

CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

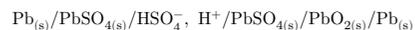
Travaux Pratiques de Chimie

Oral

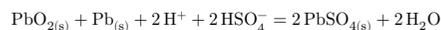
MP, PSI, TSI

L'acide des batteries au plomb

Les batteries au plomb sont utilisées dans le secteur automobile depuis 150 ans. Constituée de plusieurs accumulateurs montés en série, une batterie au plomb permet de stocker de l'énergie et de la redistribuer sous forme électrique. Chaque accumulateur est constitué de deux électrodes en plomb, plongées dans un électrolyte composé d'une solution d'acide sulfurique, de formule H_2SO_4 , et peut être représenté de manière symbolique par :



La transformation chimique qui se déroule dans l'accumulateur peut être modélisée par l'équation de réaction :



La transformation chimique se déroule dans le sens direct lors de la décharge de l'accumulateur et dans le sens indirect lors de la charge.

L'acide sulfurique est donc essentiel au fonctionnement de la batterie au plomb.

Pour des raisons de sécurité, les batteries confiées à un transporteur pour être expédiées à un client, sont sèches. L'acide de batterie qui est une solution d'acide sulfurique à 35% en masse doit être ajouté dans l'accumulateur avant sa première utilisation. Il est possible d'acheter dans le commerce de l'acide de batterie vendu à 7,00 euros le litre. Mais, il est plus économique de préparer soi-même une solution d'acide sulfurique à 35% en masse à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique concentré à 95-97% en masse vendue 8,30 euros le litre.

Cette préparation nécessite néanmoins de prendre quelques précautions car la mise en solution dans l'eau de l'acide sulfurique concentré est fortement exothermique.



1 Titrage de la solution diluée d'acide sulfurique

Un volume V_0 d'eau a été ajouté à 1 L d'une solution commerciale à 35 % en masse pour obtenir une solution S à environ 1 mol.L^{-1} .

a) Proposer un protocole avec le matériel et les produits mis à votre disposition permettant de déterminer avec précision la concentration en acide sulfurique de la solution S. Le logiciel dozzaqueux pourra être utilisé. Un calcul d'incertitude sera effectué.

Appeler l'examinateur

Présenter le protocole détaillé (volumes prélevés et précautions éventuelles, verrerie utilisée, méthode de suivi du titrage, etc.) à l'examinateur.

Mettre en œuvre le protocole fourni.

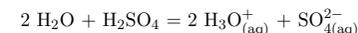
b) Quel est alors le volume d'eau V_0 qu'il a fallu ajouter à 1 L de la solution commerciale à 35 % en masse pour obtenir S ?

Matériel et produits :

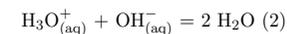
- Bechers 50 mL et 100 mL
- Pipettes 10 mL et 20 mL
- Fiole jaugée 100 mL
- Burette
- pH-mètre
- Électrodes
- Solutions tampons pH = 4 et pH = 7
- Plusieurs indicateurs colorés
- Solution d'hydroxyde de sodium à $C_b = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$
- Logiciel dozzaqueux.

2 Détermination de l'enthalpie standard d'une réaction

La mise en solution de l'acide sulfurique peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



L'action de l'hydroxyde de sodium se traduit par la réaction :



Afin de déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction (2), supposée indépendante de la température, on propose de mettre en œuvre le protocole suivant :

1. Placer 100 mL de la solution S d'acide sulfurique dans un calorimètre de capacité thermique $C = (130 \pm 10) \text{ J.K}^{-1}$. Relever la température θ_1 .
2. Ajouter 100 mL d'hydroxyde de sodium à exactement $C_{b,2} = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ à la température θ_2 .
3. Noter la température finale.

Matériel et produits :

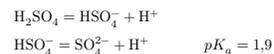
- Fioles jaugées 100 mL
- Éprouvette graduée 100 mL
- Calorimètre
- Thermomètre
- Solution d'hydroxyde de sodium à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$

Déterminer la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$, son incertitude et identifier les différentes sources d'erreurs.

