

CCINP 2023

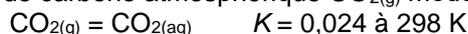
- Q1.** Rappeler les caractéristiques d'une solution-tampon.
Q2. Proposer un protocole opératoire permettant de synthétiser 1,0 L d'une solution tampon à pH = 12,0 et de concentration totale en quantité de matière d'espèces dissoutes phosphorées 1,0 mol.L⁻¹ à l'aide de tout matériel de laboratoire nécessaire, d'eau distillée et des espèces solides suivantes : NaH₂PO₄(s), Na₂HPO₄(s), Na₃PO₄(s). On justifiera clairement le protocole proposé.

Données : pK_a(H₂PO₄/HPO₄²⁻) = 7.2 ; pK_a(HPO₄²⁻/PO₄³⁻) = 12.3
Masses molaires (g.mol⁻¹) : H : 1,0 ; P : 31.0 ; Na : 23.0 ; O : 16.0

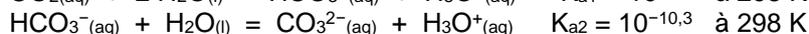
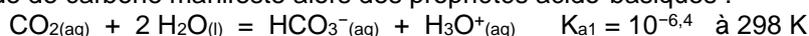
MP 2014 : Altération chimique de la forstérite et contrôle du dioxyde de carbone atmosphérique

L'altération chimique de la forstérite par une eau saturée en dioxyde de carbone est un phénomène très lent qui pompe du dioxyde de carbone atmosphérique pour le transformer dans le cas de la forstérite en carbonate de magnésium MgCO₃ également appelé magnésite. Quatre grandes étapes interviennent dans ce processus long de plusieurs dizaines de millions d'années.

Etape n°1 - Dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique CO_{2(g)} modélisée par l'équilibre ci-dessous :



En solution, le dioxyde de carbone manifeste alors des propriétés acido-basiques :



II.5. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques du dioxyde de carbone en solution aqueuse.

II.6. Donner l'expression de la constante K . Que dire de la concentration [CO_{2(aq)}] sous une pression partielle de dioxyde de carbone gazeux fixe et égale à $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4}$ bar (valeur constatée dans l'atmosphère) ?

II.7. Justifier le caractère acide d'une eau saturée en dioxyde de carbone et maintenue sous une pression égale à $P_{\text{CO}_2} = 10^{-4}$ bar. Pour cela, écrire la réaction acido-basique prépondérante, puis déterminer la valeur du pH de cette eau. Commenter la valeur obtenue.

Etape n°2 - En présence d'eau et de dioxyde de carbone gazeux, la forstérite (Mg₂SiO₄) solide subit ce que l'on appelle communément une altération chimique conduisant à la formation de cations magnésium, de silice aqueuse (H₄SiO_{4(aq)}) et d'ions hydrogénocarbonate (HCO₃⁻(aq)).

II.8. Ecrire l'équation de la réaction traduisant l'altération chimique de la forstérite Mg₂SiO₄.

On notera cette équation de réaction (2). Justifier l'appellation de « pompe à CO₂ » attribuée à la forstérite.

Etape n°3 - Transferts des substances dissoutes vers la mer (étape non étudiée dans le cadre de ce problème).

Etape n°4 - Dans un milieu de sédimentation avec des conditions très précises, on assiste à la formation des carbonates solides et notamment le carbonate de magnésium MgCO_{3(s)} dont on souhaite étudier la solubilité.

II.9. Ecrire la réaction de dissolution du carbonate de magnésium MgCO_{3(s)} dans l'eau. A 298 K, le produit de solubilité K_s du carbonate de magnésium est égal à $3,5 \times 10^{-8}$.

II.10. Calculer la solubilité s_1 du carbonate de magnésium dans l'eau pure en négligeant les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate CO₃²⁻(aq). Cette hypothèse est-elle acceptable ?

