

TP – Énoncé

Valorisation d'un mélange d'acide

D'après Centrale-Supélec

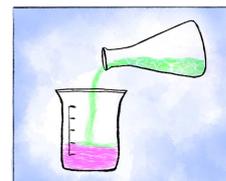


Table des matières

1	Données physico-chimiques et de sécurité	2	5	droxyde de sodium	5
2	Introduction	5	6	Étalonnage d'une solution de permanganate de potassium	6
3	Titration du mélange par une solution d'hydroxyde de sodium	5	6	Titration de l'acide oxalique de la solution S_0	6
		6	7	Titration de l'ion sulfate de la solution S_0	7
				Conclusion	7

À l'exception de l'étalonnage de la solution de permanganate de potassium, cet énoncé a constitué une épreuve de TP du concours Centrale-Supélec (trois heures).

Règles de sécurité

Règles usuelles : blouse, lunettes de protection, pas de lentilles de contact, cheveux longs attachés.

Toutes les solutions aqueuses sont jetées dans la poubelle « métaux ».

Rappel sur l'utilisation des gants en chimie inorganique

Les gants doivent être mis lors de la manipulation :

- d'une solution d'acide chlorhydrique pour $c > 2,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- d'une solution d'acide sulfurique pour $c > 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- d'une solution d'hydroxyde de sodium pour $c > 0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- d'autres solutions corrosives concentrées,
- de solutions même diluées de poisons (par exemple l'ion baryum).

Les gants doivent être retirés lors :

- de l'écriture de résultats sur une feuille de papier,
- de la manipulation du clavier d'un ordinateur,
- du grattage de son nez.

Quel compromis lors d'un titrage ?

Les instructions précédentes semblent impossibles à concilier lors d'un titrage avec un suivi autre que par changement brutal de couleur. Il est possible d'admettre que la manipulation du seul robinet de la burette peut se faire sans gants et permettre ainsi d'enregistrer les données au fur et à mesure du titrage.

Rapport écrit

- Reporter sur le compte-rendu toutes les observations, interprétations et réponses que vous jugerez pertinentes et qui permettent d'atteindre les objectifs de ce travail pratique.
- Discuter de la cohérence des résultats obtenus par les trois titrages et de la possibilité ou non d'utiliser le mélange S_0 comme solution étalon pour le dosage d'une solution de base concentrée.

1 Données physico-chimiques et de sécurité

Espèce chimique	Formule et propriétés	Pictogramme de sécurité	Conseils de prudence
Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Na}^+(\text{aq}), \text{HO}^-(\text{aq})$		P234 P280 P305+P351+P338 P390
Solution aqueuse de permanganate de potassium à $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{K}^+(\text{aq}), \text{MnO}_4^-(\text{aq})$		P273 P391 P501
Solution aqueuse d'acide sulfurique à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{HSO}_4^-(\text{aq})$ (« H_2SO_4 »)		P280 P301+P330+P331 P305+P351+P338 P308+P313
Mélange de solutions aqueuses d'acide sulfurique et d'acide oxalique	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{HSO}_4^-(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$		
Chlorure de baryum dihydrate solide	$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ $M = 244,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$		P261 P264 P270 P301+P310 P304+P340 P305+P351+P338
Sel de MOHR	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ $M = 392,139 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec $u(M) = 0,018 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$		P261 P305+P351+P338

- P234 – Conserver uniquement dans le récipient d'origine.
- P261 – Éviter de respirer les poussières / fumées / gaz / brouillards / vapeurs / aérosols.
- P264 – Se laver...soigneusement après manipulation.
- P270 – Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant ce produit.
- P273 – Éviter le rejet dans l'environnement.
- P280 – Porter des gants de protection / des vêtements de protection / un équipement de protection des yeux / du visage.
- P390 – Absorber toute substance répandue pour éviter qu'elle attaque les matériaux environnants.
- P391 – Recueillir le produit répandu.
- P501 – Éliminer le contenu / récipient dans...
- P308 + P313 – EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée : consulter un médecin.
- P301 + P310 – EN CAS D'INGESTION : appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.
- P304 + P340 – EN CAS D'INHALATION : transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.
- P305 + P351 + P338 – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées.
- P301 + P330 + P331 – EN CAS D'INGESTION : rincer la bouche. NE PAS faire vomir.

