

Exemple de sujet de travaux pratiques de chimie proposé au concours Centrale-Supélec.

La colonne de gauche donne le texte tel qu'il est soumis au candidat. En regard, à droite, figurent les savoir-faire évalués (en italique) ainsi que d'éventuelles précisions sur le travail attendu. Les savoir-faire font référence au cahier des charges de l'épreuve et au document de mise en œuvre correspondant, tous deux disponibles sur le site <http://centrale-supelec.scei-concours.fr/>.

ÉTUDE D'UNE EAU MINÉRALISÉE

Avant l'épreuve, quelques explications orales sur le déroulement du TP, sur le matériel et les consignes de sécurité sont données.

Savoir écouter, assimiler : s'approprier le matériel mis à disposition et assimiler les consignes.

Le compte-rendu doit être complet pour se suffire à lui-même : objectifs, description des expériences et conditions expérimentales non décrites dans l'énoncé, mesures brutes, observations, traitement des résultats (courbes), interprétation. Soignez sa présentation !

Rendre compte de façon écrite

La durée de l'épreuve est de 3h exactement, hors tirage au sort et contrôle d'identité.

L'épreuve comporte 2 appels à l'examineur qui permettront un bref échange sur des points du sujet ou en rapport avec le sujet. Il est inutile d'en reporter les réponses sur le compte-rendu.

Rendre compte de façon orale

1 Introduction

L'objectif de cette manipulation est de déterminer la composition d'une eau minéralisée synthétique.

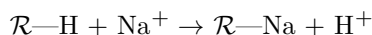
L'eau minéralisée fournie est susceptible de contenir les ions suivants :

- Anions : CO_3^{2-} ; HCO_3^- ; CrO_4^{2-} ; HCrO_4^- ; Cl^- ; OH^- .
- Cations : H^+ ; Na^+ .

On demande de déterminer la nature et la concentration des ions présents en solution au moyen de dosages pH-métriques de l'eau minéralisée, telle quelle et après passage sur une résine échangeuse d'ions. Une annexe décrit le mode de fonctionnement de la résine échangeuse d'ions.

La résine échangeuse de cations, notée $\mathcal{R}-\text{H}$, permet d'échanger quantitativement ses ions H^+ contre des ions sodium Na^+ selon le schéma simplifié suivant :

Savoir écouter, assimiler : assimiler un matériel nouveau muni des instructions adaptées.



Aucune détermination d'incertitude n'est à fournir sauf si demandé dans le texte.

2 Manipulation

2.1 Matériel et produits

On dispose de :

- la solution d'eau minéralisée à étudier,
- une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl approximativement molaire, de titre exact **connu** (titre indiqué sur le flacon),
- une solution aqueuse de soude NaOH approximativement molaire, de titre exact **inconnu**,
- un pH-mètre muni d'une électrode en verre combinée,
- une colonne de résine échangeuse d'ions,
- un système de mise à vide (fiolle à vide, trompe à eau),
- burette et verrerie.

Le port de gants et de lunettes de sécurité est obligatoire pour cette manipulation.

2.2 Titrage de l'eau minéralisée avant traitement

APPELER L'EXAMINATEUR

En vue du titrage de l'eau minéralisée, précisez à l'examineur les raisons du choix du titrage acido-basique que vous comptez réaliser ainsi que ses modalités.

Après discussion avec l'examineur, réaliser le titrage pH-métrique de 20 mL d'eau minéralisée.

2.3 Traitement de l'eau minéralisée

Le traitement comporte deux étapes : un échange de cations suivi d'un dégazage. Pour ce faire, 20 mL d'eau minéralisée sont traités dans la colonne de résine préalablement régénérée : fixation, élution et rinçage (voir Annexe « Résine échangeuse d'ions »). La solution traitée ainsi que les eaux de rinçage sont récupérées dans une fiole à vide contenant un barreau aimanté. La fiole, hermétiquement fermée, est ensuite reliée à une trompe à eau où l'on procède à une mise à vide progressif sous agitation pendant 10 minutes. Il est impératif d'éviter un dégazage trop brutal.

Rendre compte de façon orale

Proposer ou justifier un protocole, identifier les paramètres pertinents : titrage par HCl compte tenu du pH initial de l'eau minéralisée (12,5).

Savoir écouter, assimiler : Dans le cas où le protocole proposé est inadapté, assimiler le protocole indiqué par l'examineur.

