

XXVIII^{es} Olympiades Nationales de la chimie

Épreuve du CONCOURS REGIONAL 2011-2012 - Académie de Caen

Thème "Chimie et eau"

Durée 2h

Mercredi 14 Mars 2012

NOM :

PRENOM :

ETABLISSEMENT :

Une histoire de concentrations ...

Quatre amis, Annick, André, Michel et Yoann, apprentis chimistes, sont confrontés à un problème qu'ils doivent résoudre **en moins de 2 heures** : une masse m de chlorure de sodium a par mégarde été dissoute dans 1 litre d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_A inconnue. Leur défi consiste à déterminer **avec précision** cette masse m dans ce mélange noté S.

Pour cela, ils ne disposent que d'un seul renseignement : la concentration C_A est comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} mol.L⁻¹.

Annick : "C'est simple ! Il suffit de chauffer un volume V du mélange S, de laisser l'eau s'évaporer et de peser la masse de résidu solide obtenu pour en déduire m ."

André : "Pas très chimique ta méthode et puis comment être certain que toute l'eau a disparu et que ce résidu solide est bien le chlorure de sodium recherché ? Moi je pense qu'avec un conductimètre on doit pouvoir remonter aux concentrations des ions dans le mélange S puis calculer la masse m ."

Michel : "Pas si sûr ! Il y a trop d'ions différents dans cette histoire. Il faut rester concentrés sur notre problème et ne pas se précipiter. A propos de précipité, si on dosait les ions chlorure par la méthode de Mohr, vous savez, celle qui consiste à faire réagir les ions chlorure avec les ions argent en présence de chromate de potassium ? Je crois que j'ai avec moi le principe de cette méthode."

Yoann : "C'est une bonne idée mais est-ce suffisant ? Des ions chlorures, il me semble qu'il y en a aussi dans l'acide chlorhydrique... Alors comment faire ?"

Et vous, allez-vous relever le défi ?

Votre mission, si vous l'acceptez, consiste à **proposer et à réaliser un protocole** permettant la détermination de la masse m de chlorure de sodium dissoute dans la solution S fournie, **à l'aide du matériel proposé ci-dessous**.

Matériel à votre disposition :

Verrerie usuelle : pipettes, fioles, burette, béchers ...

Un conductimètre, sa notice d'utilisation et une solution de chlorure de potassium pour l'étalonner.

Différents flacons contenant la solution S, du nitrate d'argent, du chromate de potassium et autres... **Les concentrations figurent sur les flacons.**

Une balance électronique au cg.

Un agitateur magnétique.

Une poire à pipeter.

Un document présentant succinctement la méthode de Mohr.

Gants et lunettes de protection (solution S acide !!).

Flacons de récupération au bureau.

Données : Masses molaires en g.mol⁻¹ : sodium Na : 23

chlore Cl : 35,5.

Conductivités molaires ioniques en mS.m².mol⁻¹ : Na⁺ : 5,01 ; Cl⁻ : 7,63 ; H₃O⁺ : 34,98 ; HO⁻ : 19,86.

BON COURAGE !

Fiche réponse :

NOM :

PRENOM :

Compte-rendu :

1) Questions préliminaires :

La solution S renferme des ions sodium Na^+ . Connaissez-vous un test simple de mise en évidence de ces ions dans une solution aqueuse ? Décrire ce test.

Connaissez-vous le nom d'une technique de mesure de la concentration de ces ions sodium basée sur le test précédent ?

2) Protocole suivi : décrire en quelques lignes le protocole envisagé.

Appeler l'examineur pour lui indiquer la démarche envisagée.

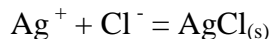
3) Résultats obtenus et conclusion :

METHODE DE MOHR : méthode de titrage des ions chlorures en solution aqueuse

Principe :

Il s'agit d'un dosage par précipitation.

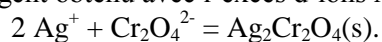
On introduit dans la solution contenant les ions chlorure une solution de nitrate d'argent de concentration connue. A chaque ajout d'ion argent, il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent (qui "noircit à la lumière") selon l'équation :



Cette réaction de précipitation considérée comme totale se déroule jusqu'à ce que tous les ions chlorure aient disparu. On est alors à l'équivalence caractérisée par la relation :

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-)$$

Pour détecter cette équivalence, on utilise un indicateur de fin de réaction : le chromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ qui est jaune tant que l'équivalence n'est pas atteinte et devient orangé rouge brique au-delà, par suite de l'apparition d'un précipité de chromate d'argent obtenu avec l'excès d'ions Ag^+ introduits alors :



Une ou deux gouttes de chromate de potassium ajoutées dans la solution de chlorure à titrer permettent ainsi de repérer l'équivalence et de déduire ensuite la concentration en ion chlorure recherchée.

Précautions d'emploi :

- le nitrate d'argent provoque des brûlures, est très toxique pour les organismes aquatiques, ne doit pas être rejeté dans l'environnement.
- les chromates de potassium et d'argent sont toxiques par inhalation et par ingestion et peuvent provoquer des lésions cutanées.

Liste du matériel fourni à chaque candidat :

Verrerie usuelle : pipettes, fioles, burette, béchers ...

Un conductimètre, sa notice d'utilisation et une solution de chlorure de potassium ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) pour l'étalonner.

Différents flacons contenant :

la solution S qui est un mélange de solution d'acide chlorhydrique à la concentration $C_A = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec une masse **m égale à 0,585 g de chlorure de sodium** dissoute dans un litre de la solution acide ;

une solution de nitrate d'argent de concentration $1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

une solution de chromate de potassium ;

une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

une solution de bleu de bromothymol

Une balance électronique au cg.

