DS n°1
SOLUTIONS AQUEUSES

Critères	**Indicateurs**
Lisibilité de l'écriture	L'écriture ne ralentit pas la lecture.
Respect de la langue	La copie ne comporte pas de fautes d'orthographe ni de grammaire.
Clarté de l'expression	La pensée du candidat est compréhensible à la première lecture.
Propreté de la copie	La copie ne comporte que peu de ratures, réalisées avec soin et les parties qui ne doivent pas être prises en compte par le correcteur sont clairement et proprement barrées.
Identification des questions	Les différentes parties du sujet sont bien identifiées et les réponses sont numérotées avec le numéro de la question.
Mise en évidence des résultats	Les résultats littéraux et numériques sont clairement mis en évidence.

Nombre de critères non atteints	Effet sur la note finale sur 20
0	aucun
1	– 0,5
2	– 1
3	– 1,5
4	– 2
5	– 2,5
6	– 3

Problème n°1 : Le chlorure de zinc en solution aqueuse (Agro-Véto B 2023)

Le chlorure de zinc solide $ZnCl_{2(s)}$ est très soluble dans l'eau (432 g dans 100 g d'eau pure à 25 °C). Dans la suite de cette partie, les solutions de chlorure de zinc seront toujours considérées non saturées.
Après dissolution, il peut se retrouver sous forme d'ion zinc Zn^{2+} mais aussi sous forme de l'espèce $ZnCl_{2(aq)}$.
Les solutions de chlorure de zinc sont en général acidifiées par une solution d'acide chlorhydrique ($H^+ + Cl^-$) afin d'éviter la formation du précipité d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_{2(s)}$.

On souhaite étudier la composition de solutions à la concentration apportée en $ZnCl_2$ notée c dans une solution d'acide chlorhydrique ($H^+ + Cl^-$) de concentration notée c_{HCl}.

Pour cela, on considère l'équilibre suivant :

$$ZnCl_{2(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2\ Cl^-_{(aq)}$$

B1. Compléter le tableau d'avancement suivant, en notant x_{eq} l'avancement volumique à l'état final d'équilibre :

	$ZnCl_{2(aq)}$ =	$Zn^{2+}_{(aq)}$ +	$2\ Cl^-_{(aq)}$
état initial	c	0	c_{HCl}
état final			

B2. Trouver une relation mathématique reliant l'avancement volumique à l'équilibre x_{eq} et les grandeurs β_2, c et c_{HCl}.

La figure 1 représente la valeur de $\log(x_{eq})$ en fonction de $\log(c_{HCl})$ pour une concentration apportée en $ZnCl_2$ c égale à 0,10 mol·L^{-1}.

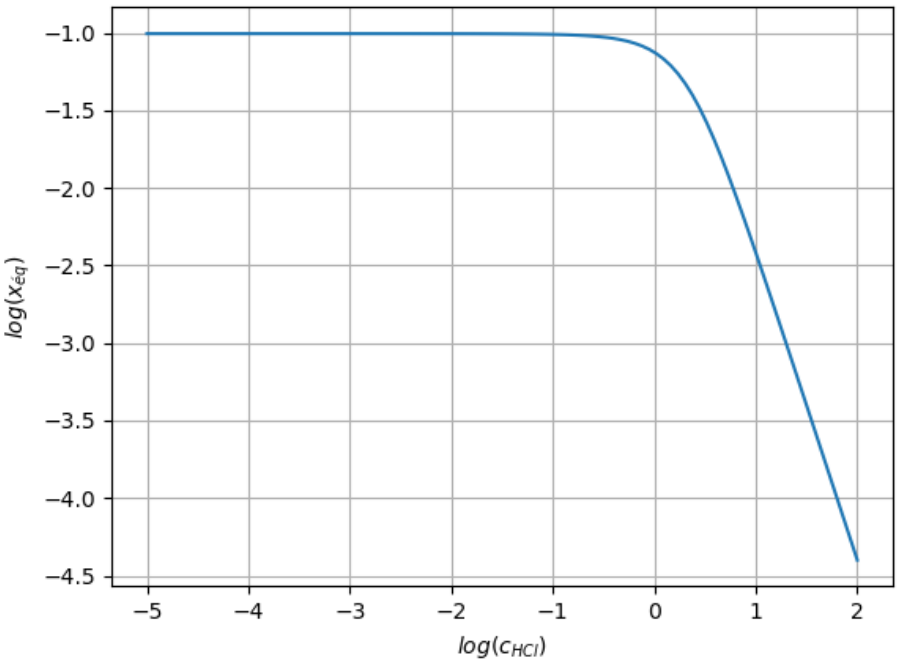


Figure 1

On réalise deux solutions A et B.

