une prise d'essai $E_4 = 10$ mL de la solution (S) ;
- 10 mL de solution d'iodure de potassium à 100 g.L^{-1} .

Plonger les électrodes adéquates dans la solution.

Réaliser le montage électrique et fixer l'intensité à une valeur indiquée par le centre d'examen.

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

Q11 – Expliquer qualitativement pourquoi le potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(s)$ est supérieur au potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

Q12 - Écrire les équations des réactions qui ont lieu successivement au cours de ce dosage.

Q13 - Établir la relation donnant $C_{\text{Cu}^{2+}}$ en fonction de $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, E_4 et V_4 .

Q14 - Justifier, à l'aide du faisceau de courbes intensité-potentiel donné en **annexe 2** (page 7/9), l'allure de la courbe obtenue.

Remplir la feuille de résultats.

5. Dosage des ions cuivre (II) de la solution (S) par spectrophotométrie.

On dispose d'une solution étalon (E) de chlorure de cuivre (II) de concentration exactement $6,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On dispose également d'une solution (A) de chlorure d'ammonium et d'une solution (B) d'ammoniac à 2 mol.L^{-1} .

Préparer la série de 7 fioles de 50 mL suivante en introduisant les solutions dans l'ordre indiqué :

Fiole	0	1	2	3	4	5	6
Solution (S) / mL	0	10	10	10	10	10	10
Solution (E) / mL	0	0	2	4	6	8	10
Solution (A) / mL	5	5	5	5	5	5	5
Solution (B) / mL	5	5	5	5	5	5	5
Eau	Compléter à 50 mL						

Régler le zéro de l'appareil.

Mesurer l'absorbance de chacune des solutions à la longueur d'onde $\lambda = 600 \text{ nm}$.

Q15 - Rappeler la loi de Beer-Lambert, définir chaque terme et préciser son unité.

Q16 - Justifier l'ajout de chlorure d'ammonium dans chacune des fioles.

Q17 - Calculer la concentration molaire C_i en ions Cu^{2+} provenant de la solution (E) dans chacune des fioles F_1 à F_6 . Remplir le tableau de la feuille de résultats et tracer la courbe représentant A en fonction de C_i .

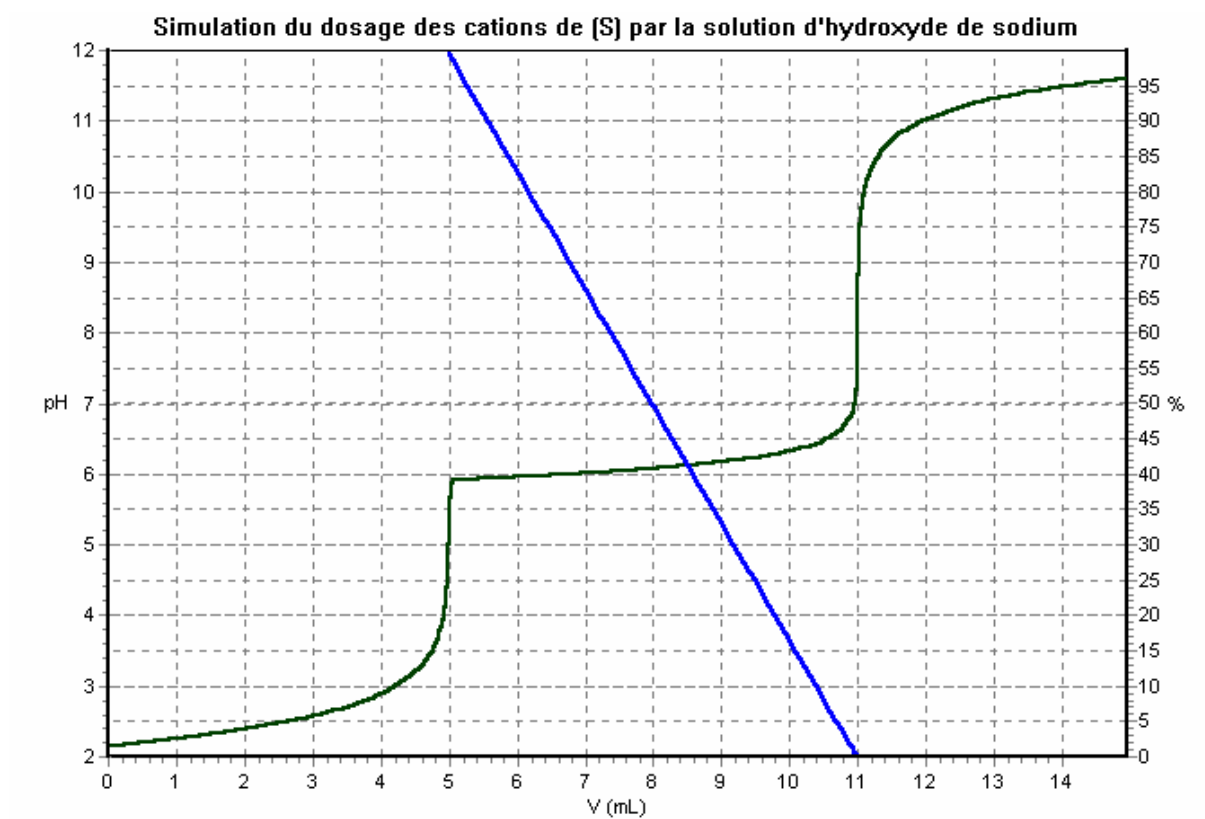
Q18 - Montrer que l'absorbance A peut se mettre sous la forme : $A = a \times C_i + b$. Donner les expressions littérales de a et b en fonction des grandeurs intervenant dans la loi de Beer-Lambert.

