

I- CCINP : Oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potassium (Merci à Antonin STHAL)

Q1) Donnez les demi réactions des couples $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

Q2) Donnez l'équation finale.

Q3) Donnez la relation qui lie l'absorbance d'une solution à sa concentration en substance d'intérêt. Tracez la courbe correspondante.

Q4) Donnez la loi de vitesse d'ordre 1 p/r à MnO_4^- de la réaction. Tracez la courbe de l'évolution de la concentration en MnO_4^- en fonction de t, puis celle associée à un ordre 1.

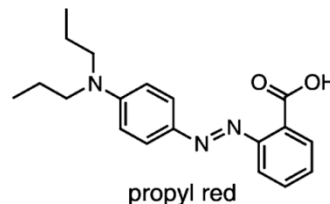
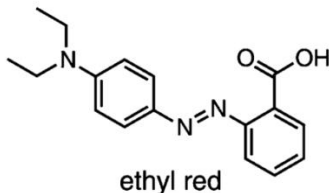
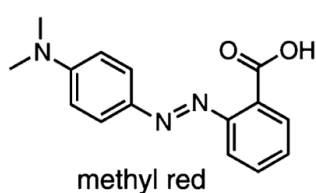
t(s)	0	20	40	60	70	80	90	100	120	160
A	2	2	1.92	1.68	1.4	1	0.59	0.35	0.15	0.01

Q5) Une propriété assez générale en cinétique chimique est que la vitesse diminue au cours de l'avancement de la transformation. Est-ce le cas ici ?

Q6) Selon-vous, pourquoi obtient-on un tel profil de courbe ?

II- Mesure d'une constante de partage (en lien avec plusieurs TP)

On envisage la partition de trois espèces chimiques représentées ci-dessous entre deux milieux : un milieu organique constitué de cyclohexane et un milieu aqueux. Ces trois espèces chimiques, indifféremment symbolisées par la lettre E dans la suite du problème, sont couramment utilisées en tant que colorants.



La constante de partage K est définie comme la constante d'équilibre thermodynamique associée à la réaction dans laquelle E désigne l'espèce chimique dont on caractérise la répartition entre les deux phases. $E(\text{aq}) = K E(\text{org})$

Un protocole opératoire mis en œuvre pour déterminer expérimentalement la valeur des coefficients de partage de ces espèces chimiques entre les milieux aqueux et organiques est reproduit ci-après :

Préparer des solutions aqueuses de concentration $C_0 = 33 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de l'espèce chimique E en utilisant comme solvant la solution tampon de $\text{pH} = 7,0$ fournie.

Dans un tube à essai, introduire 3,0 mL de la solution aqueuse de colorant puis, sous hotte, 3,0 mL de cyclohexane. Agiter pendant au moins 30 s.

Mesurer l'absorbance de la phase aqueuse à 445 nm dans des cuves de largeur interne égale à 1,0 cm.

Les valeurs des coefficients d'absorption molaires des trois espèces chimiques dans la solution aqueuse à 445 nm sont fournies ci-dessous. Y sont également fournies les valeurs des absorbances de la phase aqueuse après agitation.

	Rouge méthyle	Rouge éthyle	Rouge propyle
$\epsilon_{445 \text{ nm}} (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$21,9 \times 10^3$	$19,0 \times 10^3$	$25,1 \times 10^3$
Absorbance A	0,438	0,247	0,151

Valeurs des absorbances et des coefficients d'absorption molaire

- Justifier le choix de la longueur d'onde du protocole opératoire.
- Préciser les principales étapes d'un protocole opératoire permettant de déterminer, avec une bonne précision, la valeur d'un coefficient d'absorption molaire.
- Justifier l'utilisation d'une solution tamponnée comme solvant de l'espèce chimique E.
- Déterminer les valeurs des coefficients de partage à la température de l'étude.
- Le résultat était-il prévisible ?

III- Titration d'un acide aminé (CCINP : Mercie à Melle KESSEDJIAN ; Centrale)