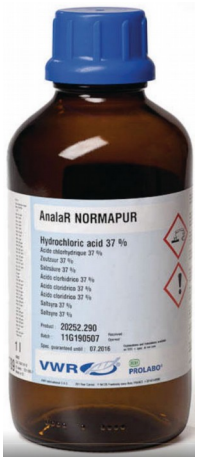
- La solution A est obtenue par dissolution de 1,36 g de chlorure de zinc $ZnCl_{2(s)}$ dans 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration c_{HCl} égale à 0,10 mol·L^{-1}.
- La solution B est obtenue par dissolution de 1,36 g de chlorure de zinc $ZnCl_{2(s)}$ dans 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique fumant.

Document 1 : Solution d'acide chlorhydrique fumant

La solution d'acide chlorhydrique commerciale la plus concentrée est appelée solution d'acide chlorhydrique fumant.
Elle correspond à une solution à 37 % en masse de chlorure d'hydrogène HCl, ce qui signifie que 100 g de solution contient 37 g de chlorure d'hydrogène HCl.

Cette solution a une densité égale à 1,19.

La masse molaire du chlorure d'hydrogène est égale à 36,5 g·mol^{-1}.



B3. En exploitant la figure 1 et l'expression obtenue en **B2**, déterminer la composition de la solution A en $Zn^{2+}_{(aq)}$, $Cl^{-}_{(aq)}$ et $ZnCl_{2(aq)}$.

B4. À l'aide du document 1, calculer la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique fumant.

B5. En exploitant la figure 1, déterminer la composition de la solution B en $Zn^{2+}_{(aq)}$, $Cl^{-}_{(aq)}$ et $ZnCl_{2(aq)}$.

B6. Conclure sur l'espèce prédominante contenant l'élément zinc dans chacune des deux solutions.

Données :

Constante thermodynamique de l'équilibre de formation de l'espèce $ZnCl_{2(aq)}$:
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\ Cl^{-}_{(aq)} = ZnCl_{2(aq)}$ $\beta_2 = 10^{-0,6}$

Masse molaire de $ZnCl_2$: M = 136,4 g·mol^{-1}

Masse volumique de l'eau : ρ = 1,0 g·mL^{-1}

Problème n°2 : Conformité réglementaire de l'isomalt commercial (Agro-Véto ATS Bio 2022)

Le palatinose est un isomère naturel du saccharose (ou sucrose). Dégradés plus lentement que le saccharose, ce composé et l'isomalt, produit issu de sa réduction (figure 1), peuvent être utilisés par les personnes atteintes de diabète pour limiter et différer le pic glycémique consécutif à la prise de sucre.