II.11. En tenant compte cette fois-ci des propriétés acido-basiques de l'ion carbonate CO₃²⁻(aq), écrire la nouvelle réaction prépondérante de dissolution du carbonate de magnésium dans l'eau pure et calculer le pH de la solution saturée. Cette nouvelle hypothèse est-elle désormais acceptable ? Justifier qualitativement votre réponse. Finalement donner une expression de la solubilité, donner sa valeur numérique et déterminer alors le pH de la solution.

II.12. On s'intéresse désormais à la solubilité du carbonate de magnésium en présence de dioxyde de carbone dissous. Dans une solution saturée en carbonate de magnésium, on fait barboter du dioxyde de carbone gazeux sous une pression de 1 bar (conditions qui se rapprochent du processus de séquestration minérale qui utilise du dioxyde de carbone dans un état supercritique). Donner l'équation de la nouvelle réaction prépondérante notée (3).

II.13. Exprimer la constante K_3 de cet équilibre en fonction de K_s , K_{a1} et K_{a2} . Calculer K_3 à 298 K.

II.14. Déterminer alors les nouvelles valeurs de solubilité s_3 du carbonate de magnésium et de pH de cette solution saturée.

II.15. Déduire à partir des équations de réaction (2) et (3) que, bien que la précipitation de la magnésite s'accompagne d'un rejet de dioxyde de carbone, l'altération chimique de la forstérite Mg₂SiO₄ contribue à faire diminuer la teneur en dioxyde de carbone atmosphérique.

CCINP MP : B. SOLUBILITÉ ET COMPLEXATION DU DIODE EN PHASE AQUEUSE : APPLICATION À LA PRÉPARATION ET À L'UTILISATION D'UNE SOLUTION TITRANTE

Données et recommandations spécifiques à la partie B

Les équations bilan des réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse seront écrites en faisant intervenir exclusivement H_2O et H_3O^+ (elles ne feront apparaître ni H^+ ni HO^-).

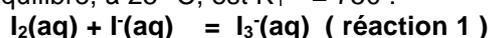
Solubilité du diiode dans l'eau pure à 25 °C : $S = 0,340 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (c'est la concentration massique maximale en diiode, I_2 , que peut contenir une phase aqueuse).

L'iodure de potassium (KI) et l'iodate de potassium (KIO_3) sont des sels solubles totalement dissociés en phase aqueuse.

B.1 Solubilité et complexation du diiode en phase aqueuse.

B-1-1. On veut dissoudre, à 25°C, 5 g de diiode dans 0,5 L d'eau. Montrer que cette opération n'est pas réalisable dans de l'eau pure.

B-1-2. En phase aqueuse, le diiode et l'iodure donnent lieu à une réaction de complexation rapide (réaction 1) dont la constante d'équilibre, à 25 °C, est $K_1 = 750$:



C'est d'ailleurs l'absorbance (à 352 nm) de l'ion I_3^- qui est à l'origine de la couleur jaune des solutions aqueuses obtenues à partir de diiode et d'iodure.

- 1- Définir la solubilité de I_2 en présence de I^- en fonction de concentration en espèce considérée. Etablir l'expression de la solubilité en fonction de K_s , K_1 et $[\text{I}^-]$.
- 2- On prépare une solution A en introduisant, à 25°C, 5 g de diiode et 20 g d'iodure de potassium dans une fiole jaugée de 500 mL et en complétant avec de l'eau déminéralisée.

Déterminer la valeur de la concentration molaire $[\text{I}_3^-]$ puis celle en ion iodure et en diiode. Le diiode a-t-il été totalement dissout ?

B.2 Préparation d'une solution aqueuse de diiode

Les solutions aqueuses de diiode de titre parfaitement défini utilisées dans divers dosages sont généralement obtenues à partir de la réaction totale, en milieu acide, entre les ions iodate (IO_3^-) et iodure (I^-) en excès. Cette production de diiode en phase aqueuse évite la manipulation du diiode solide qui présente l'inconvénient de se sublimer à température ambiante et d'être peu soluble dans l'eau.

B-2. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions iodate en phase aqueuse. Comment se nomme ce type de réaction.

