

DS n°1 SOLUTIONS AQUEUSES – CRISTALLOGRAPHIE

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.

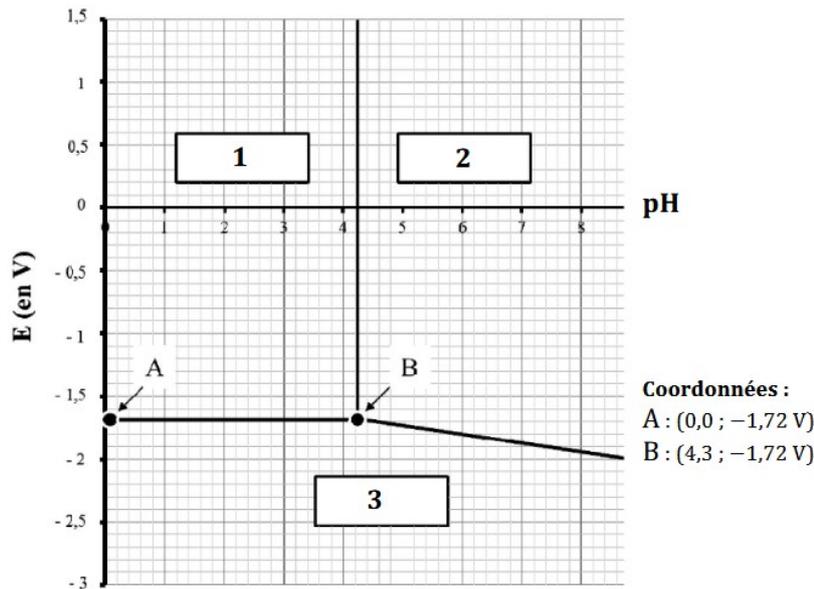
Nombre de critères non atteints	Effet sur la note finale sur 20
0	aucun
1	– 0,5
2	– 1
3	– 1,5
4	– 2
5	– 2,5
6	– 3

Problème n°1 : Titration de l’aluminium (III) dans un vaccin

L’aluminium (III) est utilisé comme adjuvant dans la plupart des vaccins utilisant des virus inactivés (tétanos, coqueluche, hépatite B ...). Son rôle est d’activer la production d’anticorps. Cependant, une surdose de ce métal peut s’avérer nocive pour des personnes fragiles. Il est donc important de savoir sous quelle forme se trouve l’aluminium dans les vaccins afin de pouvoir le doser.

Diagramme potentiel-pH de l’élément aluminium

Un extrait du diagramme potentiel-pH de l’élément aluminium est tracé ci-dessous, avec une concentration de tracé égale à $C_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Les trois zones du diagramme représentent les domaines de stabilité des espèces : $\text{Al}_{(s)}$; $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$; $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.

Q1. Placer les espèces suivantes : $\text{Al}_{(s)}$; $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$ et $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ dans les différents domaines numérotés 1, 2 et 3 du diagramme.

Q2. Préciser si chacune des frontières de ce diagramme (1/2, 2/3 et 1/3) est une frontière d’existence ou une frontière de prédominance.

Q3. D’après le diagramme, retrouver la valeur numérique du potentiel standard E°_1 du couple $\text{Al}^{3+}_{(aq)}/\text{Al}_{(s)}$.

Un vaccin est une solution aqueuse de pH proche du pH sanguin. Le sang est un mélange contenant notamment de l’acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ et des ions hydrogencarbonate $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ en concentrations moyennes respectives $0,0014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $0,027 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q4. D’où proviennent ces espèces carbonées présentes dans le sang ?