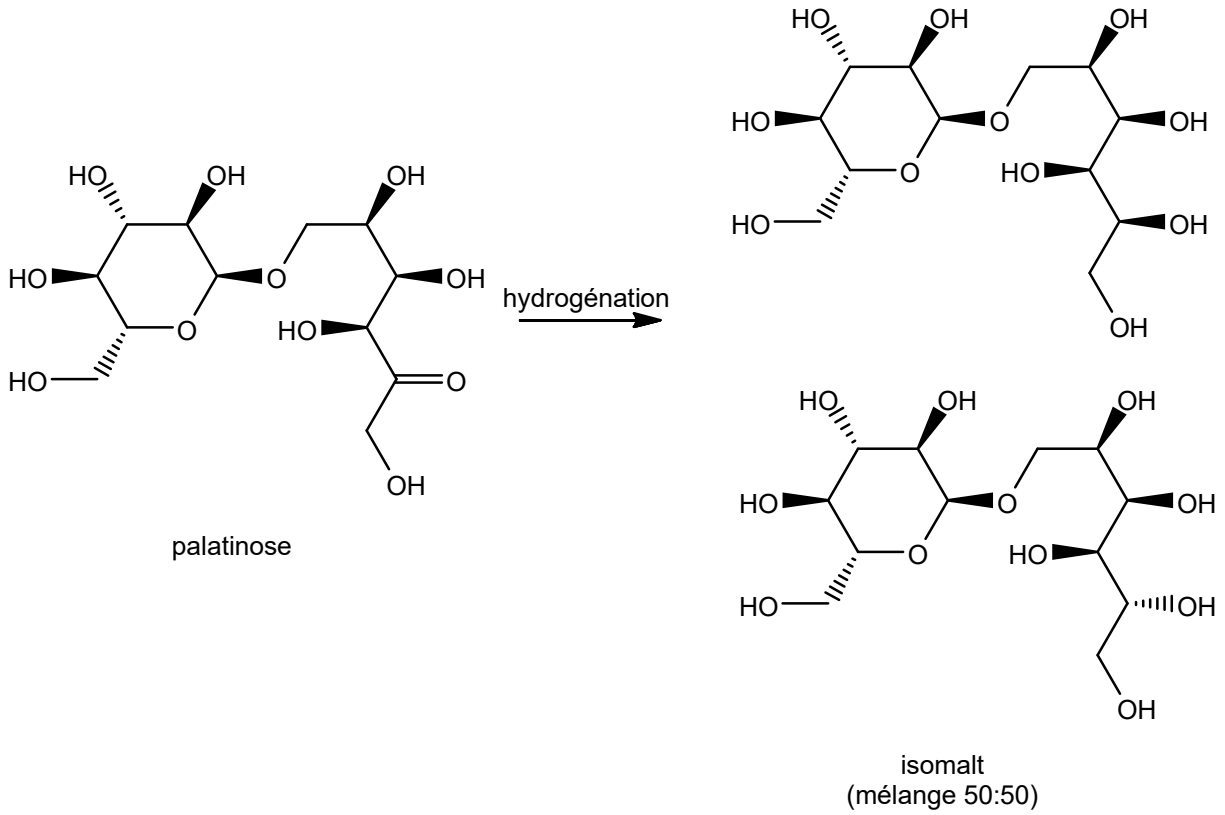


Figure 1. Hydrogénation du palatinose en isomalt

Leur plus grande stabilité en milieu acide et leur caractère moins hygroscopique en font également des sucres de choix en pâtisserie, ou dans l'industrie agroalimentaire.

Données à T= 298 K :

Masses molaires (en $g \cdot mol^{-1}$) : H (1) ; C (12) ; O (16) ; palatinose (342)

pK_a ($RCOOH/RCOO^-$) = 3,9

Potentiel standard d'oxydoréduction :

Couple	$H^+/H_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$	I_2/I^-	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$
E° (V)	0,00	1,23	0,54	0,08

$RT\ln(10)/F = 0,06$ V

constante de Faraday : $F = 96500\ C \cdot mol^{-1}$

L'isomalt est aujourd'hui employé quotidiennement dans l'agroalimentaire. Comme tout produit de consommation humaine, il doit répondre à de nombreux tests de conformité avant d'être certifié apte à une éventuelle commercialisation. Une des contraintes est de limiter la quantité de sucres réducteurs restant dans l'échantillon d'isomalt à l'issue de l'étape d'hydrogénation catalytique.

On appelle sucre réducteur un sucre présentant dans sa structure, ou dans la structure d'un composé isomère avec lequel il est en équilibre chimique, une fonction aldéhyde. Un tel sucre peut alors être oxydé dans un milieu suffisamment oxydant.
Le palatinose, contrairement à l'isomalt, est ainsi un sucre réducteur car il est en équilibre avec un isomère possédant une fonction aldéhyde qui pourra être oxydé en acide carboxylique ou en carboxylate suivant les conditions de pH (figure 2).

