COURS EXTERNE : **AIDE TECHNIQUE DE LABORATOIRE** **29 JUIN 2005**

Session 2005 **Durée : 3 heures – Coefficient : 3**

ÉPREUVE PRATIQUE DE SCIENCES PHYSIQUES

NOM :	**Prénom :**
Poste de travail N° :	

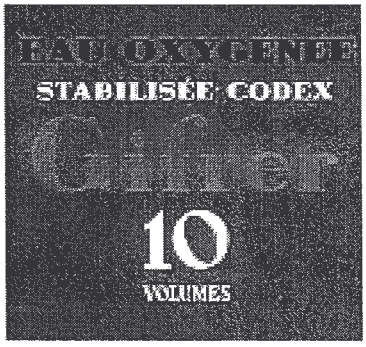
L'évaluateur peut intervenir à la demande du candidat ou bien lorsqu'il le juge opportun.

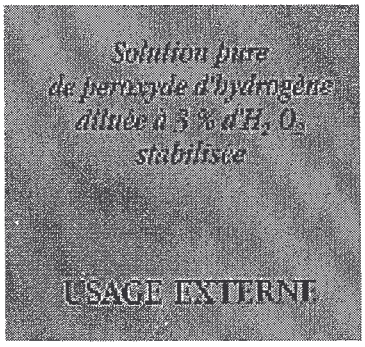
PREMIÈRE PARTIE – CHIMIE DOSAGE D' UNE EAU OXYGÉNÉE OFFICINALE

1. Présentation

L'eau oxygénée officinale vendue en pharmacie est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de formule H_2O_2. La concentration d'une solution d'eau oxygénée s'exprime habituellement par son titre en volume : par exemple, eau oxygénée 10 volumes, 20 volumes. Pour un laboratoire de lycée, on peut acheter de l'eau oxygénée jusqu'à 110 volumes pour certaines expériences.

L'eau oxygénée à doser porte les indications suivantes :





Le titre en volume d'une solution d'eau oxygénée est égal au volume de dioxygène O_2 (g), exprimé en litres libéré par 1,0 L de la solution selon la réaction de dismutation supposée totale :

$$2\ H_2O_{2\ (aq)} \rightarrow 2\ H_2O_{(l)} + O_{2\ (g)}$$

1.1 Vérifier avec cette définition qu'une solution d'eau oxygénée de concentration $C = 1{,}0\ mol.L^{-1}$ a un titre en volume égal à 11,2 (le volume molaire normal étant égal $22{,}4\ L.mol^{-1}$).

1.2 Préciser pourquoi une eau oxygénée à 110 volumes est dangereuse. Préciser comment on doit la manipuler.

1.3 Préciser la signification du terme dismutation

2. Principe du TP

Objectif de la manipulation : Vérifier la concentration et le titre en volume d'une eau oxygénée en utilisant des dosages d'oxydoréduction.
Principe : la solution d'eau oxygénée est dosée à l'aide d'une solution de permanganate de potassium qui est elle-même dosée préalablement par une solution d'acide oxalique qui est préparée.

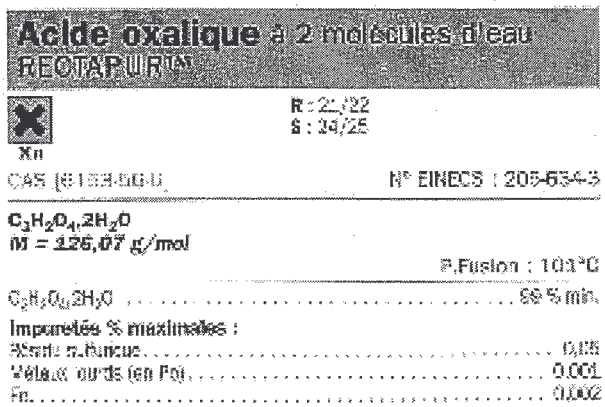
2.1 Citer brièvement quelques conditions nécessaires d'un bon dosage

La manipulation se décompose donc en quatre parties :

- Préparation d'une solution titrée d'acide oxalique à partir d'une pesée précise de solide cristallisé.
- Dosage d'une solution de permanganate de potassium de concentration inconnue avec la solution d'acide oxalique.
- Préparation d'une solution diluée d'eau oxygénée à partir de la solution commerciale.
- Dosage de la solution d'eau oxygénée diluée avec la solution de permanganate de potassium.