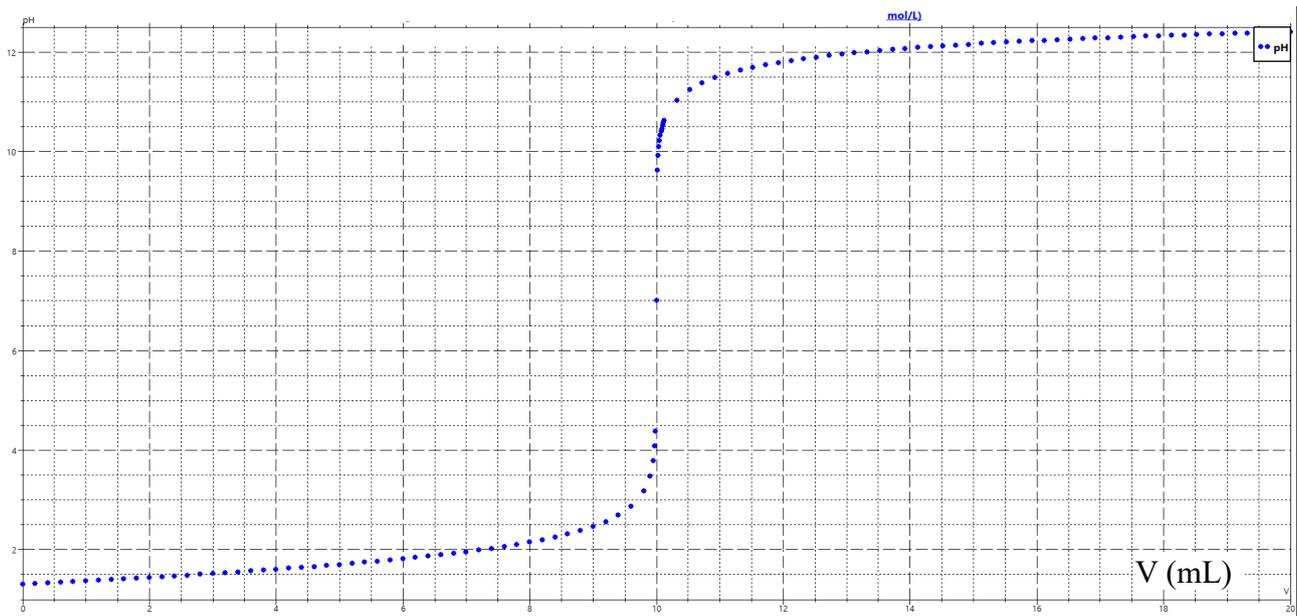
Q5. En considérant le couple $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}/\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ donner la valeur du pH du sang et en déduire sous quelle forme on trouve l’aluminium (III) dans le vaccin.

Titration 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.

Titrage 1 : titrage d'une solution d'acide chlorhydrique

Protocole : Un volume $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique $\{\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}\}$ de concentration C_1 est titré par une solution de soude $\{\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}\}$ de concentration $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par *pH*-métrie. La courbe est donnée sur le document ci-dessous.



Évolution du *pH* lors du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par de la soude

Q6. Rappeler quelles électrodes il faut utiliser pour mesurer le *pH* d'une solution. Pourquoi et comment doit-on étalonner un *pH*-mètre ?

Q7. Utiliser la courbe ci-dessus pour déterminer la valeur de la concentration C_1 de la solution d'acide chlorhydrique.

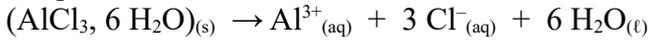
Q8. L'équivalence aurait pu être repérée à l'aide d'un indicateur coloré acido-basique. En vous aidant du tableau ci-dessous, proposer un indicateur coloré adapté à ce titrage et préciser le changement de couleur observé. Pourquoi ne faut-il ajouter que quelques goutte d'indicateur coloré quand on utilise cette méthode de détection de l'équivalence ?

Indicateur coloré acido-basique	Zone de virage	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique
bleu de bromophénol	3,0 – 4,6	jaune	violet
hélianthine	3,1 – 4,4	rouge	jaune
vert de bromocrésol	4,0 – 5,6	jaune	bleu
bleu de bromothymol	6,2 – 7,6	jaune	bleu
phénolphtaléine	8,0 – 10,0	incolore	rose

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

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 $V_0 = 20,00 \text{ mL}$. On ajoute un peu de la solution d'acide chlorhydrique de concentration C_1 titrée précédemment. 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 totale du solide en milieu acide est la suivante :

