

- Q1.** Une solution tampon est une solution constituée d'un mélange concentré d'un acide faible et de sa base conjuguée. Le pH de cette solution varie peu par ajout modéré d'un acide ou d'une base forte ainsi que par dilution.
- Q2.** A pH=12, on peut raisonnablement considérer que seules les espèces HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} sont présentes. On a les relations :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = c_0 = 1,0 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]c^0} = K_{a,3} \Leftrightarrow \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_{a,3} \cdot c^0}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a,3}}$$

Il vient : $[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{HPO}_4^{2-}]10^{\text{pH} - \text{p}K_{a,3}} = c_0$

- $[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{c_0}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a,3}}} = 0,67 \text{ mol. L}^{-1}$
- $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,33 \text{ mol. L}^{-1}$

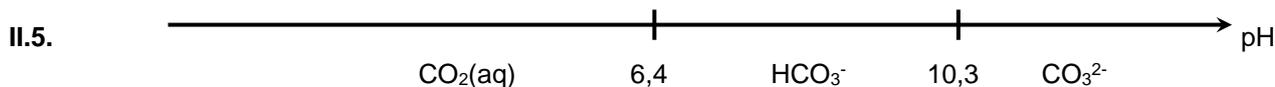
Les masses à prélever sont donc pour un Litre de solution :

- $m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = [\text{HPO}_4^{2-}] \cdot V \cdot M_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 95 \text{ g}$ ($M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 142 \text{ g.mol}^{-1}$)
- $m_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = [\text{PO}_4^{3-}] \cdot V \cdot M_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 54 \text{ g}$ ($M(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 164 \text{ g.mol}^{-1}$)

Protocole :

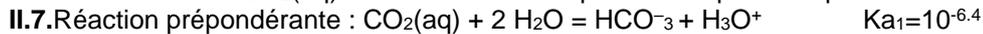
- Peser les espèces solides ci-dessus et les introduire dans une fiole jaugée de 1,0L
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'au 2/3 du volume et homogénéiser la solution
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

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



II.6. À l'équilibre $: K = Q = \frac{P^{\circ}[\text{CO}_2(\text{aq})]}{C^{\circ}P_{\text{CO}_2}} \Rightarrow [\text{CO}_2(\text{aq})] = K P_{\text{CO}_2} \times \frac{C^{\circ}}{P^{\circ}} = 2,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = C_0$

la concentration en $\text{CO}_2(\text{aq})$ est constante à température et pression partielle en CO_2 fixées.



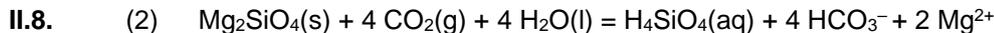
EI	C_0	ex	0	0
EF	C_0	ex	h	h

Donc $K_{a1} = h^2/C_0 \Rightarrow h = \sqrt{C_0 K_{a1}} = 9.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = -\log h = 6.0$

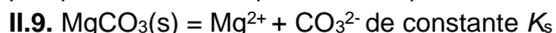
Vérification des H :

- $\text{pH} < 6.5 \Rightarrow$ APE négligeable
- $\text{pH} < \text{p}K_{a2} - 1 \Rightarrow$ la 2eme acidité de CO_2 est négligeable

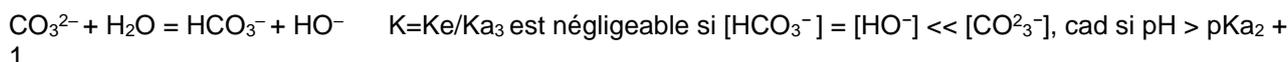
\Rightarrow le milieu est bien acide



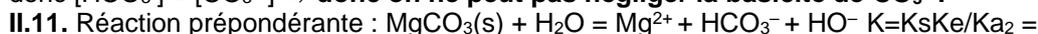
CO_2 est consommé pour donner des formes solubles, le dioxyde de carbone de l'atmosphère est donc « pompé » et entraîné par les eaux par dissolution de la forstérite.



II.10. Si on néglige les propriétés acido-basiques, la réaction de dissolution est $\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
Donc $s_1 = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Mg}^{2+}]$ ainsi $K_s = s_1^2$ d'où $s_1 = 1,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ La réaction entre H_2O et CO_3^{2-} a été négligée, vérifions si c'est possible.