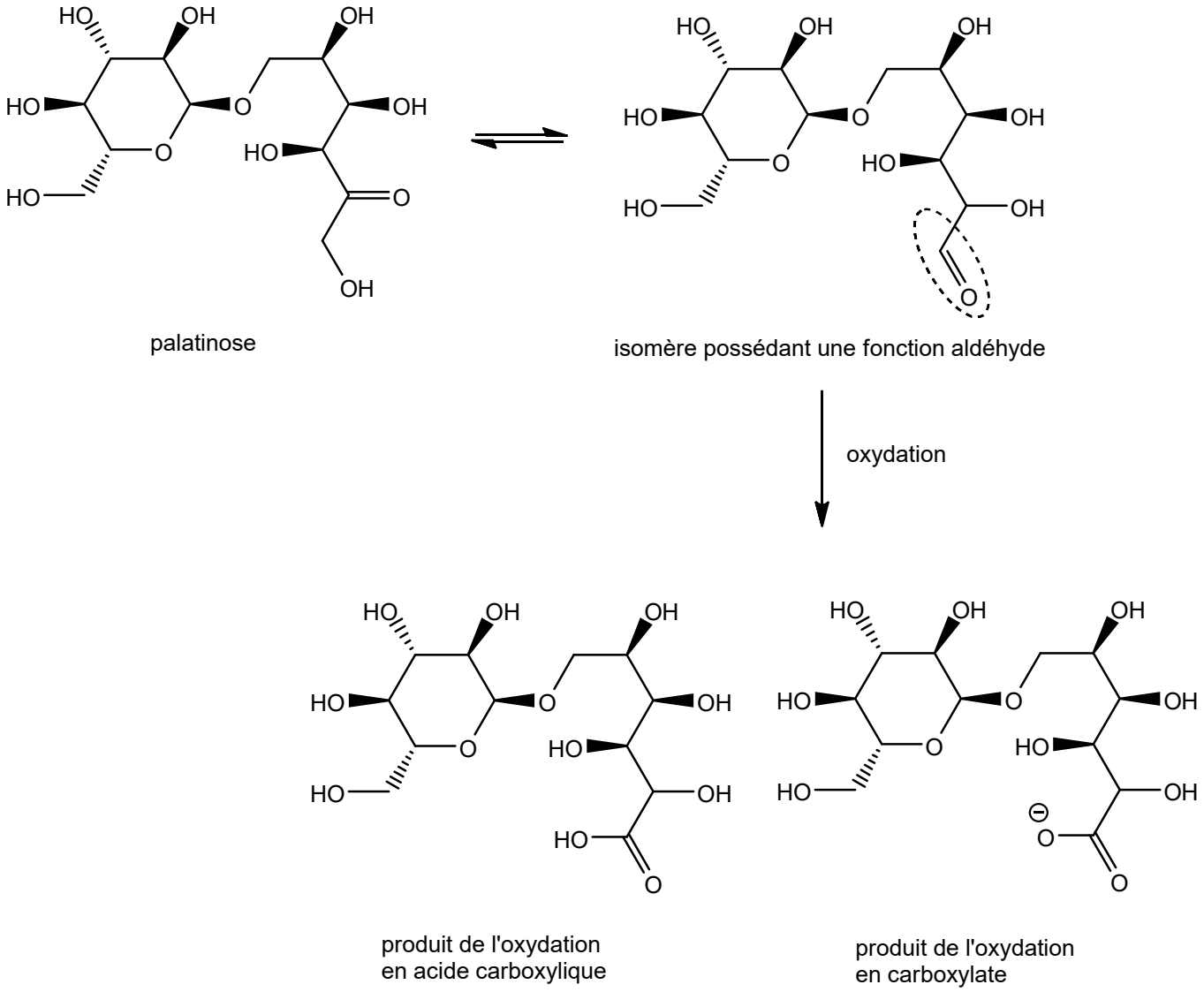


Figure 2. Structures des produits d'oxydation

Le test de conformité d'un échantillon d'isomalt consiste à doser le résidu de palatinose par iodométrie (dosage indirect), en présence d'un excès d'ions Cu^{2+}.

Protocole du test de conformité

Dans un bécher de 300 mL sont dissous 3,3 g de l'échantillon d'isomalt à tester dans 10 mL d'eau distillée, puis sont ajoutés 20 mL d'une solution dite « cupri-citrique », contenant notamment des ions Cu^{2+} à 0,100 mol·L^{-1}. L'ensemble est chauffé de façon à ce que l'ébullition commence au bout de 4 min, puis soit maintenue pendant 3 min. Un précipité rouge de $Cu_2O_{(s)}$ est alors visible dans le bécher. Après refroidissement, 100 mL d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque à 0,4 mol·L^{-1} sont ajoutés, ainsi que 20,0 mL d'une solution aqueuse de diiode I_2 à 0,025 mol·L^{-1} et enfin 100 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,7 mol·L^{-1}. Une solution jaune est alors obtenue et le précipité de $Cu_2O_{(s)}$ a entièrement disparu. L'excès de diiode est titré par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2\ Na^+ + S_2O_3^{2-}$) à 0,050 mol·L^{-1}, en présence d'un indicateur coloré. Un volume équivalent $V_{éq}$ = 14,0 mL est obtenu au moment du virage de l'indicateur coloré.

On note le palatinose R-CHO, l'espèce oxydée correspondante R-CO_2H et l'ion carboxylate associé R-CO_2^-.

1. Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple oxydant-réducteur R-CO_2^-/R-CHO.

2. Sachant que le milieu est initialement basique (pH de l'ordre de 10), écrire l'équation de la réaction notée (R_1), modélisant la formation du précipité rouge de $Cu_2O_{(s)}$ à partir du palatinose R-CHO et des ions Cu^{2+}. On supposera par la suite cette réaction quantitative.