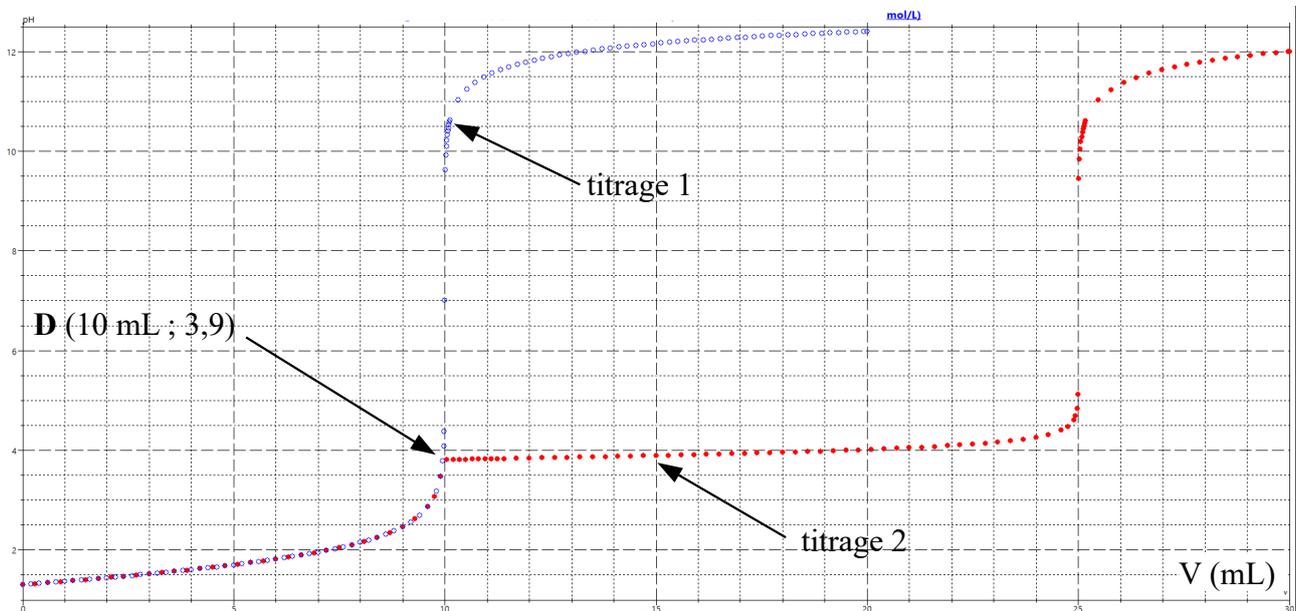


On appellera (S) la solution obtenue. Dans cette solution, on notera :

C_1 la concentration en ions $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)}$;

C_2 la concentration en ions $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$.

Le volume $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ de solution (S) est titré par une solution de soude $\{\text{Na}^{+}_{(aq)} + \text{OH}^{-}_{(aq)}\}$ de concentration $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH -métrie. Au cours du titrage, on remarque l'apparition d'un précipité blanc.



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

Q9. Écrire les équations des deux réactions successivement mises en jeu lors de ce titrage et relever les deux valeurs de volumes équivalents V_{e1} et V_{e2} .

Q10. Déterminer la valeur de la concentration C_2 en ions Al^{3+} dans la solution (S).

Q11. Quelle masse m de chlorure d'aluminium hexahydraté a servi à la préparation de la solution (S) ?

Q12. Par l'exploitation du point anguleux D, déterminer la valeur du produit de solubilité K_s de l'hydroxyde d'aluminium.

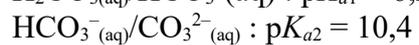
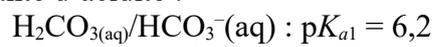
Remarque : En réalité, le dosage de l'aluminium (III) dans les vaccins ne se fait pas couramment par titrage mais par polarographie impulsionnelle.

Données :

En solution aqueuse à 298 K :

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

Constante d'acidité :



Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

H : 1,0 O : 16,0 Al : 27,0 Cl : 35,5

Problème n°2 : Étude de la batterie d'une voiture électrique (CCINP Modélisation 2024)

Les voitures électriques deviennent de nouveaux moyens de transport, en représentant une alternative à l'utilisation des énergies fossiles. On se propose d'étudier une batterie de type lithium ion.

1. Étude d'une cellule électrochimique d'une batterie de type lithium ion

La batterie de la Tesla model 3 est formée de 96 modules placés en série, chaque module comportant 46 cellules électrochimiques placées en parallèle.