Q19 - Calculer la concentration $C_{\text{Cu}^{2+}}$ en ions cuivre (II) de la solution (S).

Q20 - Comparer le résultat obtenu avec le résultat du dosage précédent 4. Les résultats sont-ils concordants ?

Q21 - Etablir la relation donnant la concentration des ions oxonium de la solution (S).

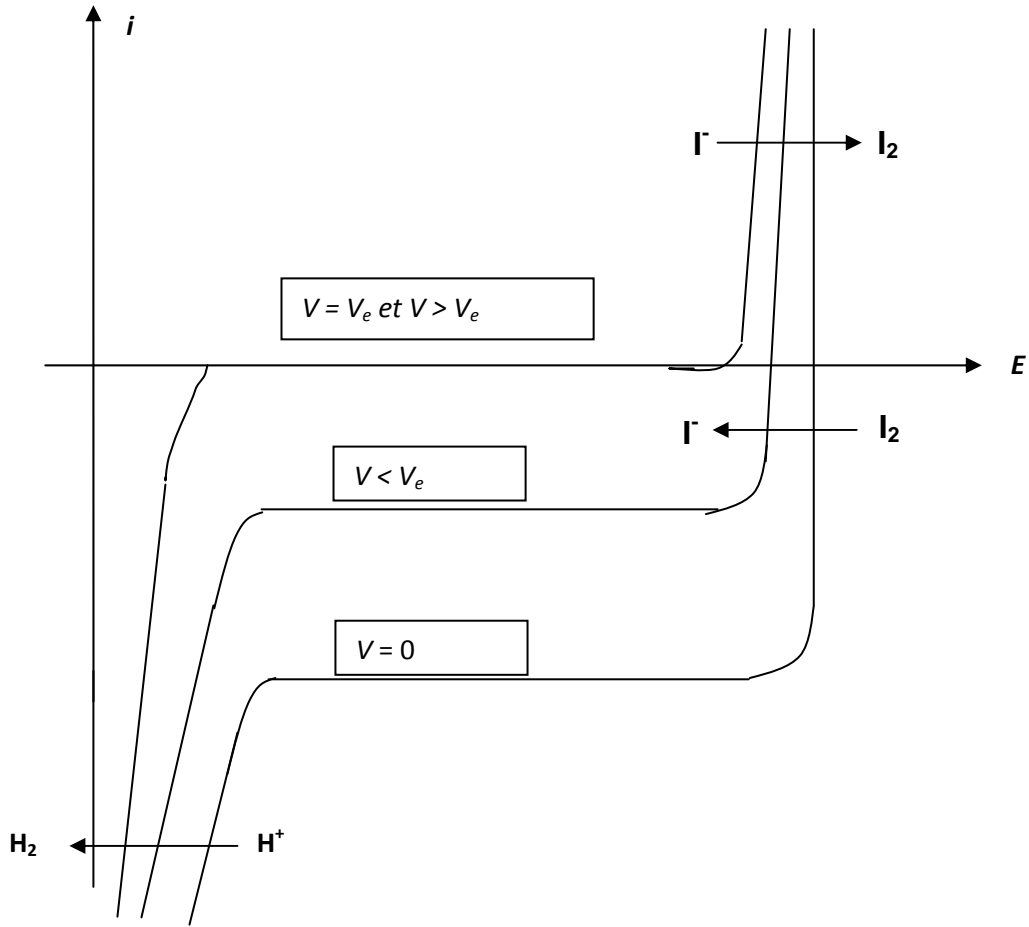
Remplir la feuille de résultats.