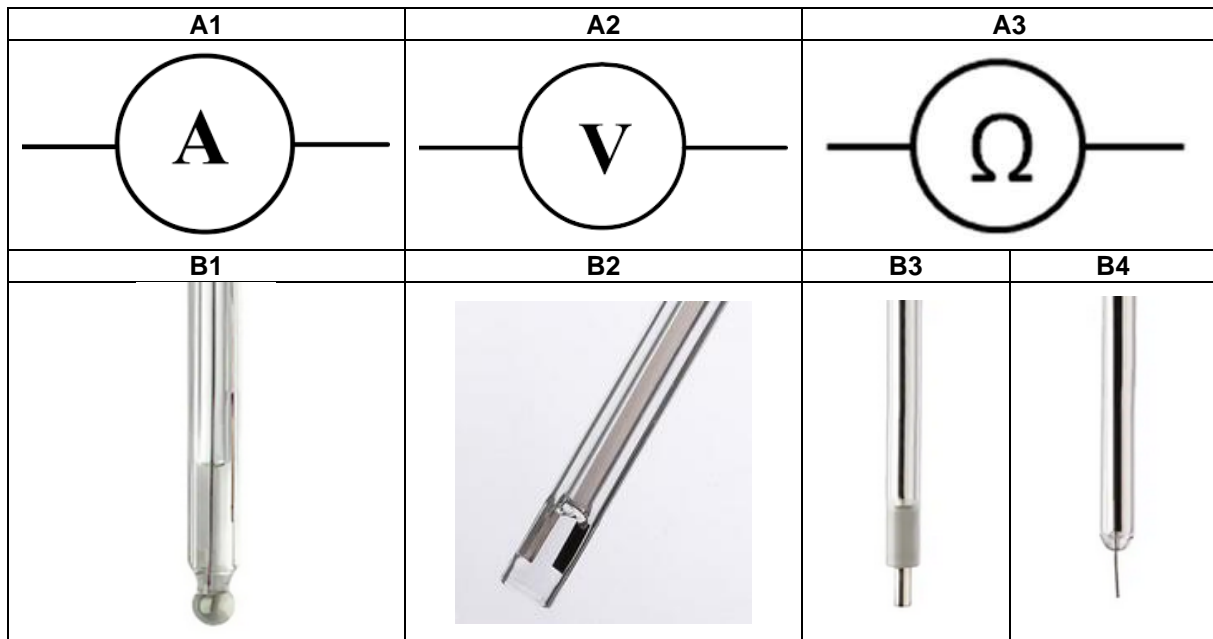
Partie initiative :

La glycine est un acide aminé dont la formule du corps pur est $\text{H}_2\text{N}\text{-CH}_2\text{-COOH}$. En solution aqueuse on lui attribue deux pK_a : 2,4 et 9,7.

- Donner les fonctions présentes de la glycine
- Proposer un diagramme de prédominance.

Notations utilisées : AH_2^+ : $\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-COOH}$; AH : $\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$; A^- : $\text{H}_2\text{N}\text{-CH}_2\text{-COO}^-$

- On donne une solution de $\text{pH} = 6,5$. Donner l'espèce prédominante.
- Vous trouverez ci-dessous des photos de matériel mis à disposition et leur référence respective A_i , B_i .



Dessiner le montage pour un titrage par la soude de la glycine en faisant apparaître les références et tout dispositif qui vous semble indispensable pour un suivi conductimétrique.

- Même question pour un suivi pH-métrique
- Proposer une allure pour la courbe de conductivité en fonction du volume de soude versé. Pour un titrage de la glycine par de la soude à 0.2 mol/L $V_0 = 20$ ml et $C(\text{glycine})=0.1$ mol/L.
- Même question pour un titrage pH-métrique

Données :

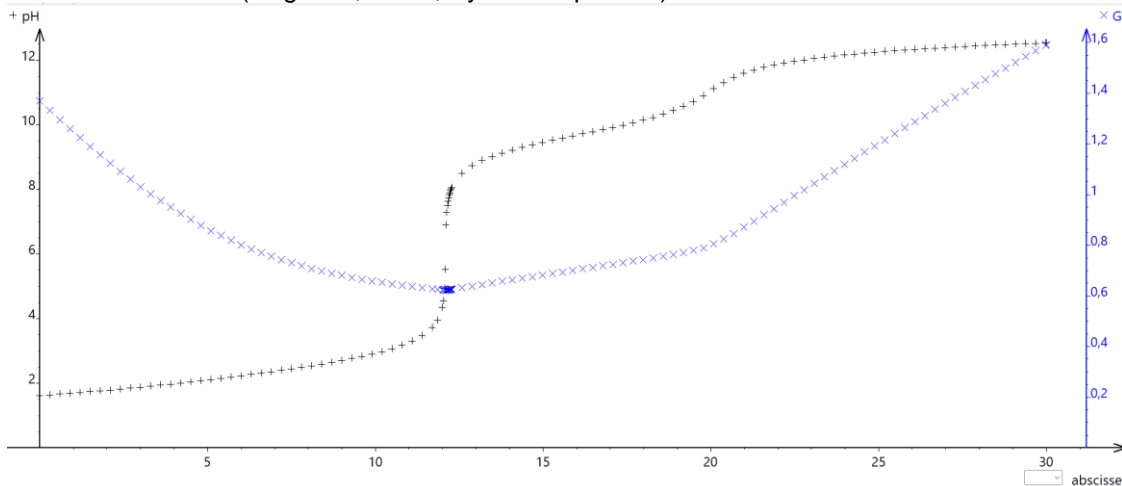
ion	Na ⁺	H ₃ O ⁺	Cl ⁻	HO ⁻	AH ₂ ⁺	A ⁻
λ° (mS.m ² .mol ⁻¹)	5.0	35.0	7.6	19.9	3.4	1.5

