

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

**CONCOURS EXTERNE D'ACCES AU CORPS
DES TECHNICIENS DE RECHERCHE ET DE FORMATION
DU MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE, DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**

**BAP B : sciences chimiques et sciences des matériaux
Spécialité : technicien chimiste**

Session 2007

EPREUVE PROFESSIONNELLE D'ADMISSION

Durée : 1 h - Coefficient : 3

Aucun document n'est autorisé.

L'usage des calculatrices électroniques de poche est autorisé, conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

Ce dossier comprend **4** pages imprimées recto-verso. Veuillez vérifier en début d'épreuve s'il est complet et signaler toute anomalie.

Titrage d'une solution de diiode

I. Manipulation

L'objectif de cette manipulation est de titrer une solution de diiode par une solution de thiosulfate de sodium. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans la réaction de titrage sont I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$, dont les potentiels standard à 25 °C valent respectivement 0,62 V et 0,08 V.

Une solution titrée de thiosulfate de sodium de concentration c_{red} est placée dans la burette. La concentration exacte (voisine de 0,2 mol.L⁻¹) de la solution thiosulfate de sodium est indiquée au tableau ainsi que son incertitude absolue. Un volume V_p égal à 10,00 mL de la solution de diiode de concentration inconnue c_{ox} voisine de 0,1 mol.L⁻¹ est introduit dans un erlenmeyer. On utilise le thiodène comme indicateur coloré de fin de réaction.

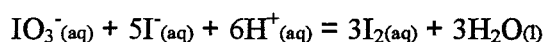
I.1. Questions préparatoires

1. Donner les nombres d'oxydation de l'élément I dans les espèces du couple I_2/I^- . Ecrire les demi-équations relatives à chaque couple oxydant/réducteur. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction associée au titrage.

2. Etablir la relation entre $n_{eq}(S_2O_3^{2-})$ et $n_i(I_2)$ où $n_{eq}(S_2O_3^{2-})$ est la quantité d'ions $S_2O_3^{2-}$ versée à l'équivalence et $n_i(I_2)$ est la quantité de diiode introduite dans l'erlenmeyer. En déduire l'expression de c_{ox} en fonction de c_{red} , V_p et V_{eq} , le volume de la solution de $Na_2S_2O_3$ versé à l'équivalence.

3. Nommer l'ion $S_4O_6^{2-}$. Donner le nom commun du composé présent dans l'indicateur coloré utilisé pour ce titrage.

4. La solution de $Na_2S_2O_3$ a été titrée par l'iodate de potassium qui est un excellent étalon primaire. Le mode opératoire est décrit ci-après. On dissout une masse m de KIO_3 dans environ 100 mL d'eau placés dans un erlenmeyer, on ajoute un grand excès d'iodure de potassium KI et on acidifie avec de l'acide chlorhydrique. La réaction suivante se produit instantanément :



On titre ensuite le diiode formé par cette réaction avec la solution de $Na_2S_2O_3$. Soit V'_{eq} le volume de solution de $Na_2S_2O_3$ versé à l'équivalence et M la masse molaire de KIO_3 . Etablir l'expression de c_{red} en fonction de m , M et V'_{eq} .

I.2. Mode opératoire

Placer la solution de thiosulfate de sodium dans la burette. Transférer à l'aide d'une pipette 10,00 mL de la solution de diiode dans l'erlenmeyer. Ajouter 20 mL d'eau mesurés à l'éprouvette. Titrer par la solution de thiosulfate de sodium. Lorsque la solution devient jaune pâle ajouter quelques gouttes de thiodène. Une coloration violette apparaît. Poursuivre le titrage jusqu'à décoloration de la solution.

Répéter le titrage deux fois. Les volumes V_{eq} ne doivent pas différer de plus de 0,1 mL. Dans le cas contraire refaire un titrage. **Effectuer le calcul de c_{ox} , de son incertitude absolue Δc_{ox} et des bornes de l'intervalle d'incertitude, $c_{ox, min}$ et $c_{ox, max}$, après chaque titrage (questions 1, 2 et 3 de la partie "Résultats").** Ne présenter les résultats que de deux titrages.

I.3. Résultats

Utiliser le formulaire fourni pour répondre aux questions suivantes

1. Présenter les valeurs de V_{eq} en tenant compte de l'incertitude absolue ΔV_{eq} (voir le paragraphe II.5). Calculer c_{ox} pour chaque titrage.
2. Calculer l'incertitude absolue Δc_{ox} pour chaque titrage. Vous utiliserez l'expression suivante :

$$\Delta c_{ox} = c_{ox} \left(\frac{\Delta V_p}{V_p} + \frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}} + \frac{\Delta c_{red}}{c_{red}} \right)$$

La valeur de l'incertitude absolue ΔV_p figure dans le paragraphe II.5

3. Donner la valeur de Δc_{ox} pour chaque titrage en respectant la règle de présentation d'une incertitude (voir le paragraphe II.4). Calculer les bornes inférieures et supérieures de l'intervalle d'incertitude pour chaque titrage. Ces bornes sont désignées respectivement par $c_{ox, min}$ et $c_{ox, max}$ et valent respectivement $c_{ox} - \Delta c_{ox}$ et $c_{ox} + \Delta c_{ox}$.

4. Calculer la moyenne $\overline{c_{ox}}$ des deux valeurs de c_{ox} qui sera prise comme meilleure évaluation de c_{ox} .