Données

Capacité thermique massique à pression constante de l'eau : $4,18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$

L'acide sulfurique est un diacide : sa première acidité est forte et la faible valeur du pK_a de la deuxième acidité permet de considérer l'acide sulfurique comme un diacide fort.



Masse volumique de la solution aqueuse d'acide sulfurique à 20 °C, en fonction de sa concentration

Concentration massique (%)	Masse volumique (g·cm ⁻³)	Concentration massique (%)	Masse volumique (g·cm ⁻³)
0,5	1,0016	32,0	1,2353
1,0	1,0049	34,0	1,2518
2,0	1,0116	36,0	1,2685
3,0	1,0183	38,0	1,2855
4,0	1,0250	40,0	1,3028
5,0	1,0318	42,0	1,3205
6,0	1,0385	44,0	1,3386
7,0	1,0453	46,0	1,3570
8,0	1,0522	48,0	1,3759
9,0	1,0591	50,0	1,3952
10,0	1,0661	52,0	1,4149
11,0	1,0731	54,0	1,4351
12,0	1,0802	56,0	1,4558
13,0	1,0874	58,0	1,4770
14,0	1,0947	60,0	1,4987
15,0	1,1020	62,0	1,5200
16,0	1,1094	64,0	1,5421
17,0	1,1169	66,0	1,5646
18,0	1,1245	68,0	1,5874
19,0	1,1321	70,0	1,6105
20,0	1,1398	72,0	1,6338
22,0	1,1554	74,0	1,6574
24,0	1,1714	76,0	1,6810
26,0	1,1872	78,0	1,7043
28,0	1,2031	80,0	1,7272
30,0	1,2191	82,0	1,7491
32,0	1,2353	84,0	1,7693
34,0	1,2518	86,0	1,7872
36,0	1,2685	88,0	1,8022
38,0	1,2855	90,0	1,8144
40,0	1,3028	92,0	1,8240
42,0	1,3205	94,0	1,8312
44,0	1,3386	96,0	1,8355
46,0	1,3570	98,0	1,8361

Référence : Wikipédia

Nom Formule brute	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Sécurité
Solution d'acide sulfurique concentrée H ₂ SO ₄	98,08	
Solution de soude 0,2000 ± 0,0010 mol·L ⁻¹ Na ⁺ _(aq) ·OH ⁻ _(aq)		

Mesures et incertitudes

Incertitude de type B

Type d'erreur	Incertitude associée
Cas d'une lecture simple sur une règle graduée	$u_B = \frac{d/2}{\sqrt{3}} = \frac{d}{\sqrt{12}}$ d : plus petite graduation de la règle
Cas d'une double lecture sur une règle graduée (exemple d'une longueur obtenue par différence de deux longueurs)	$u_B = \sqrt{2} \frac{d/2}{\sqrt{3}}$ d : plus petite graduation de la règle
Cas d'une mesure obtenue à l'aide d'un instrument dont la tolérance est donnée par le constructeur (cas d'un teslamètre, d'une pipette jaugée, d'une fiole jaugée, ...)	$u_B = \frac{t}{\sqrt{3}}$ t : tolérance de l'instrument de mesure
Cas d'une burette graduée	$u_B = \sqrt{\left(\frac{t}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\sqrt{2} \frac{d/2}{\sqrt{3}}\right)^2}$ t : tolérance de la burette d : plus petite graduation

Fioles jaugées (classe A)

V ₂₀ (mL)	25	50	100	200	250	500	1000
ΔV_{et} (mL)	0,060	0,060	0,10	0,15	0,15	0,25	0,40

Pipettes à deux traits (classe A)

V ₂₀ (mL)	2	5	10	15	20	25	50	100
ΔV_{et} (mL)	0,010	0,015	0,020	0,020	0,030	0,030	0,050	0,080

TP DE CHIMIE – CENTRALE 2015

TENEUR MASSIQUE EN CUIVRE D'UN LAITON

Principe de la manipulation

Les laitons sont des alliages constitués essentiellement de cuivre et de zinc. Vous allez dissoudre un laiton dans une solution judicieusement choisie et vous doserez ensuite, par oxydo-réduction, les ions Cu^{2+} formés. Vous en déduirez alors la teneur massique x en cuivre du laiton.