Solutions et espèces chimiques disponibles

- Solution S_0 d'acide sulfurique et d'acide oxalique de concentrations respectives c_1 et c_2 à déterminer,
- solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude), $c_b \approx 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- solution aqueuse de permanganate de potassium, $c_p \approx 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- solution aqueuse d'acide sulfurique, $c_a \approx 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- sel de MOHR solide,
- chlorure de baryum dihydrate solide.

Valeurs des $\text{p}K_a$ À la température de 298 K

- Acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $\text{p}K_{a1} = 1,2$ et $\text{p}K_{a2} = 4,2$;
- dioxyde de carbone aqueux $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$: $\text{p}K_{a1} = 6,4$ et $\text{p}K_{a2} = 10,3$;
- acide sulfurique H_2SO_4 : $\text{p}K_{a1} < 0$ et $\text{p}K_{a2} = 1,9$.

Valeurs des potentiels standard

À la température de 298 K

Si la phase n'est pas mentionnée, alors l'espèce est dissoute dans l'eau.

Oxydant	Réducteur	E° (en V)	Oxydant	Réducteur	E° (en V)
$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}	2,08	I_2	I^-	0,54
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51	$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	0,10
ClO_3^-	Cl^-	1,45	H_3O^+	$H_2(g)$	0,00
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33	Pb^{2+}	$Pb(s)$	-0,13
$O_2(g)$	$H_2O(l)$	1,23	Co^{2+}	$Co(s)$	-0,28
ClO_4^-	ClO_3^-	1,20	CO_2, H_2O	$H_2C_2O_4$	-0,49
ClO_3^-	ClO_2	1,18	Cr^{3+}	$Cr(s)$	-0,74
Ag^+	$Ag(s)$	0,81	K^+	$K(s)$	-2,92
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77			

Constantes fondamentales

- Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- faraday : $\mathcal{F} = 96,325 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- à la température de 298 K : $e_T = \frac{RT}{\mathcal{F}} \times \ln 10 = 59,1 \text{ mV}$.

Valeurs des pK_s À la température de 298 K (Douglas A. SKOOG, Donald M. WEST et F. James HOLLER, *Chimie analytique*, traduction de la septième édition, édition de Boeck Université, 1997, ISBN : 2-8041-2114-3)

	Al^{3+}	Ag^+	Ba^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cu^+	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
HO^-	33,5		3,5	14,3	5,2	14,9	31	14,7	20,7	14,4	38,7	11,1	12,7	15,2	15,5
F^-			5,8		10,4							8,2			
Cl^-		9,7						6,7							
Br^-		12,3						8,3							
I^-		16,1						12,0							
BrO_3^-		4,3	5,3												
IO_3^-		7,5	8,8	7,1	6,2				7,1				6,3		5,4
SCN^-		12,9						13,4							
$CH_3CO_2^-$		2,7													
CO_3^{2-}		11,1	8,3	13,7	8,3	10,0			9,6	10,7		7,5	9,3	6,9	10,0
$C_2O_4^{2-}$		10,5	6,0	7,0	8,8	5,4			7,5	6,7		4,1	15,0	7,0	8,1
SO_3^{2-}		13,8	8,0		4,0										
SO_4^{2-}		4,8	10,0		4,6							2,25			
CrO_4^{2-}		11,9	9,7						5,4	5,6					
PO_4^{3-}	18	15,8	29		26		22,6				22	27,2	22		32
HPO_4^{2-}			7,6		6,6										