B-3. Dosage d'une solution aqueuse de diiode par du thiosulfate de sodium

Une solution de diiode est titrée par du thiosulfate.

B-3-1. Lors de la réaction de dosage, l'élément iode passe de la forme I_2 à la forme I^- tandis que le soufre passe de la forme $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à la forme $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction associée à ce dosage.

B-3-2. Comment repère-t-on la fin du dosage ?

Données :

Masse molaire atomique des éléments exprimée en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

O : 16,00 ; K : 39,10 ; I : 126,90

Pt : Titrage de l'aluminium (III)

Une méthode possible de titrage de l'aluminium (III) en solution aqueuse consiste à acidifier la solution à titrer par de l'acide chlorhydrique afin de convertir l'aluminium (III) en ions $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$. Puis, on titre cette solution acidifiée d'ions $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ par de la soude. Les mesures sont réalisées à une température de 298 K.

Titrage 1 : titrage d'une solution d'acide chlorhydrique $\{\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}\}$ - Protocole :

Un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique $\{\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}\}$ de concentration molaire C_1 est titré par une solution de soude $\{\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}\}$ de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pHmétrie. La courbe est donnée sur le document-réponse (annexe 3), à rendre avec la copie.

D26. Ecrire l'équation de réaction mise en jeu lors de ce titrage et calculer la constante d'équilibre associée.

D27. Rappeler la technique pour déterminer graphiquement le volume équivalent V_e , déterminer V_e .

D28. En déduire la valeur de la concentration molaire C_1 de la solution d'acide chlorhydrique.

Révision 2 : solution aqueuse

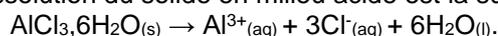
D29. L'équivalence aurait pu être repérée à l'aide d'un indicateur coloré acido-basique. En vous aidant du tableau ci-dessous, proposer, en justifiant, un indicateur coloré adapté à ce titrage et préciser le changement de couleur observé.

Indicateur coloré acido-basique	Couleur de la forme acide	Zone de virage	Couleur de la forme basique
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0 - 4,6	Violet
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	4,0 - 5,6	Bleu
Bleu de bromothymol	Jaune	6,2 - 7,6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,0 - 10,0	Rouge

Titration 2 : titrage d'une solution acidifiée d'ions $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ - Protocole :

Une masse m de chlorure d'aluminium hexahydraté $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solide, est placée dans une fiole jaugée de $V_0 = 20,0 \text{ mL}$. On ajoute un peu de solution d'acide chlorhydrique $\{\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}\}$ de concentration molaire C_1 . On agite jusqu'à dissolution totale du solide puis on complète avec la même solution d'acide chlorhydrique, jusqu'au trait de jauge.