3. Préparation d'une solution titrée d'acide oxalique

Le flacon d'acide oxalique à votre disposition provient d'un flacon du laboratoire sur lequel on peut lire les indications suivantes :



3.1 Préciser la signification du pictogramme ainsi que celle de P.F. Préciser pourquoi on peut considérer que le pourcentage de pureté est suffisant pour une manipulation de lycée.

Préparer 100 mL de solution aqueuse d'acide oxalique à partir d'une pesée précise m = 0,510 g d'acide oxalique cristallisé. ***Appel n° 1***

3.2 Établir la liste du matériel nécessaire à la préparation de cette solution.

3.3 Calculer la quantité de matière d'acide oxalique pesée puis vérifier que la concentration molaire de la solution est $C_R = 4{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1}

Les solutions d'acide oxalique sont assez stables pour permettre de réaliser des dosages.

3.4 Préciser les conditions pour la préparation d'une solution de concentration connue à partir d'un solide. En dehors des dosages d'oxydoréduction, citer un autre type de dosage réalisè avec une solution d'acide oxalique ?

4. Dosage de la solution de permanganate de potassium

La réaction s'effectue en milieu acide, elle fait intervenir les couples oxydant / réducteur suivants auxquels correspondent les deux équations de demi-réactions suivantes:

MnO_4^- / Mn^{2+} — ion permanganate / ion manganèse II

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

$CO_2 / H_2C_2O_4$ — dioxyde de carbone / acide oxalique

$$2\ CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2C_2O_4$$

4.1 Vérifier que l'équation du dosage est : $2\ MnO_4^- + 5\ H_2C_2O_4 + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$

Cette réaction nécessite un milieu acide et c'est une autocatalyse donc la vitesse de la réaction est faible au départ (pour l'augmenter, on chauffe modérément). On constate que la vitesse augmente au cours du dosage.

4.2 Préciser pourquoi la réaction nécessite un milieu acide et la signification des termes catalyseur et autocatalyse.

On note :
C_R : concentration de la solution d'acide oxalique
C_O : concentration de la solution de permanganate de potassium à déterminer
V_R : volume de la solution d'acide oxalique
V_O : volume de la solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence

4.3 Vérifier qu'à l'équivalence, on a la relation : $2\ C_R.V_R = 5\ C_O.V_O$

Remplir la burette de solution de permanganate de potassium pour la doser. Dans un erlenmeyer, verser :

- ***V_R = 20,0 mL de solution d'acide oxalique préparée.***
- ***Environ 40 mL d'eau distillée.***
- ***Environ 50 mL d'acide sulfurique de concentration molaire approximative 1 mol.L^{-1}.***

Faire tiédir à environ 50°C. Verser la solution de permanganate de potassium goutte à goutte au départ. L'équivalence est obtenue par une coloration rose persistant 30 secondes. Appel n° 2

4.4 Établir la liste du matériel nécessaire au dosage.

4.5 Justifier que l'équivalence est marquée par l'apparition de la coloration rose persistante.

4.6 Justifier le nombre d'essais effectués. Noter les résultats. Puis calculer la concentration de la solution de permanganate de potassium C_O

5. Préparation d'une solution diluée d'eau oxygénée à partir de la solution commerciale

Diluer 10 fois la solution commerciale d'eau oxygénée de façon à obtenir 100 mL de solution diluée. Appel n° 3

5.1 Établir la liste du matériel nécessaire à la préparation de la solution diluée et justifier ce choix.