Conductivités molaires ioniques à dilution infinie

À la température de 298 K, dans

l'eau

Cation	λ (en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Anion	λ (en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	350,0	HO^-	198,4
K^+	73,54	Cl^-	76,39
Na^+	50,12	Br^-	78,18
Li^+	38,7	I^-	76,88
Ba^{2+}	127,2	NO_3^-	71,50
Pb^{2+}	139,0	CH_3CO_2^-	40,9
Cu^{2+}	107,2	PhCO_2^-	32,4
Mg^{2+}	106,2	SO_4^{2-}	160,0
Ag^+	61,9	PO_4^{3-}	278,4
NH_4^+	73,4	F^-	55,4
Al^{3+}	189,0	HPO_4^{2-}	114,0
		$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	148,4

Document 1 – Le sel de MOHR

Le « sel de MOHR » est un solide ionique de formule moléculaire :



C'est un solide peu hygroscopique de masse molaire $M_{\text{MOHR}} = 392,139 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec l'incertitude type $u(M_{\text{MOHR}}) = 0,018 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans cette espèce chimique, l'élément fer est au nombre d'oxydation (+II).

La dissolution dans l'eau du sel de MOHR permet de former un ion complexe de fer(II), noté par la suite Fe^{II} , qui s'oxyde moins vite à l'air que l'ion fer(II) issu de la dissolution de chlorure de fer ou encore de sulfate de fer.

Le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{aq})/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{aq})$ est peu différent du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

Document 2 – Incertitude élargie

L'incertitude élargie $U(X)$ d'une valeur expérimentale X_{exp} est calculée pour un « niveau de confiance p » donné. Elle signifie que si un expérimentateur devait refaire une nouvelle mesure de X , alors la probabilité pour que cet expérimentateur trouve un résultat dans l'intervalle $[X_{\text{exp}} - U(X); X_{\text{exp}} + U(X)]$ est de p .

L'usage courant est de choisir la valeur $p = 0,95$, soit 95 %. **Dans le cas d'une distribution normale** des valeurs de X_{exp} , alors :

$$U(X) = 2 \times u(X)$$

où $u(X)$ est l'incertitude-type de X_{exp} .

2 Introduction

Sur le site industriel de Chambon-La-Phumé, la défaillance d'une électrovanne de type SCHERZ17 a provoqué le mélange accidentel, dans des proportions indéterminées, de deux réservoirs de solutions titrées d'acides oxalique et sulfurique. Compte tenu des volumes mis en jeu, il est envisagé de tenter de valoriser commercialement le mélange d'acides de façon à minimiser, pour l'entreprise, les pertes financières induites par cet accident.

Le mélange acide issu de l'accident est noté S_0 . Sa vocation première est de permettre le titrage de solutions basiques concentrées, notamment des solutions de soude. Il est évidemment, dans ce contexte, indispensable de connaître précisément les titres en acides oxalique et sulfurique du mélange avant sa commercialisation.

Nous chercherons donc ici à déterminer les concentrations en acide sulfurique notée c_1 et en acide oxalique notée c_2 de ce mélange S_0 . Compte tenu des volumes approximatifs qui ont, semble-t-il, été mélangés avant que le dysfonctionnement de la vanne ne soit identifié et les flux de liquides stoppés, c_1 serait voisin de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et c_2 de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

3 Titrage du mélange par une solution d'hydroxyde de sodium

Q 1 – • Écrire les équations de réactions modélisant les transformations ayant lieu quand on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium au mélange S_0 .

- En déduire le nombre de sauts de pH nettement visibles si l'on suit le dosage par pH-métrie.
- Déterminer la(es) relation(s) entre le(s) volume(s) à l'équivalence et les différentes grandeurs associées aux solutions intervenant dans le titrage. Déterminer si cette expérience permet de déterminer c_1 ou c_2 .



En cas de difficulté, consulter le document « coup de pouce numéro 1 » disponible au bureau (non disponible lors du concours).

Premier appel

- Élaborer un protocole permettant le titrage de la solution S_0 par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ayant une incertitude-type relative $\frac{u(c_b)}{c_b}$ de 1,0 %.
- **Version Centrale-Supélec** – Présenter à l'examineur le protocole mis au point pour le titrage de la solution S_0 .
- **Version LLG** – Comparer votre protocole à celui disponible dans la salle. En cas de question, demander à votre professeur et/ou aux techniciens présents dans la salle.