Le diagramme potentiel-pH (E-pH) de l'élément cuivre est présenté ci-après (figure 3), pour une concentration molaire volumique totale en élément cuivre dissous égale à C_{tra} = 0,01 mol·L^{-1}, à 25 °C.
Les espèces contenant l'élément cuivre considérées dans ce diagramme sont les suivantes : $Cu_{(s)}$, $Cu(OH)_{2(s)}$, $Cu_2O_{(s)}$ et $Cu^{2+}_{(aq)}$. Les concentrations des espèces solubles sont prises égales à C_{tra} sur les droites frontières.

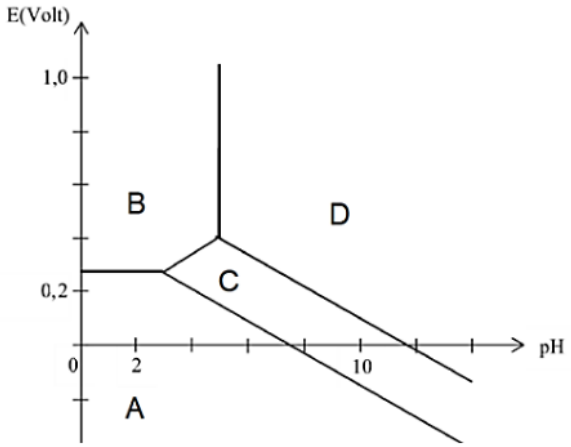


Figure 3. Diagramme E-pH de l'élément cuivre, pour une concentration totale en cuivre dissous égale à C_{tra} = 0,01 mol·L^{-1}.

3. Attribuer, en justifiant, les différents domaines de stabilité du diagramme aux espèces du cuivre.

4. À l'aide notamment du diagramme de la figure 3, justifier que l'ajout de diiode et le passage en milieu acide de la solution obtenue à l'issu du chauffage conduit à la disparition du précipité $Cu_2O_{(s)}$ selon l'équation suivante, notée (R_2) et que l'on supposera quantitative par la suite :

$$(R_2)\ Cu_2O_{(s)} + I_{2(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} = 2\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ I^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

5. Établir l'équation support de la réaction de titrage de l'excès de $I_{2(aq)}$ par les ions $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ et évaluer sa constante d'équilibre à 25 °C.

6. Déduire du volume équivalent $V_{éq}$ la quantité de matière de diiode restant à l'issue de la réaction (R_2).

7. En déduire la quantité de matière de $Cu_2O_{(s)}$ formée à l'issue de la réaction (R_1), et enfin la quantité de matière de palatinose contenue dans l'échantillon de sucre analysé.

8. Sachant que le pourcentage massique de palatinose doit être inférieur à 2 % pour que l'échantillon soit commercialisé, conclure quant à la conformité du sucre testé.

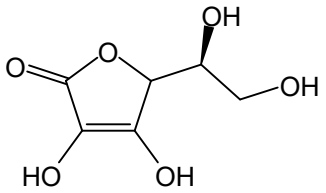
Problème n°3 : Titrage de la vitamine C dans un comprimé de Vitascorbol 1000 mg effervescent (Agro-Véto ATS Bio 2019)

Indication : dans cette partie où une tache complexe est demandée, toute initiative sera valorisée.

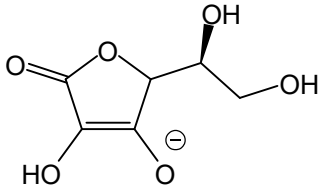
Lors d'une activité expérimentale au laboratoire, l'objectif est de contrôler la valeur de la masse de vitamine C contenue dans un comprimé de Vitascorbol 1000 mg effervescent.
Deux méthodes sont mises en œuvre. L'une est un titrage indirect d'oxydo-réduction, l'autre un titrage pH-métrique assisté par ordinateur.
Les protocoles sont indiqués dans le document 1. Les résultats expérimentaux des étudiants, pour une méthode donnée, ont été comparables et ceux d'un binôme d'étudiants sont données dans le document 1.
Le document 2 donne un extrait de la notice du Vitascorbol 1000 mg effervescent.

Question : En interprétant les résultats expérimentaux, indiquer, en justifiant, si l'une des deux méthodes est plus performante que l'autre pour contrôler la valeur de la masse de vitamine C contenue dans un comprimé de Vitascorbol 1000 mg effervescent.