Sur cette simulation, on a ajouté la courbe représentant le pourcentage des ions cuivre (II) en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé. $\%Cu^{2+} = \frac{nCu^{2+}}{n(Cu^{2+}initial)} \times 100$

Annexe 2

Réseau de courbes intensité-potentiel



DONNEES (à 25 °C)

Masses molaires

Hydrogénophthalate de potassium : $M = 204,22 \text{ g.mol}^{-1}$.

Iodate de potassium : $M = 214,01 \text{ g.mol}^{-1}$.

Indicateurs colorés acido-basiques (zones de virage, en pH)

Hélianthine 3,1 – 4,4

Rouge de méthyle 4,2 – 6,2

Bleu de bromothymol 6,0 – 7,6

Phénolphaléine 8,0 – 9,9

Constantes d'acidité

Acide phtalique H_2A : $\text{pK}_{a1} = 2,9$; $\text{pK}_{a2} = 5,4$

Ion ammonium : $\text{pK}_a = 9,2$

Potentiels standard par rapport à l'ESH

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}^+(\text{aq})$: $E^0 = 0,16 \text{ V}$

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$: $E^0 = 0,88 \text{ V}$

$\text{IO}_3^-(\text{aq}) / \text{I}_2(\text{aq})$: $E^0 = 1,19 \text{ V}$

$\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$: $E^0 = 0,62 \text{ V}$

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$: $E^0 = 0,09 \text{ V}$

N.B. : pour simplifier, on a écrit I_2 et non I_3^- pour la formule du diiode en présence d'ions iodure.

Constantes de formation de complexe

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: $\lg \beta_4 = 12,6$

Produits de solubilité

$\text{Cu}(\text{OH})_2$: $\text{pK}_s = 20,0$

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

FEUILLE DE RÉSULTATS

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

Masse d'hydrogénophthalate de potassium / g	$m_1 =$	$m_1' =$	(si nécessaire) $m_1'' =$
Volume versé à l'équivalence / mL	$V_1 =$	$V_1' =$	$V_1'' =$
Concentration calculée / mol.L ⁻¹	$C_1 =$	$C_1' =$	$C_1'' =$

Concentration retenue : $C_{NaOH} =$ _____ \pm _____

2. Étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium (précision 0,8 %)

Masse d'iodate de potassium / g	$m_2 =$	$m_2' =$	(si nécessaire) $m_2'' =$
Volume versé à l'équivalence / mL	$V_2 =$	$V_2' =$	$V_2'' =$
Concentration calculée / mol.L ⁻¹	$C_2 =$	$C_2' =$	$C_2'' =$

Concentration retenue : $C_{Na_2S_2O_3} =$ _____ \pm _____

3. Dosage de l'ensemble des ions oxonium et cuivre (II) de la solution (S) (précision 1,5 %)

Volume versé à l'équivalence : $V_3 =$ _____

4. Dosage des ions cuivre (II) de (S) par potentiométrie à intensité non nulle (précision 1,2 %).

Volume versé à l'équivalence : $V_4 =$ _____

Concentration retenue : $C_{Cu^{2+}} =$ _____ \pm _____

5. Dosage des ions cuivre (II) de (S) par spectrophotométrie (précision 2 %)

Fiole	1	2	3	4	5	6
$C_i / \text{mol.L}^{-1}$						
A						

Concentration retenue : $C_{Cu^{2+}} =$ _____ \pm _____