

Concours de technicien de laboratoire 2009

Spécialité B

Epreuve pratique d'admission

Option chimie

Durée 4 heures

Sujet N°1

Feuille de choix de matériel

*Le sujet comporte une feuille nommée « questions préliminaires », sur laquelle le candidat répondra directement **après avoir lu le sujet** et que le jury relèvera au bout de vingt minutes maximum.*

En fin de composition, le candidat devra joindre à sa copie la page notée « feuille de résultats » ainsi que l'énoncé du sujet dans sa totalité.

Nom : **Questions préliminaires**

Numéro :

La lecture intégrale du sujet est nécessaire pour répondre aux questions qui suivent. En effet la plupart des questions sont en relation directe avec les modes opératoires proposés.

1. Questions relatives à l'étalonnage de la solution de nitrate d'argent.

- a. Quel indicateur de fin de réaction allez-vous utiliser pour réaliser l'étalonnage de la solution de nitrate d'argent ?








- b. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

- c. Calculer l'ordre de grandeur de la masse m de chlorure de potassium à peser pour obtenir un volume équivalent de 10 mL lors de l'étalonnage de la solution de nitrate d'argent. Commenter.

- d. Quelles sont les espèces dangereuses utilisées lors de ce dosage ? Quelles sont les précautions à prendre à la fin du dosage ?

2. Règles de sécurité concernant la solution concentrée d'ammoniac

- a. Selon vous, quels pictogrammes faut-il utiliser pour l'étiquetage de ce produit ? (cocher dans la liste les pictogrammes à utiliser)

						
O	F	C	Xi	Xn	T+	N

- b. Quelles précautions faut-il prendre pour manipuler ce produit ?

- c. Vous avez à votre disposition une solution commerciale d'ammoniac dont la fiche technique est fournie ci-dessous.

Propriétés physiques et chimiques

M = 17 g.mol⁻¹
Forme : liquide
Pourcentage massique en ammoniac: 25%
Couleur : incolore
Odeur : piquante
Densité (20 °C) : 0,91
Solubilité dans l'eau (20 °C) : très soluble

Décrivez les manipulations nécessaires en précisant le volume à prélever pour préparer 5,0 L d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire environ 3 mol.L⁻¹, à partir de cette solution commerciale.

Nom : **Questions préliminaires suite**

Numéro :

3. Questions générales

a. En cas d'ingestion accidentelle d'un produit dont on ignore la nature, quelle est la marche à suivre ? (choisir la ou les bonnes propositions)

- Faire vomir oui / non
- Donner à boire oui / non
- Téléphoner au centre antipoison oui / non

b. Remplir par des croix le tableau suivant précisant le choix des électrodes utilisées dans le cas d'un dosage potentiométrique par une solution de nitrate d'argent.

Electrode	Indicatrice	Référence
Verre		
Platine		
Argent		
Calomel saturé		
Sulfate mercurieux		
Ag / AgCl		

c. Préciser le matériel nécessaire pour un dosage conductimétrique. Quelle est la grandeur mesurée lors d'un dosage conductimétrique ? Préciser son unité.

Partie expérimentale

Dosage d'une solution (S) de chlorure de sodium et de chlorure de cuivre (II)

On dispose d'une solution (S), obtenue par dissolution dans l'eau de chlorure de sodium anhydre (environ $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$) et de chlorure de cuivre (II) dihydraté (environ $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$). Le but sera d'analyser ce mélange en trois étapes :

- Etalonnage d'une solution de nitrate d'argent
(**Concentration approximative : $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$**)
- Dosage conductimétrique des ions chlorure de la solution (S) par la solution de nitrate d'argent étalonnée
- Dosage des ions cuivre (II) de la solution (S) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire

Dans ce sujet, il a été pris le parti de ne jamais donner les valeurs des volumes à prélever avec les chiffres significatifs correspondant à la précision souhaitée pour réaliser les dosages dans des conditions optimales. Il appartient au candidat, après réflexion, d'utiliser la verrerie adéquate pour tous les prélèvements à effectuer. Il sera tenu compte dans l'évaluation du choix de la verrerie.

En fin de composition, le candidat devra joindre à sa copie la page notée « feuille de résultats » ainsi que l'énoncé du sujet dans sa totalité.

1 Etalonnage de la solution de nitrate d'argent par la méthode de Mohr

1.1 Mode opératoire

Peser avec précision une masse m d'environ $0,12 \text{ g}$ de chlorure de potassium.

Dans un erlenmeyer, introduire :

- le chlorure de potassium pesé
- 2 gouttes de l'indicateur de fin de réaction choisi

Après dissolution, doser par la solution de nitrate d'argent de concentration c_0 jusqu'à l'apparition de la coloration orange pâle. Soit V_0 le volume à l'équivalence.

Réaliser deux essais concordants. La précision du dosage est prise égale à $0,8 \%$.

1.2 Questions et résultats

- a. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- b. Etablir la relation donnant c_0 en fonction de m , M (masse molaire du chlorure de potassium) et V_0 .

Ne pas oublier de remplir la feuille de résultats.

- c. Expliquer l'apparition de la couleur observée à l'équivalence, en écrivant l'équation de la réaction mise en jeu.
- d. Expliquer pourquoi le dosage des ions chlorure par cette méthode n'est possible qu'en milieu neutre.