Or $K = K_e/K_{a3} = w^2/s_1 \Rightarrow w = 1.95 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, or $\text{pH} = \text{p}K_e + \log w = 10.3 = \text{p}K_{a2} < \text{p}K_{a2} + 1$
donc $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow$ **donc on ne peut pas négliger la basicité de CO_3^{2-} .**



$7.0 \cdot 10^{-12}$

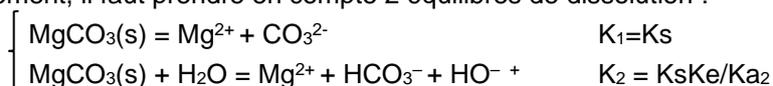
A l'équilibre $K = s^3 \Rightarrow s = 1.91 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

Or $w = s$ et $\text{pH} = \text{p}K_e + \log(w) = 10.3$

Rev 2 correction

Or on a négligé CO_3^{2-} par rapport à HCO_3^- , ce qui n'est pas possible à ce pH, car $\text{pH} > \text{pKa}_2 - 1$... Le calcul n'est pas validé !

Finalement, il faut prendre en compte 2 équilibres de dissolution :



Alors $s = \xi_1 + \xi_2 = [\text{Mg}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{HO}^-] = [\text{HCO}_3^-]$

$$\Rightarrow s = \frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}]} + \sqrt{\frac{K_s K_e}{[\text{Mg}^{2+}] K_{a2}}} = \frac{K_s}{s} + \sqrt{\frac{K_s K_e}{s \times K_{a2}}} = s$$

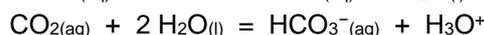
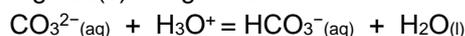
On trouve 1 équation à 1 inconnue s : on la résout numériquement

La résolution numérique conduit à $s = 2.82 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = \text{pK}_e + \log\left(\frac{K_s K_e}{s \times K_{a2}}\right) = 10.2$.

II.12. La base CO_3^{2-} (sous forme de $\text{MgCO}_3(\text{s})$) et l'acide $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ réagissent pour donner leur acide et base conjugués respectifs HCO_3^- selon la réaction :



II.13. $\text{MgCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$



$$K_3 = \frac{K_s K_{a1}}{K_{a2}} = 2.8 \cdot 10^{-4}$$

II.14. $\text{MgCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$

EF ex C_0' ex' s 2s

Or C_0' est défini par l'équilibre $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$ $K = 0,024$ à 298 K $\Rightarrow \text{C}_0' = K \text{C}^\circ$

$$\text{Alors } K_3 = \frac{K_s K_{a1}}{K_{a2}} = 2.8 \cdot 10^{-4} = \frac{4s^3}{K \text{C}^\circ} \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s K_{a1} K}{4 K_{a2} \text{C}^\circ}} = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Et $\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}\right) = \text{pKa}_1 + \log\frac{2s}{\text{C}_0'} = 6.4$ (la 2ème acidité est bien négligeable)

Cette valeur de la solubilité est beaucoup plus élevée que les valeurs trouvées précédemment (valeurs non validées mais proches de la valeur réelle) ce qui montre que les réactions précédentes sont négligeables par rapport à (3), le calcul est validé.

II.15.

l'altération chimique de la forstérite : $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s}) + 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq}) + 4 \text{HCO}_3^- + 2 \text{Mg}^{2+}$

Précipitation de la magnésite : $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- = \text{MgCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ (x2)

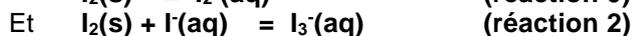
Bilan (2) -2x(3) : $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s}) + 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq}) + 2 \text{MgCO}_3(\text{s})$ $K_4 = K_2 / K_3^2 =$

Il y a bien globalement consommation de CO_2 , l'objectif est atteint si la réaction se fait globalement dans le sens direct.

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

B-1-1- La solubilité est la quantité maximale de diode solide que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau. Ici à 25°C, $S = 0,340 \text{ g.L}^{-1}$, on peut donc dissoudre au maximum 0,170 g de solide dans 0,5 L d'eau ; on ne peut donc dissoudre 5 g de diode.

B-2-2-1- Il existe 2 réactions de dissolution :



$$\Rightarrow s = \xi_0 + \xi_2 = [\text{I}_2(\text{aq})] + [\text{I}_3^-(\text{aq})] = [\text{I}_2(\text{aq})] + [\text{I}_2(\text{aq})] \times K_1 [\text{I}^-] = [\text{I}_2(\text{aq})] (1 + K_1 [\text{I}^-]) = K_s (1 + K_1 [\text{I}^-]) = s$$

Ainsi plus $[\text{I}^-]$ augmente, plus s augmente, en effet plus $[\text{I}^-]$ augmente, plus la réaction 2 est déplacé dans le sens direct.