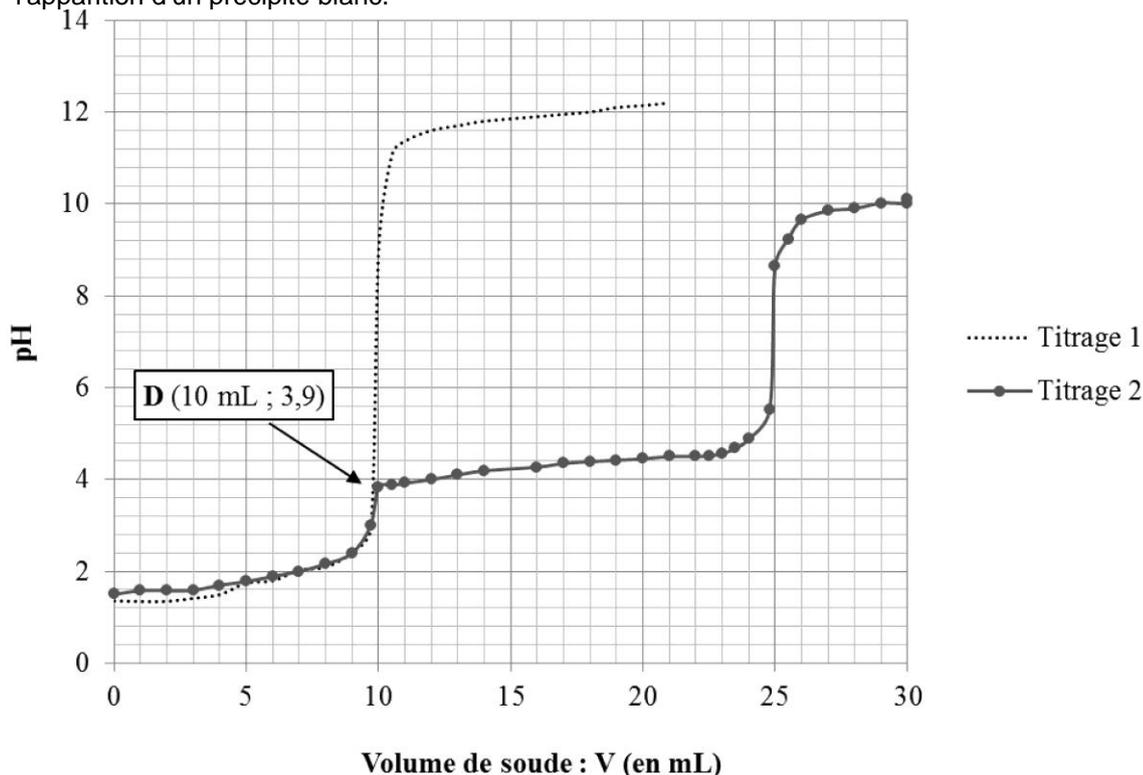
L'équation de réaction de dissolution du solide en milieu acide est la suivante :



On appellera (S) la solution obtenue. Dans cette solution, on notera:

- C_1 la concentration molaire en ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
- C_2 la concentration molaire en ions $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$.

Le volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de solution (S) est titré par une solution de soude $\{\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}\}$ de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie. Au cours du titrage, on remarque l'apparition d'un précipité blanc.



Evolution du pH lors du titrage d'une solution composée d'un mélange d'acide chlorhydrique (C_1) et d'ions $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ (C_2) par de la soude (C) (titrage 2). La courbe du titrage 1 a été superposée.

D30. Ecrire les équations des deux réactions mises en jeu lors de ce titrage et relever les deux valeurs de volumes équivalents V_{e1} et V_{e2} .

D31. Montrer que les ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ sont dosés en premier.

D32. Déterminer C_2 la concentration molaire en ions $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ dans la solution (S).

D33. Quelle masse m de chlorure d'aluminium hexahydraté a servi à la préparation de la solution (S) ?

D34. Par l'exploitation du point anguleux D, déterminer la valeur du produit de solubilité K_s de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

En réalité, les vaccins sont des solutions complexes et le dosage de l'aluminium (III) se fait par polarographie impulsionnelle.