Manipulation et exploitation des résultats

1) Dissolution du laiton en milieu acide

On donne le protocole de lixiviation ci-dessous. Le justifier à l'aide des diagrammes E-pH fournis puis l'effectuer.

Protocole de lixiviation

Peser, à la microbalance, à $5 \cdot 10^{-4}$ g près, environ 1 g de fil de laiton (à peu près 30 cm de fil à découper en une dizaine de morceaux). Transférer dans un grand bécher.

Sous la hotte **en marche**, verser **avec prudence**, sur le laiton, environ 9 mL d'acide nitrique à 65 % : la réaction est violente ; il y a un fort dégagement de gaz roux (NO_2) assez toxique.

Lorsque l'attaque est terminée, diluer la solution obtenue à 100 mL dans une fiole jaugée. On appelle dorénavant S la solution ainsi préparée.

2) Dosage des ions Cu^{2+}

Verser 10 mL de S dans un erlenmeyer, ajouter un excès (10 mL environ) d'iodure de potassium à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La réaction qui a lieu est : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{CuI} + \frac{1}{2} \text{I}_2$. Pour déterminer la concentration en Cu^{2+} , on dose I_2 formé.

Choisir entre les solutions à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ou de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pour doser I_2 .

Utiliser les 2 méthodes suivantes :

a. Méthode 1 : lorsque la couleur brune de l'iode s'affaiblit, ajouter un peu d'empois d'amidon.

b. Méthode 2 : proposer puis effectuer un protocole de dosage potentiométrique de I_2 .

Ecrire les équations des réactions qui ont lieu.

A quoi est due la couleur de la solution S ?

Calculer la concentration de Cu^{2+} dans S.

3) Teneur massique en cuivre du laiton

Déduire des étapes précédentes la teneur massique en cuivre du laiton.

4) Précision des résultats

Discuter les incertitudes de type A sur une série de mesures potentiométriques.

On met en regard deux séries de mesures de valeur moyenne très différente (60% vs 80%) ; commenter.

5) Avant de partir

Peut-on rejeter les solutions dans l'évier (un document est fourni) ?

Données

Masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : Cu : 63,55

Potentiels standard (en V) :

$\text{NO}_3^- / \text{NO}(\text{gaz})$: 0,96

$\text{Cu}^{2+}, \text{I}^- / \text{Cu}(\text{solide})$: 0,86

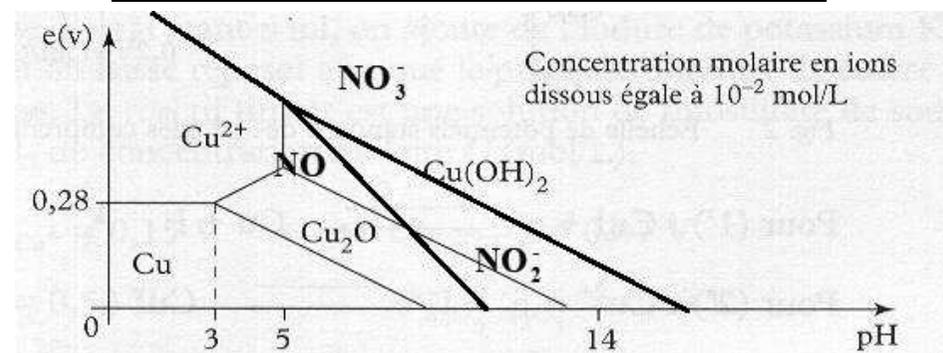
I_2 / I^- : 0,54

$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$: 0,34

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: 0,09

$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$: -0,76

Superposition des diagramme E-pH du cuivre et de l'azote en solution aqueuse



Étude de l'effet de la température sur la vitesse d'action d'un conservateur alimentaire

 La présence de ce logo dans la marge signifie que la réponse doit figurer dans le rapport.