Un agitateur magnétique.

Une poire à pipeter.

Un thermomètre.

Un document présentant succinctement la méthode de Mohr.

Gants et lunettes de protection.

Déroulement de la séance :

Plusieurs scénarios envisageables :

Premier scénario : le candidat ne voit pas du tout comment déterminer la masse m.

Aide possible mais pénalisable : l'inviter à réaliser les manipulations suggérées dans le texte et l'évaluer sur ces manipulations et éventuellement sur l'interprétation qu'il en fait.

Deuxième scénario : le candidat procède à des « essais » plus ou moins fructueux sans véritable réflexion préalable.

L'évaluer en continu pendant ces essais sur ces capacités à manipuler et éventuellement sur l'interprétation qu'il en fait.

Troisième scénario : le candidat propose un protocole original nécessitant du matériel **non fourni**. Lui rappeler la consigne : « ... **proposer et à réaliser un protocole... à l'aide du matériel proposé ci-dessous.** » et l'inviter à revoir son protocole.

Quatrième scénario : le candidat propose un protocole réalisable avec le matériel dont il dispose.

Quelles sont les possibilités pour déterminer la masse m ?

1) Suivre à la lettre les suggestions des quatre personnages :

- mesurer la conductivité σ de la solution : $\sigma = \dots \text{ S.m}^{-1}$.

- titrer les ions Cl^- par la méthode de Mohr : $[\text{Cl}^-] = \dots \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui nécessite de réfléchir à la valeur du volume V de la prise d'essai afin d'optimiser la détermination de la concentration des ions chlorures.

Une fois ces mesures réalisées, exprimer σ et $[\text{Cl}^-]$ en fonction des données et de la masse m recherchée :

- les ions Cl^- ont deux origines, le chlorure de sodium ajouté dans 1 litre de la solution acide et la solution d'acide chlorhydrique de concentration C_A .

On a donc :

$[\text{Cl}^-] = C_A + m/(M.1)$: **équation (1)**, en appelant M la masse molaire du chlorure de sodium.

- $\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot [\text{HO}^-]$ avec $[\text{Na}^+] = m/(M.1)$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_A$; $[\text{HO}^-] \approx 0$
ce qui conduit à **l'équation (2)** :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot m/(M.1) + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot (C_A + m/(M.1)) + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_A.$$

Les mesures de σ et de $[\text{Cl}^-]$ permettent ensuite de résoudre ce système à deux inconnues C_A et m et donc de trouver m.

2) Variante possible :

- déterminer C_A par un titrage colorimétrique en utilisant la solution d'hydroxyde de sodium fournie et en écrivant **l'équation (3)** : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$ à l'équivalence de ce titrage.

Il suffit alors d'introduire cette valeur de la concentration C_A dans l'équation (1) pour obtenir la masse m recherchée.

3) Il est enfin possible qu'un candidat envisage de réaliser les trois mesures (σ , C_A et $[\text{Cl}^-]$). Il n'y a alors pas lieu de le pénaliser, le temps consacré à ces trois mesures étant en soi déjà une pénalité.

Barème et fiche d'évaluation des candidats

Nom Prénom			
PARTIE EXPERIMENTALE (16 points)			
Sécurité (3 points)			
Tenue personnelle protégée (blouse, cheveux attachés)	*	*	*
Port de lunettes, de gants (manipulations HCl et NaOH)	**	**	**
Zone de travail bien dégagée	*	*	*
Flacons rebouchés	**	**	**
Burette (4 points) à évaluer 2 fois pour les candidats qui réalisent deux titrages sans utiliser le conductimètre			
Rinçage préalable avec la solution titrante	**	**	**
Ajustage du zéro, absence de bulle d'air	****	****	****
Lecture correcte des volumes	**	**	**
Pipette et prise d'essai (5 points)			
Rinçage de la pipette avec la solution à prélever	*	*	*
Utilisation correcte du système de pipetage (traits de jauge respectés, utilisation correcte de la poire)	***	***	***
Solutions placées dans un bécher	**	**	**
Choix du volume de la prise d'essai (précision maximale : volume	****	****	****
Conductimètre (4 points) pour les candidats qui ont choisi d'utiliser cet appareil			
Etalonnage du conductimètre	**	**	**
Rinçage de l'électrode	**	**	**
Immersion de l'électrode	**	**	**
Agitation du mélange	**	**	**
Remarques éventuelles			
Total de la partie expérimentale (sur 16 points)			

Fiche réponse (sur 14 points)

1) Questions préliminaires : (sur 3 points)

Test de flamme : **1 point.**

Description : **1 point.**

Photométrie de flamme : **1 point.**

2) Protocole : (sur 4 points)

Il doit comporter les indications suivantes :

en cas d'utilisation du conductimètre : son étalonnage (réalisation à l'aide de la solution de KCl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dont on a relevé la température), les précautions à prendre (immersion de l'électrode, rinçage de l'électrode)

en ce qui concerne le ou les titrages (Cl^- et/ou H_3O^+) le volume de la prise d'essai en justifiant ce choix par rapport à la verrerie proposée

globalement la pertinence du protocole au regard du problème à résoudre et du matériel disponible.

1point sera retiré pour chaque aide apportée au candidat dans la conception du protocole.

3) Résultats obtenus et conclusion : (sur 7 points)

Doivent figurer dans le compte rendu :

l'équation (1) ou une formulation équivalente (**2 points**),

l'équation (2) ou l'équation (3) voire les deux pour ceux qui réalisent les trois mesures (σ , C_A et $[\text{Cl}^-]$) (**2 points**).

la valeur de la concentration C_A (**1 point**)

la valeur de la masse m (**2 points**).