Description d'une cellule

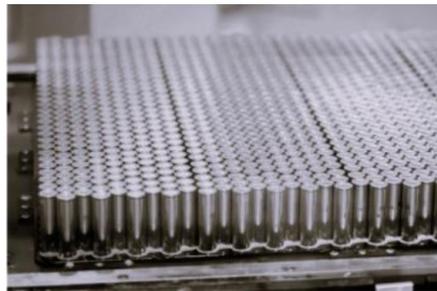


Figure 1 – Batterie de la Tesla model 3

L'anode est composée de graphite dans lequel s'insèrent des atomes de lithium.

La cathode de type lithium ion équipe la plupart des batteries des voitures électriques. Elle est composée d'un oxyde d'un métal de transition.

Une cathode lithium ion NMC contient un oxyde de nickel, de manganèse et de cobalt.

Les trois chiffres qui suivent l'abréviation NMC indiquent le pourcentage des éléments utilisés. Les NMC 811 sont les plus récentes : elles ont une forte concentration en nickel et une très faible teneur en manganèse et en cobalt.

- NMC 622 (Nickel 60 % – Manganèse 20 % – Cobalt 20 %)
- NMC 811 (Nickel 80 % – Manganèse 10 % – Cobalt 10 %)

Le cobalt est un élément coûteux, difficile à obtenir et associé à d'importants problèmes éthiques d'extraction, raisons pour lesquelles de plus en plus de fabricants tentent aujourd'hui de s'en passer ou d'en limiter l'utilisation autant que possible.

Le séparateur est une barrière physique entre l'anode et la cathode. Il s'agit d'un film plastique fin microperforé.

L'anode et la cathode baignent dans l'électrolyte, un gel, qui facilite le transport des ions lithium d'une électrode à l'autre.

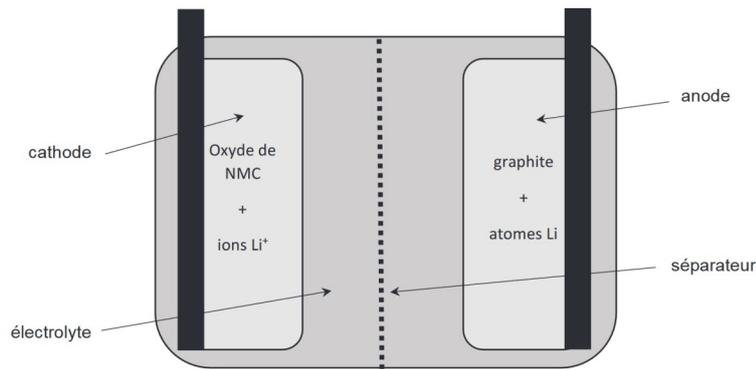


Figure 2 – Schéma d'une cellule Li ion

Étude redox

Le numéro atomique du lithium est $Z = 3$.

Q1. Où se situe-t-il dans la classification périodique des éléments chimiques ? On indiquera la ligne et la colonne auxquelles appartient le lithium.

Q2. L'ion lithium le plus stable est Li^+ ; justifier.

À l'anode l'accumulateur, des atomes de lithium s'insèrent dans une structure carbonée de type graphite C_6 , la formule chimique du composé d'insertion obtenu est alors LiC_6 . Lors de la décharge, le lithium se « désinsère » et chaque atome de lithium peut alors libérer un électron.

Q3. Écrire l'équation traduisant la désinsertion de l'atome de lithium de la structure graphite, puis la demi-équation rédox d'oxydation des atomes lithium en ions lithium.

Q4. En déduire la demi-équation rédox qui a lieu à cette électrode

Nous considérons que le seul métal de transition présent dans une batterie lithium ion NMC 811 est le nickel, l'électrode est donc seulement constituée de l'oxyde de nickel NiO_2 .

À cette électrode, des ions lithium s'insèrent dans le cristal d'oxyde de nickel NiO_2 pour former de l'oxyde de nickel lithié LiNiO_2 .