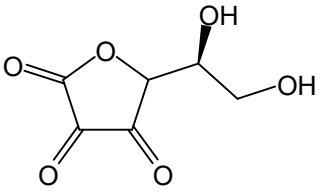
Données à T = 25 °C :



vitamine C (acide ascorbique)
notée H_2Asc



ion ascorbate
noté $HAsc^-$



acide déshydroascorbique
noté Asc

Masses molaires moléculaire de la vitamine C : 176 $g \cdot mol^{-1}$

pK_a du couple $H_2Asc/HAsc^-$: 4,2
$pK_e = 14$

Potentiel standard d'oxydoréduction :

Couple	$C_6H_6O_6$ (Asc) / $C_6H_8O_6$ (H_2Asc)	I_2/I^-	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$
E° (V)	0,13	0,54	0,08

$RTln(10)/F = 0,06$ V

Document 1 : Titrages de la vitamine C dans un comprimé de Vitascorbol 1000 mg effervescent

- **Protocoles**

Titrage 1 : la vitamine C est oxydée par un excès connu de diiode I_2, le dosage effectué est le titrage en retour de l'excès de diiode (n'ayant pas réagi avec la vitamine C) par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

Titrage 2 : Titrage acido-basique de la vitamine C par la soude ($Na^+ + HO^-$) avec un suivi pH-métrique.

- **Mise en œuvre expérimentale**

Préparation de la solution S de vitamine C
Dissoudre un comprimé de Vitascorbol 1000 mg effervescent dans 50,0 mL d'eau. La vitamine C est très dans l'eau mais certains excipients ne le sont pas et restent en suspension.
Filtrer la solution dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau à 100 mL. La solution ainsi préparée est nommée « solution S ».

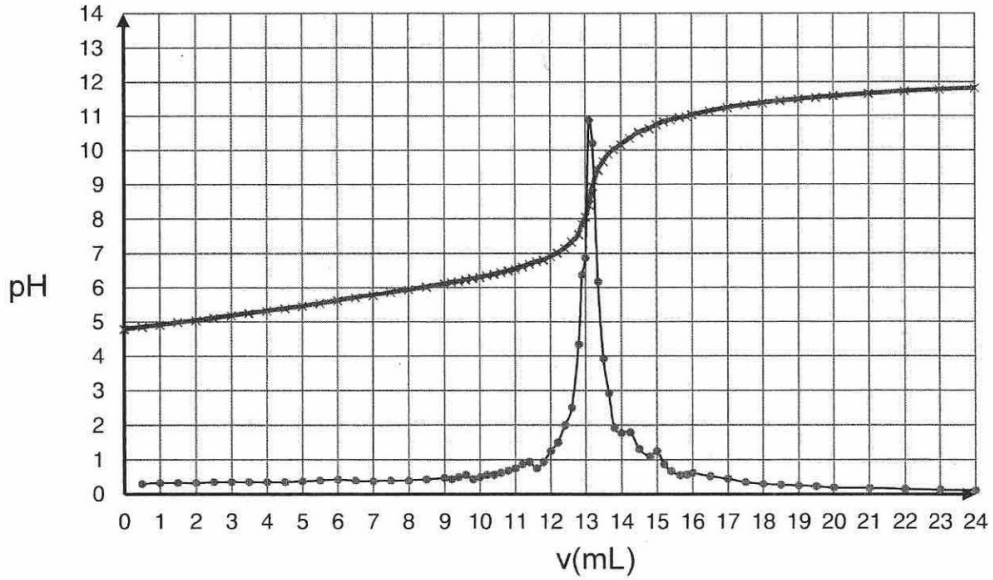
Titrage par oxydo-réduction (titrage 1)
Prélever un volume V_S = 10,0 mL de la solution S et ajouter un volume V_I = 20,0 mL d'une solution de diiode de concentration C_{diiode} = 0,050 mol.L^{-1}. Effectuer le titrage en retour de l'excès de diiode par une solution de thiosulfate de sodium ($2\ Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration C_{thio} = 0,10 mol.L^{-1}. Réaliser un premier titrage rapide pour repérer le volume équivalent, puis un second où l'équivalence est repérée à la goutte près. Le volume versé à l'équivalence est noté V_{eq}.
Pour bien repérer l'équivalence, on ajoute, lorsque la solution devient « jaune paille », une pointe de spatule de thiodène qui colore en bleu la solution en présence de diiode.

Titrage acido-basique (titrage 2)
Prélever un volume $V_{S'}$ = 10,0 mL de la solution S et la titrer par une solution de soude de concentration C_{soude} = 0,050 mol.L^{-1}. Le titrage est suivi par pH-métrie.