Partie expérimentale

On s'intéresse au titrage d'une solution mélange de glycine et d'HCl par de la soude.

Introduire dans un bécher de 250 mL 50 mL de Glycine et 60 mL de HCl 0.1 mol/L en excès. Réalisez un titrage pH-métrique et conductimétrique simultanément par de la soude à 0.5 mol/L.

Tracez les courbes (Régressi, Excel, Python disponible). On trouve :



- Quelle est l'espèce majoritaire de la glycine au départ ?
- Quelles sont les valeurs de V_{e1} et V_{e2} . Expliquer leur détermination clairement (Tracer ou calcul doit apparaître sur leur courbe sinon pas de point)
- Donner les équations de réactions mises en jeu lors du premier volume à l'équivalence.
- Donner l'équation de la réaction pour le 2nd volume équivalent.
- Déterminez la concentration en glycine.
- Pour améliorer l'analyse et la précision on peut tracer la conductivité corrigée. Donner son expression. Était-elle nécessaire ici ? Pourquoi ?
- Expliquer l'allure de $G=f(V)$

Question examinateur (Environ 10 Min)

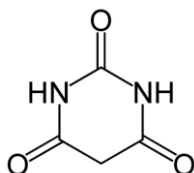
Rev 7 : TP inorga

- Donner les facteurs influençant la conductivité ionique équivalente. Pourquoi $\lambda(K^+) > \lambda(Na^+)$ par exemple ?
- Pourquoi étalonner le Ph mètre
- Qu'en est il du conductimètre
- Donner les méthodes de titrage que vous connaissez

Remarques manipulations :

- Gants non obligatoires : pas de sanctions
- Lunettes obligatoires durant tout le TP : - 2 Point sinon
- Ne rien jeter à l'évier même l'eau : Utilisez les bidons de récupération

IV- Titrage en retour de l'acide barbiturique (Mines-Ponts 2023)



Soit l'acide barbiturique ci-dessous. Préciser la base conjuguée de cet acide de $pK_a = 4$.

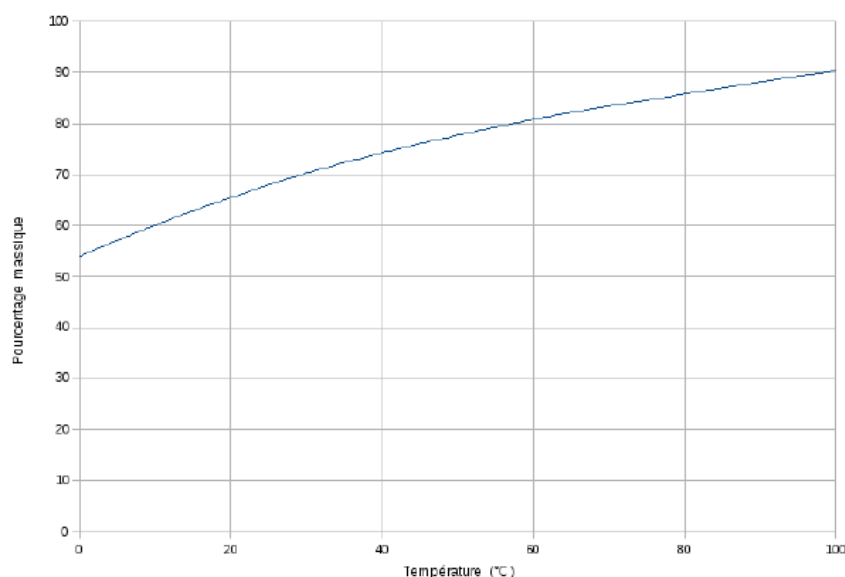
L'acide est peu soluble dans l'eau sous cette forme mais soluble si on ajoute de la soude. Proposer un protocole de titrage en retour pour déterminer une quantité $n = 0,75$ mmol d'acide barbiturique. On dispose de solution d'acide chlorhydrique et de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

V- Thermochimie (Mines-Ponts et Centrale)

1. Proposer un protocole permettant de déterminer, avec le maximum de précision, la valeur de l'enthalpie de dissolution du nitrate d'ammonium dans l'eau. On commencera par évaluer la valeur de la solubilité du nitrate d'ammonium dans l'eau à 20°C en g.L^{-1} .