6. Dosage de la solution d'eau oxygénée diluée avec la solution de permanganate de potassium

La réaction s'effectue en milieu acide, elle fait intervenir les couples oxydant / réducteur suivants auxquels correspondent les deux équations de demi-réactions suivantes:

MnO_4^- / Mn^{2+} — $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

ion permanganate / ion manganèse II

O_2 / H_2O_2 — $O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2O_2$

dioxygène / peroxyde d'hydrogène

6.1 Vérifier que l'équation du dosage est : $2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2 + 8\ H_2O$

On note :
C_1 : concentration de la solution diluée d'eau oxygénée
C_O : concentration de la solution de permanganate de potassium
V_1 : volume de la solution diluée d'eau oxygénée
V_O : volume de la solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence

6.2 Vérifier qu'à l'équivalence, on a la relation : $2\ C_1.V_1 = 5\ C_O.V_O$

- ***Verser V_1 = 10,0 mL de la solution diluée d'eau oxygénée dans un erlenmeyer de 250 mL. Ajouter environ 40 mL d'eau distillée et environ 20 mL d'acide sulfurique de concentration voisine de 1 mol.L^{-1}.***
- ***Doser cette solution diluée d'eau oxygénée avec la solution de permanganate de potassium.*** ***<u>Appel n° 4</u>***

6.3 Noter les résultats. Préciser le volume équivalent retenu puis calculer la concentration molaire C_1 de la solution diluée d'eau oxygénée.

6.4 Calculer la concentration C de la solution d'eau oxygénée officinale.

6.5 Déterminer le titre en volume de la solution d'eau oxygénée officinale. Conclure.

DEUXIÈME PARTIE – PHYSIQUE MESURES CALORIMÉTRIQUES

1. Présentation

La chaleur Q nécessaire pour élever de $\Delta\theta$ la température d'un corps de masse m et de capacité thermique massique notée c est donnée par la relation :

$$Q = m.c.\ \Delta\theta = m.c.\ (\theta_f - \theta_i)$$

θ_i et θ_f représentent respectivement les températures initiale et finale. Les unités utilisées figurent dans le tableau ci-dessous :

m	c	$\Delta\theta$	Q
kg	$J.kg^{-1}.K^{-1}$ ou $J.kg^{-1}.°C^{-1}$	K ou °C	J

Deux corps A et B pris initialement à des températures différentes θ_A et θ_B, avec $\theta_A > \theta_B$, sont enfermés dans une enceinte adiabatique (enceinte dont les parois interdisent tout échange énergétique avec le milieu extérieur). Un échange de chaleur s'effectue spontanément du corps chaud A vers le corps froid B jusqu'à l'équilibre thermique qui correspond à l'égalité des températures des deux corps A et B.

Par convention, on compte :
- négativement la chaleur Q_A cédée par le corps chaud
- positivement la chaleur Q_B reçue par le corps froid.

À l'équilibre thermique, la somme algébrique des quantités de chaleur Q_A et Q_B est nulle : $Q_A + Q_B = 0$.

Le calorimètre est un appareil qui permet de mesurer des quantités de chaleur, c'est une enceinte pratiquement adiabatique.

1.1 Faire un schéma légendé du calorimètre et de ses accessoires et préciser pourquoi on peut le considérer comme une enceinte adiabatique.

2. Détermination de la capacité thermique massique d'un métal

Déterminer la masse m_1 du bloc métallique utilisé. Puis suspendre ce bloc dans un becher contenant de l'eau du robinet de façon à ce que le bloc soit totalement immergé mais sans toucher le fond du becher. Porter à ébullition le contenu du becher. Appel n° 5

2.1 Justifier, en donnant deux raisons possibles, le fait de suspendre le bloc métallique. Donner la température du bloc θ_1. Justifier.

Introduire dans le calorimètre un volume V = 200 mL d'eau du robinet à la température ambiante. Quand l'équilibre thermique est atteint, noter la température de l'eau du robinet θ_2.