2- Supposons que la réaction prépondérante soit la (2) car $K_2 = K_1 K_s = 1.00 > K_s = K_0$ et qu'on part avec un excès de I^- .

$$\text{Rmq : } K_s = \frac{s}{\text{C}^\circ} = \frac{s}{M(\text{I}_2) \text{C}^\circ} = \frac{0.340}{126.9 \times 2} = 1.34 \cdot 10^{-3}$$

Rev 2 correction

Alors $s \approx \xi_2 = [I_3^- (aq)]$

Faisons un tableau d'avancement :

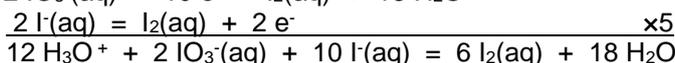
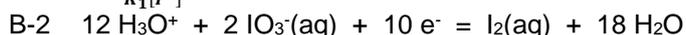
	$I_2(s)$	+	I^-	=	I_3^-
EI	$n_0 = \frac{5}{253,8} = 1,97 \cdot 10^{-2}$		$n_1 = \frac{20}{165,9} = 0,121$		0
EF	$n_0 - \xi$		$n_1 - \xi$		ξ
EF	0 (n'existe plus !!!)		0,101		$1,97 \cdot 10^{-2}$

Si on est à l'équilibre $K_2 = \frac{\xi_{eq}}{n_1 - \xi_{eq}} \Rightarrow$ on trouve $\xi_{eq} = \frac{n_1 K_2}{K_2 + 1} = 6,03 \cdot 10^{-2} mol > n_0 \Rightarrow$ impossible

\Rightarrow **il y a rupture d'équilibre**, $\Rightarrow \xi = \xi_{max}$ on en déduit alors l'état final du tableau.

Vérifions que $[I_2(aq)] \ll [I_3^-]$ pour que la réaction (1) soit négligeable devant la (2)

$[I_2(aq)] = \frac{[I_3^-]}{K_1 [I^-]} = 2,60 \cdot 10^{-4} mol/L \ll [I_3^-]$, alors $s \approx \xi_2 = [I_3^- (aq)]$ est bien vérifiée



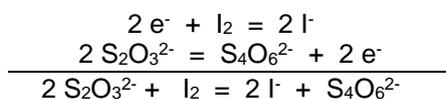
Cette réaction est une **médiamutation**.

En réalité les $I_2(aq)$ se complexent aux I^- supplémentaires pour former I_3^-

Donc la réaction observée si les I^- sont en excès est :



B-3-1-



B-3-2- La fin de dosage est repérée en ajoutant de l'empois d'amidon peu avant l'équivalence cad lorsque la solution est fortement décolorée mais la couleur de I_2 est encore perceptible.

PT

D26. $H_3O^+(aq) + HO^-(aq) = 2 H_2O(l)$ $K = 1/K_e = 10^{14}$ (réaction quantitative)

D27. On utilise la **méthode des tangentes parallèles**, on obtient **$V_e = 10,0$ mL**.

D28. A l'équivalence : $n(H_3O^+)_{init} = n(HO^-)_e$ soit $C_1 V_0 = C V_e$ ou $C_1 = C \cdot V_e / V_0$

AN $C_1 = (1,0 \cdot 10^{-1}) \times 10,0 / 20,0$ **$C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$** .

D29. L'indicateur coloré doit avoir une zone de virage comprenant le pH à l'équivalence (7 ici). **Le BBT** convient donc ; on observera le passage du jaune (milieu acide avant l'équivalence) au bleu (milieu basique lorsque l'ion hydroxyde est en excès).

D 30. 1^{ère} réaction : $H_3O^+(aq) + HO^-(aq) = 2 H_2O(l)$ $V_{e1} = 10$ mL
2^{ème} réaction : $Al^{3+}(aq) + 3 HO^-(aq) = Al(OH)_3(s)$ $V_{e2} = 25$ mL

D31. Le premier saut correspond au volume déterminé à la question D 27, lors du titrage des ions $H_3O^+(aq)$. De plus H_3O^+ est l'acide le plus fort en solution aqueuse \Rightarrow il est dosé toujours en 1^{er} (éventuellement avec d'autres acides assez fort de $pK_a < 4$)

D32. Volume ayant réagi avec Al^{3+} : $V_{Al} = V_{e2} - V_{e1} = 15$ mL.