- **Résultats expérimentaux**

Titrage par oxydo-réduction (titrage 1) : Le volume versé à l'équivalence est V_{eq} = 8,6 mL.

Titrage acido-basique (titrage 2) : La courbe de titrage pH = f(v) obtenue expérimentalement est reportée sur la figure ci-après ainsi que le courbe représentant la dérivée d(pH)/dv.



Document 2 : Notice de médicament (source : site internet médicaments.gouv.fr)

Dénomination du médicament
VITASCORBOL 1 g, comprimé effervescent ACIDE ASCORBIQUE (VIT C) NON ASSOCIEE

Posologie
RESERVE A L'ADULTE (à partir de 15 ans).
Un comprimé par jour. Le comprimé doit être dissout dans un demi-verre d'eau.

Liste complète des substances actives et des excipients pour un comprimé effervescent.
Acide ascorbique…… 1,000 g
Les autres composants sont :
Bicarbonate de sodium, acide citrique anhydre, saccharose, saccharine sodique, polyoxyéthylène glycol 6000, benzoate de sodium, arôme orange[*]*, jaune orangé S (E 110).*

[*]*Composition de l'arôme orange : huiles essentielles (citral – limonène – linalol – décanal) – jus concentré d'orange – maltodextrine.*

Problème n°4 : MOXIE (CCINP TSI 2023)

Lancé depuis la Terre le 30 juillet 2020 grâce à un lanceur Atlas V, le rover Perseverance a atterri sur la planète Mars le 18 février 2021.

Mars Oxygen ISRU Experiment, littéralement « expérience d'utilisation in situ des ressources en oxygène de Mars », ou MOXIE, est un instrument du rover Perseverance. Il est destiné à démontrer la faisabilité de la production de dioxygène sur Mars par électrolyse à oxyde solide, appelée SOEC en anglais, du dioxyde de carbone qui constitue 95 % de l'atmosphère martienne. Le 20 avril 2021, MOXIE a produit un total de 5,4 g de dioxygène en une heure, ce qui peut permettre à un astronaute de respirer normalement pendant une dizaine de minutes. MOXIE aspire, compresse et chauffe les gaz atmosphériques martiens au travers d'un filtre, d'un compresseur à spirale et d'éléments chauffants isolés thermiquement, puis scinde le dioxyde de carbone CO_2 en dioxygène O_2 et monoxyde de carbone CO par électrolyse à oxyde solide.

Une SOEC présente le fonctionnement inverse d'une pile à combustible à oxyde solide, appelée SOFC. Nous commencerons par l'étude d'une pile électrochimique classique pour comprendre le principe de fonctionnement de la pile à combustible, puis du module d'électrolyse MOXIE.

La pile classique considérée est constituée de demi-piles séparées par un pont salin : une électrode de zinc solide plongeant dans une solution ionique contenant les ions Zn^{2+} et une électrode de cuivre solide plongeant dans une solution ionique contenant les ions Cu^{2+}.

Q1. Réaliser un schéma de la pile électrochimique classique précédente.

Q2. Écrire les demi-équations se produisant à l'anode et à la cathode en précisant à chaque fois s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

Q3. Indiquer le sens de circulation et la nature des porteurs de charge dans les fils électriques.

Q4. Quelle est la nature des porteurs de charge dans le pont salin ? Préciser le rôle de ce pont.

La pile à combustible considérée est alimentée en dihydrogène gazeux $H_{2(g)}$ et dioxygène gazeux $O_{2(g)}$. Les couples oxydo-réducteurs sont : $H^+/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$. Le cœur de la pile est composé de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte.

Q5. Le réactif oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?

Q6. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction.

Q7. Écrire les formules de Nernst associées à ces deux couples (on considérera un fonctionnement à la température ambiante de 298 K).

Q8. Déterminer l'expression de la force électromotrice de cette pile.

Une variante de la pile à combustible étudiée ci-dessus est une pile à oxydes solides (SOFC en anglais), dans laquelle les ions oxyde O^{2-} migrent de la cathode alimentée en air vers l'anode alimentée en dihydrogène et où l'eau est produite. Une telle pile à combustible de type SOFC utilise comme oxyde solide la zircone stabilisée à l'yttrium (YZS en anglais) correspondant à une substitution partielle d'ion zirconium par des ions yttrium dans l'oxyde ZrO_2.