2.2 Préciser pourquoi le volume d'eau représente une masse d'eau $m_2 = 200$ g

Quand l'équilibre thermique est atteint dans le becher porté à ébullition, placer le bloc métallique (avec son fil) dans le calorimètre, agiter puis mesurer la température finale θ.

Les expressions des quantités de chaleur transférées sont données par :

$Q_A = m_1 . c . (\theta - \theta_1)$ et $Q_B = (m_2 . c_{eau} + \mu) . (\theta - \theta_2)$ avec $c_{eau} = 4180\ J.kg^{-1}.°C^{-1}$

et μ : capacité thermique du calorimètre : $\mu = 100\ J.K^{-1}$ ou $\mu = 100\ J.°C^{-1}$

2.3 Consigner les résultats dans le tableau ci-dessous :

m_1 (en kg)	m_2 (en kg)	θ_1 (en °C)	θ_2 (en °C)	θ (en °C)

2.4 Déterminer la valeur de la capacité thermique massique c du métal.

3. Détermination de la chaleur de réaction

On veut mesurer la chaleur transférée au cours de la réaction entre une mole de solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration $C_A = 1{,}0$ mol.L^{-1} et une mole d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) de concentration $C_B = 1{,}0$ mol.L^{-1}.

3.1 Compléter l'équation de la réaction

$(H_3O^+ + Cl^-) + (Na^+ + HO^-) \rightarrow$ [ ] + [ ]

On admet que la température ambiante θ_1 est aussi celle du calorimètre vide et des deux solutions.

Préparer 100 mL de chacune des deux solutions. Verser les deux solutions dans le becher qui s'adapte sur le calorimètre. Agiter légèrement jusqu'à obtenir la température d'équilibre θ_2.

3.2 Compléter le tableau :

θ_1 (en°C)	θ_2 (en °C)	Masse m de solution dans le calorimètre après réaction (en kg)

Données : Capacités thermiques massiques : $c_{acide} = c_{base} = c_{eau} = 4180$ J.kg^{-1}.°C^{-1}
Capacité thermique du calorimètre : $\mu = 100$ J.K^{-1} ou $\mu = 100$ J.°C^{-1}

3.3 Donner l'expression de Q', quantité de chaleur libérée par la réaction entre 100 mL de solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} et 100 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol.L^{-1}. Puis calculer Q'.

3.3 On appelle Q la chaleur de réaction exprimée en kJ.mol^{-1}. Calculer Q.

3.5 Comparer le résultat trouvé à la valeur exacte : Q = - 57,35 kJ.mol^{-1}. Indiquer les sources d'erreurs qui justifient l'éventuelle différence des résultats.

Candidat :

CONCOURS EXTERNE : AIDE TECHNIQUE DE LABORATOIRE

Session 2005

GRILLE D' ÉVALUATION DESTINÉE A L' EXAMINATEUR

CHIMIE

		Barème	Note
1.	Calcul de vérification du titre		
2.1.	Equation du dosage		
2.2.	Relation à l'équivalence		
3.1.	Calcul de m et justification		
	Préparation de la solution de permanganate de potassium : pesée, choix de la verrerie, prélavage de la fiole, ajustage du trait de jauge, agitation …..		
3.2.	Réalisation du dosage : dilution, pipetage, utilisation correcte de la burette (prélavage, rinçage, remplissage, ajustage au zéro, absence de bulles d'air, lecture..), appréciation de l'équivalence ….		
3.2.1.	Justification de la coloration à l'équivalence		
3.2.2.	Calcul de C_R		
3.2.3.	Calcul de C		
3.2.4.	Calcul du titre		

PHYSIQUE

1.	Schéma légendé du calorimètre		
2.	Manipulation : détermination de la capacité thermique du calorimètre		
2.1.	Résultats		
2.2.	Calcul de μ		
3.1.	Equation de la réaction		
3.2.	Manipulation : détermination de la chaleur de réaction		
3.2.1.	Résultats		
3.2.2.	Expression et calcul de Q'		
3.2.3.	Calcul de Q		
3.2.4.	Critique du résultat		

TOTAL		