Pour ce volume, on a $n(Al^{3+})_{init} = n(HO^-)/3$ soit $C_2 V_0 = C V_{Al}/3$ ou $C_2 = C \cdot V_{Al} / (3 \cdot V_0)$

AN $C_2 = (5,0 \cdot 10^{-2}) \times 15 / (3 \times 20,0)$ **$C_2 = 1,2 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$** .

D33. $m = n_{Al^{3+}} \times M(AlCl_3 \cdot 6H_2O)$ soit $m = C_2 V_0 \times M(AlCl_3 \cdot 6H_2O)$

AN : $m = (1,2 \cdot 10^{-2}) \times 20,0 \cdot 10^{-3} \times 241,5$ **$m = 58$ mg.**

D34. Au point D, on est à la limite de précipitation $Al(OH)_3(s) = Al^{3+}(aq) + 3 HO^-(aq)$ $K = K_s$

En D, $pH = 3,9$ soit $[HO^-]_D = K_e / 10^{-pH,D}$ et $[Al^{3+}]_D = C_2 V_0 / (V_0 + V_D)$

$K_s = [Al^{3+}]_D \cdot [HO^-]_D^3$ AN: **$K_s = \frac{C_2 V_0}{V_0 + V_D} \times \left(\frac{K_e}{10^{-pH,D}} \right)^3 = 4,0 \cdot 10^{-33}$**

PT

III-1. Initialement G décroît, ceci correspond au fait que lorsqu'on ajoute l'acide acétique celui-ci réagit sur les ions hydroxyde pour donner des ions acétate, or $\lambda_{AcO^-}^0 < \lambda_{HO^-}^0$: des ions très conducteurs (HO^-) sont remplacés par des ions qui le sont moins (AcO^-) $\Rightarrow \sigma$ et donc G diminuent et ceci jusqu'à V_{e1} .

Par la suite, l'ajout d'AcOH permettra de détruire peu à peu le précipité d'hydroxyde de nickel, par consommation des ions HO^- (déplacement d'équilibre dans le sens de la dissolution du précipité) et ainsi fera

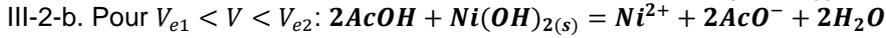
Rev 2 correction

apparaître des ions Ni^{2+} et $AcO^- \Rightarrow \sigma$ et donc G augmentent et ceci jusqu'à V_{e2} . Par la suite, il y a ajout d'une espèce neutre dans le mélange, la dilution étant négligeable, on a σ et donc G aussi qui sont constantes. Si HO^- avait été en défaut, la 1^{ère} partie de la courbe n'aurait pas été présente.

III-2-a. En 1er, la base la plus forte réagit : ici HO^- (c'est la base la plus forte dans l'eau)



$\Rightarrow HO^- \searrow$ et $AcO^- \nearrow$ donc la pente est proportionnelle à $-\lambda_{HO^-}^0 + \lambda_{AcO^-}^0 < 0 \Rightarrow G$ diminue.

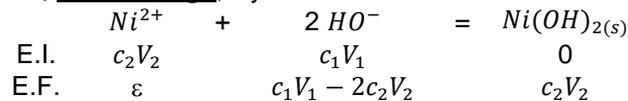


Au cours de cette partie du titrage, on fait apparaître des ions dans la solution lorsqu'on ajoute du titrant, l'effet de dilution étant négligeable, on a nécessairement G qui augmente.

$AcO^- \nearrow$ et $Ni^{2+} \nearrow$, mais $AcO^- \nearrow$ 2 fois plus que Ni^{2+} donc la pente est proportionnelle à $\lambda_{Ni^{2+}}^0 + 2\lambda_{AcO^-}^0 > 0$

Pour $V > V_{e2}$: on ajoute AcOH dans le milieu ; c'est un acide faible dont on peut négliger la dissociation. De ce fait, cette espèce neutre ne participe pas à la conductance de la solution et l'effet de dilution étant faible, G reste constant.