Manipulation 1

Mettre en oeuvre le protocole validé par l'examineur.

Q 2 – Déterminer la valeur du ou des volumes à l'équivalence et établir la relation liant le ou les volumes à l'équivalence aux concentrations c_1 et c_2 des deux acides.

4 Étalonnage d'une solution de permanganate de potassium

La solution de permanganate de potassium K^+, MnO_4^- disponible est de concentration c_p environ égale à $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'objectif est ici de déterminer plus précisément cette concentration et de connaître son incertitude-type.

Manipulation 2

- Conditionner la burette graduée avec la solution de permanganate de potassium.
- Dans un erlenmeyer pour titrage, introduire du sel de MOHR (masse m d'environ 700 mg, connue avec précision). Le dissoudre dans environ 10 mL d'eau et 10 mL de la solution d'acide sulfurique dont la concentration est de $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Effectuer le titrage en réalisant un suivi colirimétrique.

Cet étalonnage n'était pas dans le sujet original de Centrale-Supélec.

Check-list burette

- Rincer la burette avec de l'eau distillée ;
- rincer la burette avec la solution de titrant ;
- remplir la burette avec la solution titrante ;
- s'assurer que la partie de la burette en aval du robinet ne contient pas de bulle d'air ;
- ajuster le ménisque supérieur à la valeur zéro.

Q 3 – (Pour réviser le choix des électrodes.) Proposer des électrodes qui pourraient permettre de réaliser un suivi-potentiométrique de ce titrage.

Q 4 – Déterminer la valeur de c_p ainsi que celle de son incertitude-type $u(c_p)$.

5 Titration de l'acide oxalique de la solution S_0

Deuxième appel

- Proposer un protocole permettant le titrage de l'acide oxalique dans la solution $S_{\text{diluée}}$.
- Version Centrale-Supélec** – Présenter à l'examineur le protocole élaboré.
- Version LLG** – Comparer votre protocole à celui disponible dans la salle. En cas de question, demander à votre professeur et/ou aux techniciens présents dans la salle.



En cas de difficulté, consulter le document « coup de pouce numéro 2 » disponible au bureau (non disponible lors du concours).

Manipulation 3

Mettre en oeuvre le protocole validé par l'examineur.

Q 5 – Déterminer la concentration c_2 de l'acide oxalique ainsi que l'incertitude élargie $U(c_2)$ affectant la concentration c_2 avec un intervalle de confiance de 95 %.

6 Titration de l'ion sulfate de la solution S_0

Un titrage classique de l'ion sulfate en solution consiste à le faire réagir avec l'ion baryum Ba^{2+} afin de former un précipité de sulfate de baryum.

Manipulation 4

Préparer 50 mL d'une solution de chlorure de baryum de concentration connue et voisine de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q 6 – Calculer la concentration c_{Ba} en ion baryum de la solution que vous avez préparée et évaluer son incertitude type (en négligeant toute incertitude-type sur la masse molaire du chlorure de baryum).



En cas de difficulté, consulter le document « coup de pouce numéro 3 » disponible au bureau (non disponible lors du concours).

Troisième appel

- Proposer un protocole permettant le titrage de l'ion sulfate dans la solution S_0 .
- **Version Centrale-Supélec** – Présenter à l'examineur le protocole élaboré.
- **Version LLG** – Comparer votre protocole à celui disponible dans la salle. En cas de question, demander à votre professeur et/ou aux techniciens présents dans la salle.

Manipulation 5

Mettre en oeuvre le protocole validé par l'examineur.

Q 7 – Déterminer la concentration c_2 en acide sulfurique de la solution ainsi que l'incertitude élargie $U(c_2)$ affectant la concentration c_2 avec un intervalle de confiance de 95 %.

7 Conclusion

Q 8 – Discuter de la cohérence des résultats obtenus par les trois titrages et de la possibilité ou non d'utiliser le mélange S_0 comme solution étalon pour le dosage d'une solution de base concentrée.