5. A partir du tableau de résultats du point 3 du formulaire, identifier la plus petite valeur de $c_{ox, min}$ (notée b_{inf}) et la plus grande valeur de $c_{ox, max}$ (notée b_{sup}). Ces deux valeurs constitueront les bornes inférieure et supérieure de l'intervalle d'incertitude tenant compte des résultats des deux titrages. Calculer les écarts $\overline{c_{ox}} - b_{inf}$ et $b_{sup} - \overline{c_{ox}}$.

6. Evaluer l'incertitude absolue tenant compte des résultats des deux titrages. La valeur de cette incertitude notée $\overline{\Delta c_{ox}}$ sera prise égale à la plus grande valeur des écarts $\overline{c_{ox}} - b_{inf}$ et $b_{sup} - \overline{c_{ox}}$.

7. Présenter le résultat tenant compte des deux titrages $\overline{c_{ox}}$ associée avec son incertitude $\overline{\Delta c_{ox}}$

II. Données et informations pour remplir le formulaire

II.1. Règles d'arrondi des valeurs de concentration

Si le chiffre qui suit le dernier chiffre à conserver est 5, 6, 7, 8 ou 9, le chiffre précédent est arrondi à la valeur supérieure.

Si le chiffre qui suit le dernier chiffre à conserver est 0, 1, 2, 3 ou 4, le chiffre précédent reste inchangé.

II.2. Chiffres significatifs

Les chiffres significatifs d'un résultat sont ceux qui apportent une information. Le résultat 1,21 g a trois chiffres significatifs, le résultat 1,214 g a quatre chiffres significatifs. **Les zéros sont des chiffres significatifs s'ils se trouvent entre d'autres chiffres** comme dans 1,016 (quatre chiffres significatifs) **ou à leur droite** comme dans 1,2160 (cinq chiffres significatifs), **mais ils ne le sont pas s'ils se trouvent à gauche des autres chiffres** comme dans 0,0121 (trois chiffres significatifs). Dans ce dernier cas, ils servent simplement à situer la position de la décimale.

II.3. Règle de présentation d'une concentration avec son incertitude

Le dernier chiffre significatif de la valeur de concentration doit être à la même position décimale que l'incertitude. Pour arrondir la valeur de concentration on se réfère aux règles d'arrondi énoncées précédemment.

Par exemple, la concentration $c = 0,01226 \text{ mol.L}^{-1}$ affectée d'une incertitude $\Delta c = 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$ est arrondie à $0,012 \text{ mol.L}^{-1}$ alors que la concentration $c = 0,01252 \text{ mol.L}^{-1}$ affectée de la même incertitude est arrondie à $0,013 \text{ mol.L}^{-1}$.

II.4. Règle de présentation d'une incertitude

Une incertitude est présentée avec un seul chiffre significatif. Ce chiffre est préalablement arrondi à la valeur entière supérieure lorsque le second chiffre significatif est différent de 0. Cette règle d'arrondi est spécifique à l'incertitude.

Ainsi, si le calcul de l'incertitude a donné la valeur $0,00324 \text{ mol.L}^{-1}$, l'incertitude est présentée sous la forme $\Delta c = 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$, par contre si le calcul de l'incertitude a donné $0,00306 \text{ mol.L}^{-1}$, l'incertitude est présentée sous la forme $\Delta c = 0,003 \text{ mol.L}^{-1}$.

II.5. Valeurs d'incertitude à utiliser

- Incertitude sur un volume délivré avec une pipette jaugée de 10 mL, $\Delta V_p : 0,02 \text{ mL}$
- Incertitude sur un volume délivré avec une burette de 25 mL, $\Delta V_{eq} : 0,05 \text{ mL}$

Titrage d'une solution de diiode

FORMULAIRE DE COMPTE-RENDU

Nom :

Prénom :

Salle :

Numéro de place :

Numéro du flacon de I₂ :

1. Remplir le tableau suivant. Donner le résultat du calcul de c_{ox} avec 4 décimales sans arrondir.

titrage	V_{eq} / mL	c_{ox} / mol.L ⁻¹
n°1		
n°2		

2. Remplir le tableau suivant. Donner le résultat du calcul de Δc_{ox} avec 4 décimales sans arrondir.

titrage	Δc_{ox} / mol.L ⁻¹
n°1	
n°2	

3. Remplir le tableau suivant. Donner les valeurs de Δc_{ox} en respectant la règle de présentation d'une incertitude. Présenter les valeurs de c_{ox} , $c_{ox, min}$ et $c_{ox, max}$ avec un nombre de chiffres significatifs cohérent avec la valeur de Δc_{ox} .

titrage	Δc_{ox} / mol.L ⁻¹	c_{ox} / mol.L ⁻¹	$c_{ox, min}$ / mol.L ⁻¹	$c_{ox, max}$ / mol.L ⁻¹
n°1				
n°2				

4. Meilleure évaluation de c_{ox} ($\overline{c_{ox}}$) en tenant compte des résultats des deux titrages. Présenter la valeur de $\overline{c_{ox}}$ avec un nombre de chiffres significatifs cohérent avec la valeur de Δc_{ox} .

$$\overline{c_{ox}} = \text{mol.L}^{-1}$$

5. Bornes de l'intervalle d'incertitude.

borne inférieure : $b_{inf} = \text{mol.L}^{-1}$

borne supérieure : $b_{sup} = \text{mol.L}^{-1}$

Ecart entre $\overline{c_{ox}}$ et les bornes de l'intervalle d'incertitude.

$$\overline{c_{ox}} - b_{inf} = \text{mol.L}^{-1}$$

$$b_{sup} - \overline{c_{ox}} =$$

6. Incertitude Δc_{ox} tenant compte des résultats des deux titrages.

7. Résultat tenant compte des deux titrages.