2 Dosage conductimétrique des ions chlorure de la solution (S)

On utilise la solution de nitrate d'argent étalonnée précédemment pour réaliser un dosage conductimétrique des ions chlorure de la solution (S). Leur concentration sera notée c_1 .

2.1 Mode opératoire

Introduire dans un bécher $E_1 = 10$ mL de solution (S).

Ajouter alors 50 mL d'eau déminéralisée.

Plonger la cellule conductimétrique dans la solution pour réaliser le dosage.

Sélectionner le calibre de 20 mS.cm^{-1} pour le conductimètre.

Tracer la courbe donnant les variations de la conductivité corrigée en fonction du volume de solution de nitrate d'argent versé.

On rappelle que la conductivité corrigée est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_{\text{corrigée}} = \sigma_{\text{lue}} \frac{E_1 + V_{\text{eau}} + V}{E_1 + V_{\text{eau}}}, \text{ avec } V : \text{volume de solution de nitrate d'argent versé au cours du dosage.}$$

Déterminer le volume équivalent, noté V_1 .

La précision du dosage est prise égale à 1,5 %.

2.2 Questions et résultats

- Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- Etablir la relation donnant c_1 en fonction de E_1 , V_1 et c_0 .
- Justifier l'allure de la courbe obtenue.
- Pourquoi n'était-il pas nécessaire d'étalonner le conductimètre pour ce dosage ?

Ne pas oublier de remplir la feuille de résultats.

3 Dosage des ions cuivre (II) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire

3.1 Mode opératoire

Vous disposez d'une solution étalon, notée (E), de chlorure de cuivre (II), de concentration exactement connue égale à $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Vous disposez également d'une solution d'ammoniac à 3 mol.L^{-1} .

Préparer dans des fioles jaugées de 50 mL, la gamme d'étalonnage suivante :

Fiole	0	1	2	3	4
Volume (E) (mL)	0	5	10	15	20
Volume de solution d'ammoniac (mL)	10	10	10	10	10
Eau déminéralisée	QSP 50 mL				

Introduire, dans deux fioles jaugées de 50 mL, notées Fx et Fy, des volumes respectivement de 10 mL et 15 mL de solution (S). Ajouter 10 mL de solution d'ammoniac. Compléter à l'eau déminéralisée.

Se placer à la longueur d'onde de travail $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$.

Effectuer le zéro d'absorbance avec la solution appropriée.

Mesurer l'absorbance des solutions de la gamme d'étalonnage, ainsi que celle des solutions inconnues. Tracer la courbe représentant l'absorbance des solutions de la gamme d'étalonnage en fonction de la concentration molaire en ions cuivre (II) provenant de la solution (E), notée C_E .

La précision sera prise égale à 2 %.

Ne pas oublier de remplir la feuille de résultats.

3.2 Questions et résultats

- a. Donner l'expression de la loi de Beer-Lambert. Préciser la signification et l'unité de chaque terme introduit.
- b. Donner les conditions de validité de la loi de Beer-Lambert.
- c. Effectuer le schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible.
- d. Avec quelle solution avez-vous réalisé le blanc ? Justifier la réponse.
- e. Remplir le tableau de la feuille de résultats. Expliciter un calcul de concentration.
- f. Préciser l'intérêt de l'ajout de la solution d'ammoniac. Expliquer par une équation de réaction.
- g. Calculer la concentration molaire en ions cuivre (II) de la solution (S). Expliquer votre calcul.

Ne pas oublier de remplir la feuille de résultats.

- h. En déduire la concentration en ions sodium dans la solution (S).
- i. Proposer une méthode de dosage des ions sodium Na^+ .

Données à 25 °C

- masses molaires :

Chlorure de potassium : $74,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Produit ionique de l'eau :

$$K_e = 10^{-14}$$

- Produits de solubilité :

$K_s (\text{AgCl}) = 1,6 \times 10^{-10}$; précipité blanc

$K_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \times 10^{-12}$; précipité rouge

$K_s (\text{AgOH}) = 2,0 \times 10^{-8}$; précipité blanc se déshydratant en Ag_2O marron

- Constante globale de formation de complexe :

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

- Constante d'acidité :

$$\text{p}K_a (\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 6,5$$

- Conductivités ioniques molaires à dilution infinie (λ°) :

$$\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50,11 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76,34 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 71,44 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ(1/2\text{Cu}^{2+}) = 53,60 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \text{ ou } \lambda^\circ(\text{Cu}^{2+}) = 107,20 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 61,92 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Nom : **Feuille de résultats (à rendre avec la copie)**

Numéro :

1 Etalonnage de la solution de nitrate d'argent

Essais	m (g)	V ₀ (mL)
1		
2		
3 (éventuel)		

Ecart relatif : E_r =

Concentration de la solution de nitrate d'argent (précision : 0,8 %) :

C₀ = ±

2 Dosage conductimétrique des ions chlorure de la solution (S)

Volume équivalent : V₁ =

Concentration en ions chlorure (précision : 1,5 %) : C₁ = ±

3 Dosage des ions cuivre (II) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire

Numéro de la fiole	0	1	2	3	4	F _x	F _y
Absorbance							
C _E (mol.L ⁻¹)						X	X

Concentration molaire en ions cuivre (II) de la solution (S) (précision : 2 %) :

[Cu²⁺] = ±

Concentration molaire en ions sodium de la solution (S) (précision : 2 %) :

[Na⁺] = ±