Les graphiques éventuellement réalisés devront être joints au rapport.

Les données nécessaires sont rassemblées à la fin du sujet.

— **Objectif** —

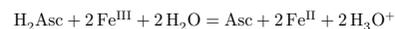
Étudier l'influence de la température sur la vitesse d'une réaction chimique.

Introduction

La vitamine C (ou acide ascorbique) est une molécule organique de formule brute $C_6H_8O_6$ notée H_2Asc . Dans l'industrie agro-alimentaire la vitamine C est utilisée comme conservateur sous l'appellation E300. Ce sont ses propriétés réductrices qui sont exploitées. En effet, en réduisant le dioxygène, elle permet de limiter les réactions d'oxydation des aliments.

On se propose ici d'étudier la cinétique d'une réaction chimique qui exploite les propriétés réductrices de l'acide ascorbique, en l'occurrence sa capacité à réduire les ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} . On se placera dans un milieu choisi pour que les ions Fe^{3+} soient transformés en une espèce chimique anionique colorée. Pour plus de simplicité cette espèce sera notée Fe^{III} . Dans ce milieu, les ions Fe^{2+} sont transformés en une espèce incolore que l'on notera Fe^{II} .

Les solutions d'acide ascorbique et de son oxydant conjugué sont également incolores ainsi que les solutions d'acide nitrique. Avec les notations simplifiées introduites, la réaction étudiée a pour équation¹ :



— **Problématique** —

De quel facteur est atténuée la vitesse d'action du conservateur E300 lorsque les aliments sont conservés au réfrigérateur plutôt qu'à température ambiante ?

Une modélisation théorique conduit à une loi de vitesse de la réaction dont l'expression est la suivante

$$v = k \frac{[H_2Asc][Fe^{III}]}{[H_3O^+]}$$

 1. Pourquoi est-il pertinent d'utiliser la spectrophotométrie pour étudier l'évolution temporelle de la composition du milieu réactionnel ?

Expériences

Matériel

- Spectrophotomètre et cuves
- Pipettes jaugées de 10 et 20 mL
- Éprouvette graduée de 50 mL
- Fiole jaugée (200 mL)
- Différents béchers
- Bain thermostaté
- Agitateur magnétique + barreau
- Balance de précision 1 mg

Produits

- S_1 : solution aqueuse de Fe^{III} à $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- acide ascorbique (H_2Asc) solide
- S_2 : solution d'acide nitrique ($H_3O^+ + NO_3^-$) à $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Les expériences proposées dans ce sujet doivent être réalisées dans l'ordre du sujet.

Préparation de la solution d'acide ascorbique

2. Élaborer un protocole permettant de réaliser 200 mL d'une solution S_3 d'acide ascorbique de concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

— **Appeler l'examinateur** —

Présenter à l'examinateur la méthode de préparation de la solution.

3. Mettre en œuvre le protocole fourni après l'appel.

Choix de la longueur d'onde

On dispose d'un spectrophotomètre connecté à un ordinateur permettant d'enregistrer la valeur de l'absorbance d'une solution au cours du temps.

4. Élaborer un protocole permettant de déterminer la longueur d'onde à laquelle les mesures doivent être effectuées.

Indications Le coefficient d'absorption molaire de l'espèce Fe^{III} a une valeur maximale voisine de $1,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'absorbance mesurée par l'appareil ne doit pas dépasser 1,5.

— **Appeler l'examinateur** —

Présenter à l'examinateur le protocole élaboré pour déterminer la longueur d'onde.