Données : densité à 20°C d'une solution saturée de nitrate d'ammonium $d = 1,3$; Masse molaire du nitrate d'ammonium $M = 80 \text{ g.mol}^{-1}$.

Pourcentage massique de nitrate d'ammonium en solution aqueuse saturée en fonction de la température :



Enthalpies standard de formation (supposées indépendantes de la température)

Espèce chimique	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})$	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol^{-1})	-365,21	-207,16	-132,38

2. Rappeler le principe d'un suivi calorimétrique d'un titrage.

VI- Solubilité (Centrale 2023)

Proposer un protocole pour mesurer la solubilité de l'acétate d'éthyle dans l'eau.

VII- Utilisation d'une résine échangeuse de cations, étude du Sargenor (Centrale)

Le Sargenor est un médicament contre les états de fatigue et est composé de 2 molécules :

Rev 7 : TP inorga

Acide aspartique		pKa : 1,9 3,6 9,6
Arginine		pKa : 2,2 9,0 12,5

Partie 1 : Séparation des molécules

On dispose de :

- une résine cationique (résine possédant des groupes chargés négativement qui se lient avec des H⁺ ou M⁺, particulièrement les amines) dans une ampoule de coulée ;
- 2 solutions tampon : pH = 3,3 et pH = 12 ;
- 5 mL de Sargenor.

APPEL 1 : Protocole de séparation des 2 espèces.

1. Donner le diagramme de prédominance des 2 espèces.
2. Donner l'équation d'échange de cations au niveau de la résine à pH = 3,3.

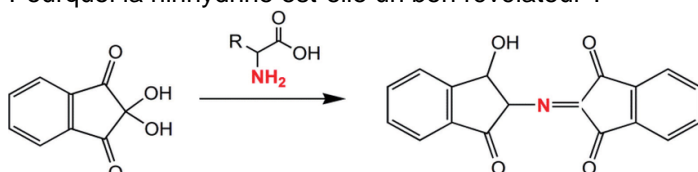
Manipulation

- Verser le Sargenor au-dessus de la résine, puis la solution tampon pH = 3,3. Laisser couler goutte à goutte (c'est très très long). Remplir ainsi 4 tubes à essai avec 10 mL chacun.
- Aspirer la solution restante au-dessus. Verser maintenant la solution tampon pH = 12. Remplir ainsi 4 autres tubes à essai avec 10 mL chacun.
- Puis protocole de régénération de la résine, avec contrôle au papier pH.

APPEL 2 : Protocole de CCM pour mesurer l'efficacité de la séparation. Solvant, Eluant, nb de points, révélateur.

Manipulation

- éluant et solvant : mélange éthanol/eau en proportions 2/1
 - 11 points : 8 tubes et les 2 espèces sous forme solide pour comparer
 - Révélateur : ninhydrine.
3. Analyser la CCM
 4. Pourquoi la ninhydrine est-elle un bon révélateur ?



Partie 2 : Evaluation de la pureté de l'acide aspartique

Masse m d'acide aspartique à diluer dans 25 mL de HCl.

APPEL 3 : Donner le protocole de titrage de la solution pour évaluer sa concentration en acide aspartique. Calcul de m.

Manipulation : mise en place du titrage

5. Pourquoi seulement une équivalence peut-elle être utilisée ?
6. Attribuer les courbes du titrage théorique.

APPEL 4 : Compléter le python. Liste de V, pH puis calculer $\frac{dpH}{dV} = f(v)$

7. Compléter les courbes, imprimer.
8. Donner pKa3 d'après le titrage.
9. Calculer la pureté.

TP pas trop compliqué mais assez long et demande pas mal d'organisation : 8 tubes à remplir goutte à goutte + régénération de la résine qui impose un goutte à goutte de 30 min encore... une CCM à faire sur grande plaque, un titrage avec un Veq2 autour des 40mL... On est obligé de lancer plusieurs expériences en même temps, d'avancer sur la théorie et de faire les appels avant la fin des manip pour ne pas être bloqué. Heureusement, examinateur et laborantin vraiment sympas !