Révision 2 : solution aqueuse

Masses molaires (g/mol) : Al : 27 ; O : 16 ; H : 1 ; Cl : 35.5

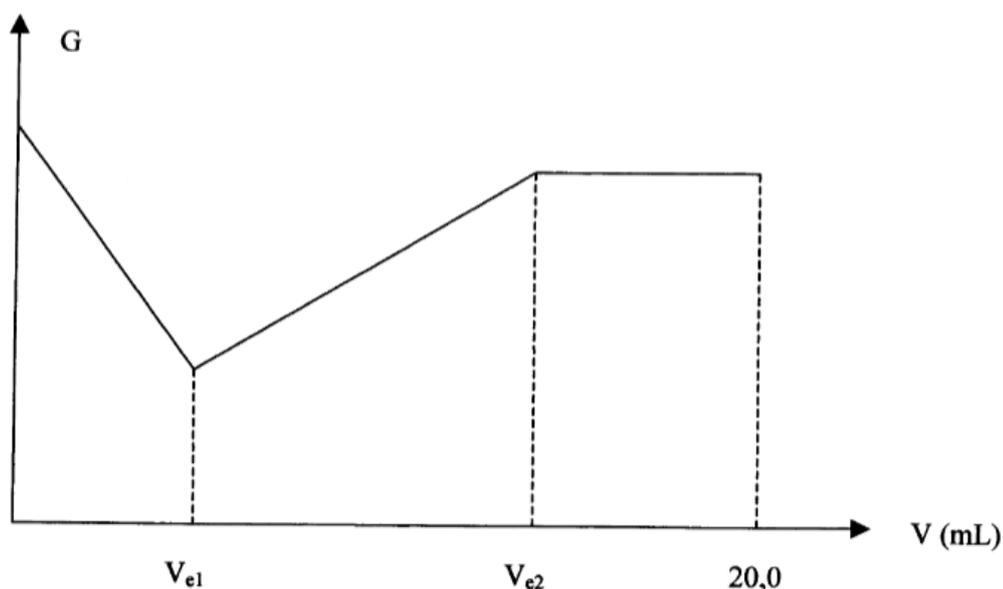
PT : Etude conductimétrique du dosage acido-basique d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfate de nickel en solution aqueuse par de l'acide éthanóïque CH_3COOH .

Processus opératoire.

Prélever $V_1=10,0$ mL de la solution de soude (Na^+ , HO^-) à doser (concentration molaire c_1). Ajouter $V_2=20,0$ mL de la solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}) à doser (concentration molaire c_2). Ajouter enfin 50 mL d'eau déminéralisée. Après agitation, on obtient ainsi le mélange M (volume V_0). Tremper la cellule conductimétrique dans le mélange M et ajouter progressivement la solution titrante d'acide éthanóïque, symbolisé par AcOH (volume V , concentration $c = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$) par fraction de 0,5 mL, en relevant la conductance G jusqu'à $V = 20$ mL.

Résultats

L'allure de la courbe de la conductance G en fonction du volume V d'acide éthanóïque versé, est donnée ci-dessous. On y repère 2 volumes équivalents $V_{e1} = 6,0$ mL et $V_{e2} = 14,0$ mL.



Observations expérimentales.

On observe que le mélange M à doser renferme un précipité vert pâle d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (espèce très peu soluble dans les conditions initiales du dosage). Celui-ci se dissout progressivement lors de l'addition de l'acide éthanóïque. Pour la valeur V_{e2} du volume versé, le mélange est limpide.

Dans toute la suite, on suppose que les ions en solution SO_4^{2-} et Ni^{2+} sont indifférents sur le plan acido-basique.

III-1. Justifier que la simple observation de la courbe conductimétrique permet d'affirmer (connaissant les valeurs des conductivités équivalentes limites, données en fin de cet énoncé) que le mélange M contient, initialement, un excès de soude.

III-2-

a. Pour $0 < V < V_{e1}$, écrire la réaction de titrage, justifier qualitativement mais précisément le signe de la pente de la « droite » correspondante (l'effet de dilution étant faible).

b. Pour $V_{e1} < V < V_{e2}$, écrire la réaction de titrage, justifier comme précédemment le signe de la pente de la « droite » correspondante, puis la pente du tracé pour $V > V_{e2}$.

III-3. Déterminer c_1 et c_2 .

III-4. Calculer la concentration molaire en ion nickel Ni^{2+} lorsque $V=12,0$ mL. L'étude pH-métrique montre qu'en ce point le pH est égal à 7,90. En déduire le produit de solubilité K_s de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Commenter le résultat.

III-5. Lorsque $V = 20$ mL, on mesure $\text{pH} = 5,10$. En déduire le pK_a du couple AcOH/AcO^- .

III-6. Déduire des résultats précédents les valeurs numériques des constantes d'équilibre des deux réactions de titrage. Conclure.

Conductivités équivalentes limites λ_{lim} (en $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$)

Na^+ : 50

Ni^{2+} : 44

HO^- : 198

SO_4^{2-} : 80

CH_3COO^- : 40