5. Mettre en œuvre le protocole fourni après l'appel.



6. Indiquer la longueur d'onde choisie et la raison de ce choix.

Réalisation du suivi cinétique

Afin que les variations de la composition du milieu réactionnel au cours du temps soient suffisamment rapides pour pouvoir observer des modifications significatives sur une durée de l'ordre de la quinzaine de minutes, on souhaite que le milieu contienne initialement :

- de la vitamine C (H_2Asc) à une concentration $c_0 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- l'espèce Fe^{III} introduite dans les proportions stoechiométriques ;
- des ions H_3O^+ introduits en excès de manière à ce que leur concentration reste pratiquement constante au cours du temps.

¹ L'équation de la réaction est bien ajustée (les espèces Fe^{III} et Fe^{II} ont respectivement des charges -3 et -4)

Le volume total du milieu réactionnel doit être de quelques dizaines de mL.

7. Élaborer un protocole permettant de réaliser le milieu réactionnel dans les conditions initiales décrites et de suivre l'évolution de son absorbance au cours du temps ; prévoir en particulier les volumes des solutions à mélanger.

— Appeler l'examineur —

Présenter à l'examineur les conditions choisies pour la réalisation du mélange et le suivi de son absorbance.

8. Mettre en œuvre le protocole fourni après l'appel. Copier les résultats des mesures dans un tableau.

9. Comment pourra-t-on exploiter les mesures d'absorbance pour vérifier leur compatibilité avec la loi de vitesse ?

Détermination de l'énergie d'activation

10. Élaborer un protocole permettant de déterminer l'énergie d'activation de la réaction. La détermination devra s'appuyer sur l'exploitation de plusieurs résultats expérimentaux.

— Appeler l'examineur —

Présenter à l'examineur le protocole proposé pour déterminer l'énergie d'activation.

11. Mettre en œuvre le protocole fourni après l'appel. Copier les résultats des mesures dans un tableau.

Exploitation des résultats

12. Vérifier que les résultats expérimentaux sont compatibles avec la loi de vitesse.

13. Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

14. Répondre à la problématique posée dans l'introduction.

15. Quelles critiques peut-on apporter au protocole utilisé ? Comment aurait-on pu l'améliorer ?

Annexe

Loi d'Arrhénius

L'influence de la température absolue T sur la constante de vitesse k d'une réaction peut être modélisée par la relation suivante :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où

- k_0 et E_a sont des constantes caractéristiques de la réaction, indépendantes de la température. La constante E_a est appelée *énergie d'activation* ;
- R est la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Données physico-chimiques

Les grandeurs thermodynamiques sont données à 298 K

Vitamine C, ou acide ascorbique, noté symboliquement H_2Asc

Formule brute : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

Masse molaire : $176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiel standard du couple $\text{Asc}/\text{H}_2\text{Asc}$: $E_{\text{Asc}/\text{H}_2\text{Asc}}^\circ = 0,13 \text{ V}$

Solubilité dans l'eau : $330 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Les solutions de Asc et H_2Asc sont incolores.

Couple du fer

$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$: $E^\circ = 0,36 \text{ V}$

Une solution contenant l'espèce Fe^{III} est jaune, une solution contenant l'espèce Fe^{II} est incolore.

Le coefficient d'absorption molaire de l'espèce Fe^{III} a une valeur maximale voisine de $1,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Acide nitrique HNO_3

Il s'agit d'un acide fort. Dans ce contexte les ions NO_3^- peuvent être considérés comme indifférents.

Une solution d'acide nitrique est incolore.

Données sécurité sur les composés

Solution de Fe^{III} ou de Fe^{II}	Pas d'élément d'étiquetage imposé par la réglementation
Acide ascorbique	Pas d'élément d'étiquetage imposé par la réglementation
Acide nitrique dilué	Manipuler avec lunettes. Rincer abondamment si contact avec les yeux 