

CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

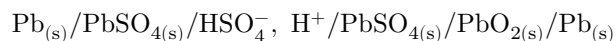
# Travaux Pratiques de Chimie

Oral

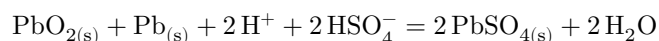
MP, PSI, TSI

## 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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.



### Objectif

On se propose d'évaluer le transfert thermique mis en jeu lors de la préparation, à partir de la solution concentrée commerciale, de 1 L d'acide de batterie.

### 1 Titrage de la solution commerciale d'acide sulfurique concentré

Proposer un protocole, avec le matériel et les produits mis à votre disposition, permettant de déterminer avec précision la concentration massique en acide sulfurique de l'acide sulfurique concentré commercial. Le logiciel dozzaqueux pourra être utilisé.

### Appeler l'examinateur

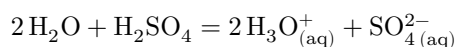
Présenter le protocole détaillé (volumes prélevés et précautions éventuelles, verrerie utilisée, méthode de suivi du titrage, etc.) à l'examinateur.

Mettre en œuvre le protocole fourni.

Déterminer la concentration massique en acide sulfurique dans la solution commerciale d'acide sulfurique concentré et estimer son incertitude.

## 2 Détermination de l'enthalpie standard de réaction de la mise en solution dans l'eau de l'acide sulfurique concentré commercial

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



Afin de déterminer l'enthalpie standard de réaction, notée  $\Delta_r H^\circ$ , supposée indépendante de la température, on se propose de mettre en œuvre le protocole suivant :

1. placer 200 mL d'eau dans un calorimètre de capacité thermique  $C = (250 \pm 10) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  ;
2. relever la température  $\theta$  de l'ensemble toutes les minutes durant cinq minutes ;
3. au bout de  $t = 5 \text{ min}$ , ajouter 5 mL d'acide sulfurique concentré ;
4. agiter continuellement et relever la température toutes les trente secondes ;
5. cesser le relevé de température à  $t = 15 \text{ min}$ .

— **Appeler l'examineur** —

Indiquer à l'examineur la verrerie que vous utiliserez pour prélever l'eau et l'acide.

Mettre en œuvre le protocole.

Tracer la courbe représentant l'évolution de la température en fonction du temps et commenter son allure .

— **Appeler l'examineur** —

Indiquer à l'examineur comment vous allez exploiter cette courbe pour déterminer la valeur de  $\Delta_r H^\circ$ .

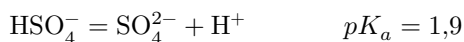
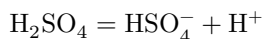
Déterminer la valeur de l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H^\circ$  et identifier les différentes sources d'erreurs.

Répondre à l'objectif posé en début du sujet.

# 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 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Concentration massique (%)	Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
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 <sup>-1</sup> )	Sécurité
Solution d'acide sulfurique concentrée H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	
Solution de soude 0,0500 ± 0,0001 mol·L <sup>-1</sup> Na <sub>(aq)</sub> <sup>+</sup> , OH <sub>(aq)</sub> <sup>-</sup>		

### Mesures et incertitudes

Incertitude de type B

Type d'erreur	Incertitude associée
Cas d'une lecture simple sur une règle graduée	$u_B = \frac{d/2}{\sqrt{3}} = \frac{d}{\sqrt{12}}$ <i>d</i> : 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)	$u_B = \sqrt{2} \frac{d/2}{\sqrt{3}}$ <i>d</i> : 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, ...)	$u_B = \frac{t}{\sqrt{3}}$ <i>t</i> : tolérance de l'instrument de mesure
Cas d'une burette graduée	$u_B = \sqrt{\left(\frac{t}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\sqrt{2} \left(\frac{d/2}{\sqrt{3}}\right)\right)^2}$ <i>t</i> : tolérance de la burette <i>d</i> : plus petite graduation

Fioles jaugées (classe A)

V <sub>20</sub> (mL)	25	50	100	200	250	500	1000
ΔV <sub>et</sub> (mL)	0,060	0,060	0,10	0,15	0,15	0,25	0,40

Pipettes à deux traits (classe A)

V <sub>20</sub> (mL)	2	5	10	15	20	25	50	100
ΔV <sub>et</sub> (mL)	0,010	0,015	0,020	0,020	0,030	0,030	0,050	0,080

Capacité nominale (mL)	Tolérance (mL)	
	Classe A	Classe B
1	±0,008	±0,015
2	±0,010	±0,020
5	±0,015	±0,030
10	±0,020	±0,040
20	±0,030	±0,060