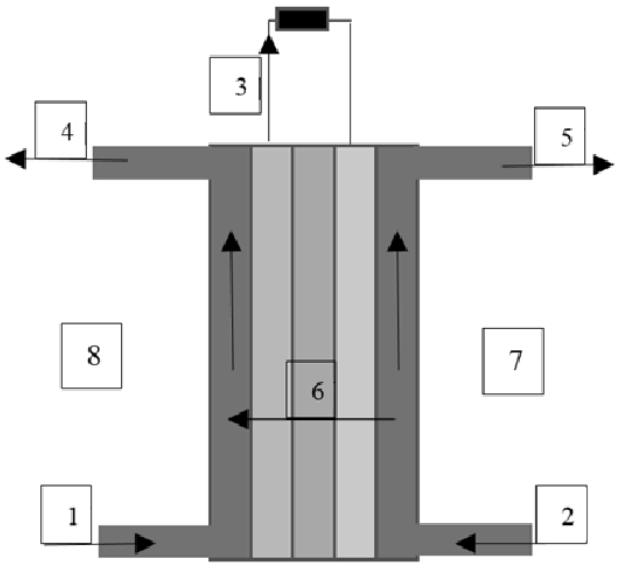


Figure 1 – Schéma de la pile à combustible SOFC

Q9. Établir la correspondance entre les huit numéros du schéma de la figure 1 et la liste suivante : $H_{2(g)}$, air (dont $O_{2(g)}$), O^{2-}, électrons, anode, cathode, $H_2O_{(\ell)}+H_{2(g)}$, air appauvri.

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

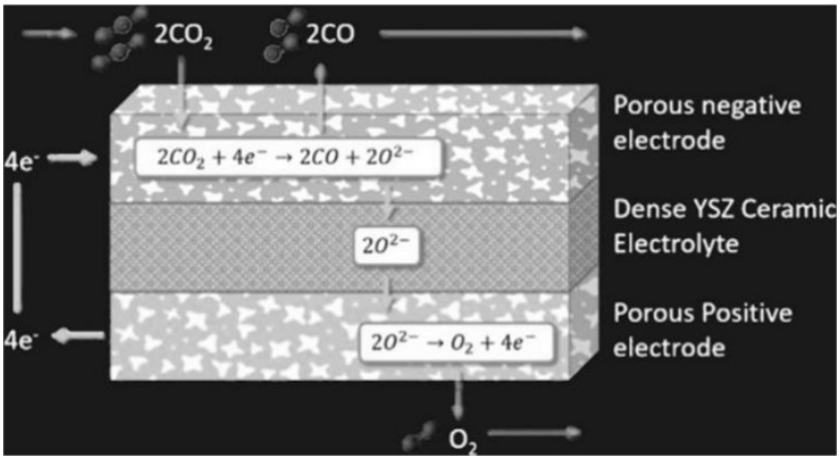
Q10. En considérant le dihydrogène comme un gaz parfait, calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20 °C sous pression atmosphérique ($P_{atm} = 1{,}0.10^5$ Pa). Commenter la valeur obtenue.

Il est à noter qu'aucune connaissance sur l'électrolyse n'est nécessaire pour répondre aux questions suivantes.
On considère maintenant l'électrolyse de l'eau $H_2O_{(\ell)}$ qui correspond à la réaction inverse, c'est-à-dire à la formation par voie électrochimique d'$H_{2(g)}$, ainsi que d'$O_{2(g)}$, par l'application d'un courant électrique au travers de deux électrodes séparées par un électrolyte.

Q11. Donner l'équation de la réaction d'électrolyse de l'eau.

Q12. À partir du document 1, écrire l'équation de la réaction bilan de l'électrolyseur utilisant le CO_2 de l'atmosphère martienne.

Document 1 : Moxie



Où YSZ désigne l'oxyde de zircone stabiilisé à l'yttrium (substitution partielle d'ions zirconium par des ions yttrium dans l'oxyde ZrO_2)

Source : Meyen, FE, Hecht, MH et Hoffman, JA (2016)
Modèle thermodynamique de l'expérience ISRU sur l'oxygène de Mars (MOXIE).
Acta Astronautica

Q13. Dans quel but l'électrolyse du dioxyde de carbone peut-elle être mise en œuvre sur Mars ou dans la station spatiale internationale ?

Données :

potentiels standard :
$E°(Zn^{2+}/Zn_{(s)}) = -0,76$ V $E°(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = +0,34$ V

à 298 K : R.T.ln(10)/F = 0,06 V

constante des gaz parfaits : $R = 8,31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Masse molaire de l'hydrogène : $M(H) = 1,0\ g.mol^{-1}$