Mettre en œuvre le dispositif expérimental : notamment prélèvement de 20 mL d'eau minéralisée à la pipette jaugée.

Définir les conditions d'utilisation des instruments de mesure, réaliser et régler les dispositifs expérimentaux dans les conditions de précision correspondant au protocole : s'enquérir auprès du technicien pour savoir si le pH-mètre est étalonné ou vérifier l'étalonnage à l'aide de tampons, étalonner le pH-mètre si besoin à l'aide d'une notice et de tampons ; modifier l'incrément de volume ajouté lors du titrage en fonction de la variation de pH de façon à pouvoir déterminer précisément les volumes équivalents.

Observer et décrire les phénomènes : noter le dégagement gazeux en précisant dans quelle plage de volume il se produit ; noter le changement de couleur de la solution du jaune à l'orange en précisant le volume correspondant.

Rendre compte de façon écrite : tracer la courbe de titrage.

Mettre en œuvre le dispositif expérimental : en particulier, prélever les 20 mL à la pipette jaugée, mise à vide progressive et éviter le « retour d'eau » lors de l'arrêt de la trompe à eau.

Observer et décrire les phénomènes : noter le dégagement gazeux ; noter le changement de couleur de la solution du jaune à l'orange.

Réaliser le montage ou le dispositif correspondant au protocole : montage de la trompe à vide (trompe à eau)

2.4 Titrage après traitement sur la résine et dégazage

À la fin du dégazage, il est procédé au titrage pH-métrique de l'eau ainsi traitée.

APPELER L'EXAMINATEUR

En vue du titrage de l'eau minéralisée passée sur la résine, préciser à l'examinateur les raisons du choix du titrage que vous comptez réaliser et les conditions précises du titrage (volume titré, réactif titrant).

Après discussion avec l'examinateur, réaliser le titrage pH-métrique de l'eau traitée

Proposer ou justifier un protocole, identifier les paramètres pertinents : titrage par NaOH compte tenu du pH initial acide de la solution et titrage de la totalité car volume total inconnu (ou mesure du volume de solution après traitement).

Rendre compte de façon orale Savoir écouter, assimiler : dans le cas où le protocole proposé est inadapté, assimiler le protocole indiqué par l'examinateur.

Définir les conditions d'utilisation des instruments de mesure, réaliser et régler les dispositifs expérimentaux dans les conditions de précision correspondant au protocole : Modifier l'incrément de volume ajouté lors du titrage en fonction de la variation de pH de façon à pouvoir déterminer précisément les volumes équivalents.

Rendre compte de façon écrite : Tracer la courbe de titrage.

Observer et décrire les phénomènes : noter le changement de couleur de la solution de l'orange au jaune en précisant le volume correspondant.

3 Compte-rendu

Interpréter les courbes de titrage obtenues en précisant les équations des réactions de titrage et les plages de volumes correspondantes.

Extraire des informations des données expérimentales et les représenter : déterminer les volumes équivalents et les pH aux demi-équivalences.

Confronter un modèle à des résultats expérimentaux : préciser et justifier les réactions de titrage et les plages de volumes associées.

Analyser l'ensemble des résultats de façon critique et faire des propositions pour améliorer la démarche ou le modèle : comparer les pKa mesurés pour le couple $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ pour le premier et le deuxième titrage.

Interpréter les phénomènes observés.

Confronter un modèle à des résultats expérimentaux : interpréter le dégagement gazeux ; interpréter les changements de couleur et attribuer les colorations jaune et orange respectivement à CrO_4^{2-} et HCrO_4^- .

Estimer l'incertitude de mesure des volumes équivalents.

Estimer l'incertitude d'une mesure ou d'une série de mesure

Préciser le rôle du dégazage et les différents mécanismes intervenant au sein de la résine échangeuse d'ions.

Déterminer la composition de l'eau minéralisée : nature et concentrations. Préciser les étapes de calcul et les simplifications adoptées.

La quantité de résine et le volume d'éluant utilisés sont-ils adaptés pour pouvoir déterminer les concentrations des espèces de l'eau minéralisée ?

Proposer ou justifier un protocole, identifier les paramètres pertinents : expliquer le but du dégazage.

Élaborer, choisir et utiliser un modèle adapté : écrire les réactions prévues lors du passage sur la résine en utilisant les constantes d'équilibre fournies.