Q5. Dans l'oxyde de nickel lithié, le lithium a le même nombre d'oxydation que l'ion le plus stable qu'il forme. Quel est le degré d'oxydation de l'élément nickel dans le composé LiNiO_2 ? Quel est le degré d'oxydation de l'élément nickel dans le composé NiO_2 ? Écrire la demi-équation rédox ayant lieu à la cathode.

Q6. Finalement, écrire l'équation rédox traduisant le fonctionnement de la batterie lors de la décharge.

Q7. On donne la constante de Faraday $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la masse molaire de l'oxyde de nickel $M = 90,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La capacité électrique massique Q_m est la charge électrique maximale pouvant être délivrée par gramme de NiO_2 . Déterminer la capacité électrique massique en $\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ de NiO_2 .

Q8. La force électromotrice standard d'une cellule est égale à 3,7 V. Sachant que la batterie de la Tesla model 3 est formée de 96 modules placés en série, chaque module comportant 46 cellules électrochimiques placées en parallèle, quelle est la tension délivrée par la batterie ?

Étude cristalline de l'électrode LiNiO_2

LiNiO_2 cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la façon suivante : les ions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), les ions nickel et les ions lithium Li^+ occupent une partie des sites interstitiels de ce réseau cubique.

Q9. Indiquer, à l'aide d'un vocabulaire spécifique, la position des anions O^{2-} dans une maille ainsi que celle des sites tétraédriques et des sites octaédriques. Il n'est pas demandé de réaliser un schéma.

Q10. Déterminer le nombre d'ions O^{2-} par maille.

Q11. Les ions nickel et les ions Li^+ sont en proportion égale. Déterminer le nombre d'ions nickel par maille et le nombre d'ions Li^+ par maille. Les ions nickel occupent une partie des sites octaédriques et les ions lithium Li^+ une partie des sites tétraédriques. Quel est le pourcentage d'occupation des sites octaédriques par les ions nickel et le pourcentage d'occupation des sites tétraédriques par les ions Li^+ ?

Q12. Le rayon ionique de l'ion O^{2-} vaut $r(\text{O}^{2-}) = 140$ pm et celui de l'ion nickel vaut $r(\text{Ni}) = 64$ pm. Dans l'hypothèse où les cations sont tangents aux anions, calculer le paramètre de la maille.

Q13. Établir l'expression du rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique sans déformer la maille. Le rayon de l'ion Li^+ vaut $r(\text{Li}^+) = 60$ pm. Le cristal est-il déformé par la présence de l'ion lithium ?

Problème n°3 : La préparation du pastis landais (CCINP MP 2024)

À la fois moelleux et parfumé, le pastis landais (ou « pastis bourrit ») est une pâtisserie traditionnelle née au XIX^e siècle, très prisée lors des fêtes locales. Il s'agit d'une brioche légère de forme tronconique parsemée de morceaux de sucre concassé (photo 1). En patois gascon, « pastis » signifie « gâteau » ou « pâte » et « pastis bourrit » veut dire « gâteau à pâte levée » (cette pâtisserie n'a donc rien à voir avec la célèbre boisson anisée !).



Photo 1 – Le pastis landais

Dans sa recette moderne, on utilise de la levure (ou poudre à lever) dont l'objectif est de libérer du dioxyde de carbone gazeux pour faire gonfler la pâte lors de la cuisson. Une fois la levure mélangée aux ingrédients et humidifiée, le gaz est obtenu par une réaction acidobasique faisant intervenir l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- .

Soit la composition d'un sachet de 15 g de levure :

- 4 g d'amidon ;
- m_d g de diphosphate disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ou dihydrogénodiphosphate de sodium) ;
- m_b g de bicarbonate de sodium NaHCO_3 (ou hydrogénocarbonate de sodium).

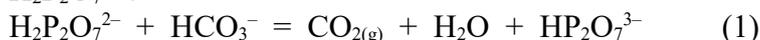
L'amidon joue le rôle de stabilisateur pour que les deux composés actifs ne réagissent pas entre eux pendant la durée de stockage du sachet (ce dernier devant être conservé à l'abri de toute trace d'humidité).