III-3. Dans le milieu réactionnel, **avant titrage**, il y a eu la réaction suivante :



A la première équivalence, on a dosé l'excès de soude (cf. équation de titrage au III-2-a), soit :

Pour $0 < V < V_{e1}$: $\frac{n_{AcOH \text{ versé entre 0 et } V_{e1}}}{1} = \frac{n_{HO^-, \text{ titré}}}{1} \Rightarrow cV_{e1} = c_1V_1 - 2c_2V_2$

Entre la première et la seconde équivalence, on détruit tout le précipité formé initialement dans le milieu (cf. équation de titrage au III-2-b), soit : $\frac{n_{AcOH \text{ versé entre } V_{e1} \text{ et } V_{e2}}}{2} = \frac{n_{Ni(OH)_2, \text{ titré}}}{1}$ soit $c(V_{e2} - V_{e1}) = 2c_2V_2$

On a donc deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} cV_{e1} = c_1V_1 - 2c_2V_2 \\ cV_{e2} - cV_{e1} = 2c_2V_2 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} cV_{e2} = c_1V_1 \\ \frac{c}{2}(V_{e2} - V_{e1}) = c_2V_2 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} c_1 = \frac{cV_{e2}}{V_1} \\ c_2 = \frac{c(V_{e2} - V_{e1})}{2V_2} \end{cases}$$

A.N. : $\begin{cases} c_1 = \frac{0,50 \cdot 14,0}{10,0} = 7,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ c_2 = \frac{0,50 \cdot 8,0}{2 \times 20,0} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{cases}$

III-4. Pour $V=12\text{mL}$ on est dans le cas $V_{e1} < V < V_{e2}$:

	$2 AcOH$	+	$Ni(OH)_{2(s)}$	\rightarrow	Ni^{2+}	+	$2 AcO^-$	+	$2 H_2O$
E.I.	$c(V - V_{e1})$		C_2V_2		0		$c_1V_1 - 2c_2V_2$		ex
III-4 E.F. $V < V_{e2}$	$\Rightarrow \xi = \frac{\varepsilon}{2} = \frac{c(V - V_{e1})}{2}$		$\frac{c_2V_2}{2} - \frac{c}{2}(V - V_{e1})$		$\frac{c}{2}(V - V_{e1})$		$\frac{c_1V_1 - 2c_2V_2}{2} + 2 \frac{c(V - V_{e1})}{2} = cV$		ex
III-5 EF $V > V_{e2}$	$\frac{c(V - V_{e1})}{2} - 2C_2V_2$		$\Rightarrow \xi = C_2V_2$		$\frac{c}{2}(V_{e2} - V_{e1}) = c_2V_2$		$cV_{e2} = c_1V_1$		ex

Ainsi, pour $V = 12,0 \text{ mL}$, on a $[Ni^{2+}] = \frac{c(V - V_{e1})}{2(V_0 + V)}$

A.N. : $[Ni^{2+}] = \frac{0,50(12,0 - 6,0)}{2(80,0 + 12,0)} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Pour ce volume versé, il reste du précipité en solution, on a donc :

$K_s = \frac{[Ni^{2+}][HO^-]^2}{(c^0)^3}$ A.N. : $K_s = 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2(14,0 - 7,9)} = 10^{-14,0} \Rightarrow pK_s = 14,0$

Le précipité d'hydroxyde de nickel est relativement stable. La réaction initiale de précipitation est donc quantitative.

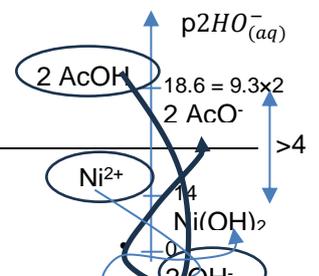
III-5. Pour $V = 20\text{mL} > V_{e2}$, on a $n_{AcO^-} = cV_{e2} = c_1V_1$

et $n_{AcOH} = c(V - V_{e1}) - 2C_2V_2 = c(V - V_{e1}) - (cV_{e2} - cV_{e1}) = c(V - V_{e2})$,

or $pH = pKa + \log\left(\frac{[AcO^-]}{[AcOH]}\right) = pKa + \log\left(\frac{cV_{e2}}{c(V - V_{e2})}\right) = pKa + \log\left(\frac{V_{e2}}{V - V_{e2}}\right)$, d'où $pKa = pH + \log\left(\frac{V - V_{e2}}{V_{e2}}\right)$

A.N. : $pKa = 5,10 + \log\left(\frac{20 - 14}{14,0}\right) = 4,7$

III-6. La première constante d'équilibre est $K_1 = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_e} = 10^{9,3}$.



Rev 2 correction

La seconde constante d'équilibre est $K_2 = K_1^2 \cdot K_s = 10^{4,6}$.

Remarque : Pour calculer rK_2 , on se ramène au même nombre de particule échangée ($2H_2O_{(aq)}^-$) que dans le cas de la première réaction.

Conclusion : Ces deux réactions successives car $\Delta pK > 4$