Elaborer, choisir et utiliser un modèle adapté : les espèces H^+ , HCO_3^- , $HCrO_4^-$ peuvent être négligées dans l'eau minéralisée fournie d'après son pH de 12,5 ; détermination des concentrations de HO^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} à partir des titrages ; détermination de $[Na^+]$ par un bilan lors de l'échange d'ions, de $[Cl^-]$ par l'électroneutralité.

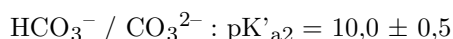
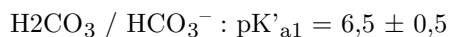
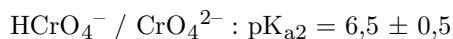
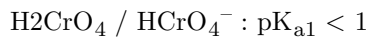
Proposer ou justifier un protocole, identifier les paramètres pertinents : réaliser un titrage de NaOH par HCl de façon à accéder à la concentration exacte de la solution de NaOH afin d'exploiter les résultats expérimentaux du deuxième titrage.

Mettre en oeuvre le dispositif expérimental correspondant au protocole : obtenir un écart de moins de 3% sur les valeurs de $[HO^-]$ et $[CO_3^{2-}]$, de moins de 5% sur les valeurs de $[CrO_4^{2-}]$, de moins de 15% sur les valeurs de $[Cl^-]$ par rapport aux résultats de l'examinateur. *Analyser l'ensemble des résultats de façon critique et faire des propositions pour améliorer la démarche ou le modèle* : la concentration de $HCrO_4^-$ ne peut être obtenue qu'en négligeant la formation de H_2CrO_4 lors du deuxième titrage.

Analyser l'ensemble des résultats de façon critique et faire des propositions pour améliorer la démarche ou le modèle : la détermination des concentrations en Na^+ et Cl^- n'est possible que si la quantité de résine est suffisante pour capter tous les Na^+ présents dans 20 mL d'eau minéralisée et si le volume d'eau de rinçage est suffisant pour faire éluer tous les ions non fixés sur la résine ; ces conditions sont confirmées par le fait que le changement de couleur et le dégazage ont lieu dans le haut de la colonne et qu'à la fin de l'éluion le pH des eaux de rinçage est neutre ; le deuxième titrage ne devrait pas être modifié en utilisant une plus grande quantité de résine.

ANNEXE

A Constantes d'acidité (pK_a)

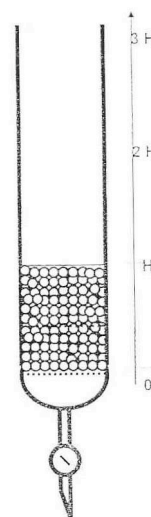


B Utilisation de la résine échangeuse d'ions

B.1 Préparation de la colonne

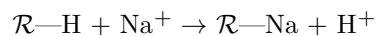
Le but de cette opération est d'obtenir la résine sous une forme acide $\mathcal{R}-\text{H}$ pour qu'elle puisse échanger ultérieurement son proton contre un ion sodium Na^+ :

1. Vider la solution contenue dans la colonne (eau distillée) jusqu'au niveau H situé 2 millimètres au dessus du niveau maximal de la résine. La résine doit rester mouillée en permanence.
2. Remplir la colonne d'acide chlorhydrique à 2 mol/L jusqu'au niveau 2H. Faire couler HCl goutte à goutte jusqu'au niveau H (veiller à laisser la résine immergée). La résine est alors régénérée sous sa forme acide.
3. Rinçage de la résine : Remplir la colonne d'eau distillée jusqu'au niveau 3H. Faire ensuite couler cette eau jusqu'au niveau H. Répéter cette opération deux ou trois fois jusqu'à ce que le pH des eaux de rinçage de la colonne soit pratiquement neutre (contrôle au papier pH). La résine est alors prête à l'emploi.



B.2 Réalisation de l'échange d'ions

Le principe de l'échange d'ions est :



1. Introduire un volume donné de la solution à traiter (eau minéralisée) dans la colonne. Laisser la solution s'écouler goutte à goutte jusqu'au niveau H (étape de fixation ou d'échange). Faire attention aux éclaboussures !
2. Remplir la colonne d'eau distillée jusqu'au niveau 3H. Faire ensuite couler l'eau jusqu'au niveau H. Répéter cet opération une ou deux autres fois jusqu'à la récupération totale de la solution traitée (étape d'élution ou de rinçage).

L'écoulement peut être rapide pour les derniers rinçages.