Le tableau 1 donne les noms des ions utiles dans cette partie.

ions	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}
nom des ions	dihydrogénéodiphosphate	monohydrogénéodiphosphate	diphosphate	hydrogénéocarbonate	carbonate

Tableau 1 – Noms des ions diphosphates et carbonates

On donne la réaction d'équilibre entre l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- et l'ion dihydrogénodiphosphate $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$:



Q1. En assimilant la réaction dans la pâte à la réaction en solution aqueuse, exprimer en fonction de K_{a1} , K_{a3} et de K_s , la constante d'équilibre de la réaction (1), puis donner sa valeur numérique à 25 °C.

Peu avancée à température ambiante, cette réaction devient totale lors de la cuisson, le chauffage déplaçant l'équilibre dans le sens du dégazage de CO_2 . Des alvéoles se forment alors au sein de la pâte qui se solidifie en une structure « aérienne » et dilatée : c'est la « levée ».

Q2. On utilise un sachet de 15 g de levure. Calculer les masses m_d de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et m_b de NaHCO_3 contenues dans le sachet pour assurer la stœchiométrie de la réaction (1).

Q3. Quel volume de CO_2 un sachet de levure peut-il libérer sous une pression égale à 1 bar et une température égale à 170 °C si on suppose totale la réaction (1) et si on assimile le gaz à un gaz parfait ?

Il est aussi bien connu des amateurs pâtisseries que le bicarbonate de sodium seul peut être utilisé comme poudre à lever, mais qu'il donne un goût amer aux pâtisseries en raison du caractère basique de l'ion carbonate formé. La formulation combinée d'un sachet de levure en bicarbonate et en dihydrogénodiphosphate évite cet inconvénient en permettant des valeurs de pH modérément basiques. On se propose de vérifier ce point.

Le diagramme simulé figure 1 représente le logarithme décimal des concentrations des espèces H_3O^+ , OH^- , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ en fonction du pH, dans une solution de concentration totale C_p en espèces phosphorées. La valeur numérique de C_p a été choisie pour correspondre à la situation de la question Q5.

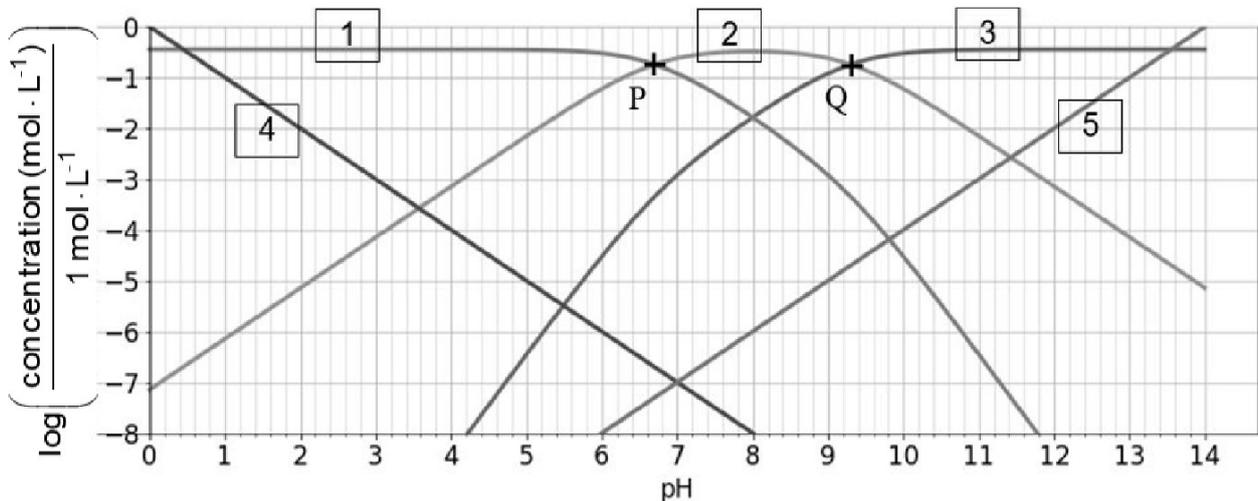
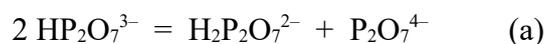


Figure 1 – Diagramme pour les espèces H_3O^+ , OH^- , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

Q4.

- Pour chaque numéro de courbe de la figure 1, attribuer l'espèce correspondante.
- Déterminer C_p par lecture sur le diagramme.
- Expliquer à quelles valeurs théoriques correspondent les abscisses des points P et Q.

Q5. On réalise l'expérience suivante : un sachet de 15 g de levure est dissous dans 100 mL d'eau. On chauffe pour rendre la réaction (1) totale. Après retour à température ambiante et en négligeant la quantité de CO_2 dissous restant en solution après dégazage dans l'air, trouver, par lecture en figure 1, le pH de la solution finale obtenue, sachant que, dans cette hypothèse, le pH est déterminé par la seule réaction d'équilibre (a) suivante :

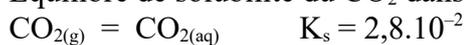


Données à 25 °C :

Couples acido-basiques	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} / \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} / \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{CO}_{2(\text{aq})} / \text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
pK_a	$\text{pK}_{a1} = 6,7$	$\text{pK}_{a2} = 9,3$	$\text{pK}_{a3} = 6,3$	$\text{pK}_{a4} = 10,3$

Tableau 2 – Couples acido-basiques et leur pK_a

Équilibre de solubilité du CO_2 dans l'eau et sa constante d'équilibre :



Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires :

Élément	H	C	O	Na	P
$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	1,0	12,0	16,0	23,0	31,0

Problème n°4 : Dosage du plomb contenu dans une peinture (Mines-Ponts MP 2013)

Si le plomb a été interdit en France dès 1949 dans les peintures utilisées par les professionnels du bâtiment, il en va tout autrement pour la vente aux particuliers et l'utilisation de peintures contenant du plomb (en l'occurrence de la céruse, un carbonate de plomb) n'a été réellement interdite dans les logements que par l'arrêté du 1er février 1993. Si on ajoute à cela la possibilité que les lois ne soient pas toujours strictement respectées, il reste d'actualité de contrôler la teneur en plomb des peintures.

On prélève sur une tôle des éclats de peinture antirouille que l'on introduit dans un bécher. En travaillant sous une hotte ventilée, on verse sur la peinture de l'acide nitrique concentré, pour faire passer le plomb en solution. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on obtient une solution S.

On prélève 5 mL de solution S que l'on introduit dans un tube à essais, puis on verse dans le tube 0,5 mL d'une solution de iodure de potassium à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il apparaît un précipité jaune.

Q1. Donner l'équation-bilan de la réaction, et indiquer la concentration minimale en plomb (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) dans S ainsi détectée (seuil de précipitation).

On prélève 10 mL de la solution S, que l'on introduit dans un bécher. On y ajoute environ 10 mL d'une solution de nitrate de chrome III (Cr^{3+} , 3 NO_3^-) à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 10 mL d'une solution de bromate de potassium (K^+ , BrO_3^-) à $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Après avoir ajusté, avec quelques gouttes de soude concentrée, le pH à 4,5 et porté la solution à ébullition pendant une minute, on obtient un précipité de chromate de plomb : PbCrO_4 .

Le précipité est ensuite extrait, lavé et dissous dans 200 mL d'acide chlorhydrique, on obtient la solution S_1 .

Q2. Donner les équations-bilans des réactions faisant intervenir le chrome (on ne prendra pas en compte le caractère basique de CrO_4^{2-}).

Une prise d'essai de 100 mL de S_1 est dosée par une solution de sel de Mohr de concentration $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré, le diphénylsulfonate de baryum. Le changement de couleur de l'indicateur a lieu pour un volume versé égal à 12,0 mL.

Q3. Donner l'équation-bilan de la réaction de titrage et calculer sa constante d'équilibre. La réaction est-elle quantitative ?

Q4. Calculer la concentration en ion Pb^{2+} dans la solution S.

Données :

Constante de Nernst à 298 K : $R\cdot T\cdot\ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$
Masse molaire : $M(\text{Pb}) = 207 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constantes de solubilité à 298 K :

$$K_s(\text{PbI}_2) = 1,3\cdot 10^{-8}$$

$$K_s(\text{PbCrO}_4) = 1\cdot 10^{-8}$$

Potentiels standard à pH = 0 et 298 K :

$$E^\circ(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1,42 \text{ V}$$