

Épreuve de Chimie - 9 Décembre 2024

Durée : 4h

-
- L'usage de la calculatrice est interdit.
 - Un résultat d'application numérique **ne doit pas** contenir d'opérations ou de fonctions (fraction, racine, logarithme, etc.) et **sera compté comme faux** s'il en contient.
 - Les expressions littérales seront encadrées, et les applications numériques soulignées. **Une application numérique sans unité sera considérée fautive.**
 - Si vous constatez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, indiquez-le sur votre copie. Vérifiez tout de même que l'erreur ne provient pas de vous (homogénéité, ordre de grandeur, etc.).
-

1 Dissolution de l'acide propanoïque

On considère une solution d'acide propanoïque C_2H_3COOH de concentration $C = 10^{-2}$ mol/l et de $pK_A = 4,87$.

1. Exprimer l'avancement volumique final de sa réaction avec l'eau ainsi que le taux de dissociation. On pourra négliger l'autoprotolyse de l'eau.
2. En déduire le pH de la solution.

2 Diagramme de prédominance

3. Tracer sur un même axe les diagrammes de prédominance des espèces acides et basiques des couples :
 - acide nitreux HNO_2 / ion nitrite NO_2^- , $pK_{A1} = 3,3$
 - ion méthylammonium $CH_3NH_3^+$ / méthylamine CH_3NH_2 , $pK_{A2} = 10,7$

On mélange un volume $V_1 = 50$ ml de solution d'acide nitreux de concentration $C_1 = 10^{-2}$ mol/l avec un volume $V_2 = V_1$ de solution de méthylamine de même concentration $C_2 = C_1$.

4. Les espèces chimiques mises en présence peuvent-elles être simultanément prédominantes ?
5. Écrire l'équation de la réaction acido-basique associée à la transformation de ce système.
6. Calculer la constante d'équilibre associée à cette réaction.
7. Établir un tableau d'avancement, puis calculer la valeur de l'avancement dans l'état final. La transformation est-elle totale ?

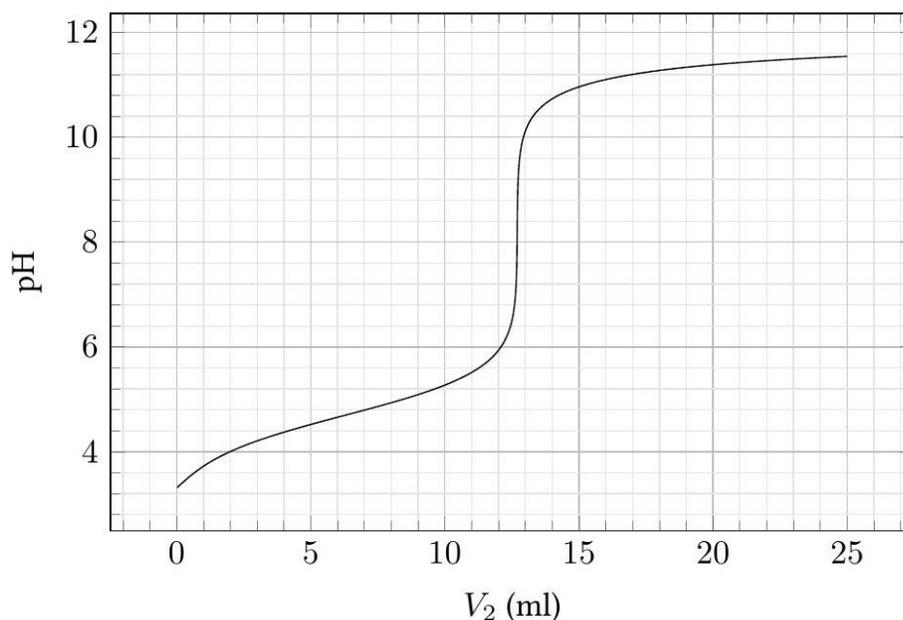
3 Dissolution du phosphate de calcium

On introduit une masse $m = 8,0$ g de phosphate de calcium ($Ca_3(PO_4)_2$) solide dans un volume $V = 50,0$ mL d'eau distillée. Après agitation, on obtient une solution saturée et il reste une masse $m' = 0,7$ g de ce solide non dissout.

8. Écrire l'équation de dissolution du phosphate de calcium dans l'eau.
9. Déterminer la valeur de la constante de solubilité K_S du phosphate de calcium.

4 Dosage du vinaigre

On se propose de doser par pH-métrie un vinaigre afin d'en déterminer la concentration en acide éthanoïque. Pour cela, on prépare $V = 100$ ml d'une solution diluée 10 fois du vinaigre. Puis on prélève un volume $V_1 = 10$ ml de la solution diluée que l'on verse dans un bécher, auquel on ajoute suffisamment d'eau distillée pour immerger correctement la cellule du pH-mètre. On réalise le dosage avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $c_2 = 0,01$ mol/l. Le pH est relevé en fonction du volume V_2 de solution d'hydroxyde de sodium et on obtient la courbe ci-dessous $pH = f(V_2)$. Toutes les solutions sont à $25^\circ C$.



Données : pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ à 25°C , $\text{pK}_a = 4,8$ et $\text{pK}_e = 14$.

10. Écrire l'équation chimique associée à la transformation chimique étudiée.
11. Exprimer le quotient Q_r de cette réaction. Quelle valeur particulière prend-il dans l'état d'équilibre du système ? Calculer cette valeur. Cette valeur dépend-elle de la composition initiale du système ?
12. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence. En déduire la concentration c en acide éthanóique du vinaigre

On se place dans la situation où on a versé un volume d'hydroxyde de sodium représentant la moitié du volume versé à l'équivalence.

13. Quelles sont les quantités d'hydroxyde de sodium et d'acide éthanóique introduites ?
14. Déterminer la quantité d'ion éthanóate alors formés, ainsi que la quantité d'acide éthanóique restant dans le milieu réactionnel. En déduire la valeur du pH en ce point.
15. Comparer la valeur du pH ainsi trouvée avec la valeur du pH lue sur la courbe de dosage. Commenter.

5 Influence de la dilution

On considère une solution d'acide fluorhydrique HF de $\text{pK}_A = 3,2$ de concentration $c_1 = 0,1 \text{ mol/l}$.

16. Écrire l'équation de réaction de HF avec l'eau.
17. Calculer le pH de la solution ci-dessus.
18. On dilue la solution précédente par un facteur 10. Calculer à nouveau son pH.
19. Comment la dilution influence-t-elle l'avancement de la réaction de l'acide fluorhydrique avec l'eau ?

6 Liaisons entre molécules

20. Justifier que les composés hydrogénés des éléments d'une colonne ont des températures d'ébullition plus basse que celles des composés hydrogénés de la colonne suivante.
21. Justifier que, pour des composés hydrogénés d'une même colonne, la température d'ébullition augmente en fonction du numéro de ligne (ligne 2 exclue).
22. Interpréter l'anomalie apparente observée par l'eau et l'ammoniac.

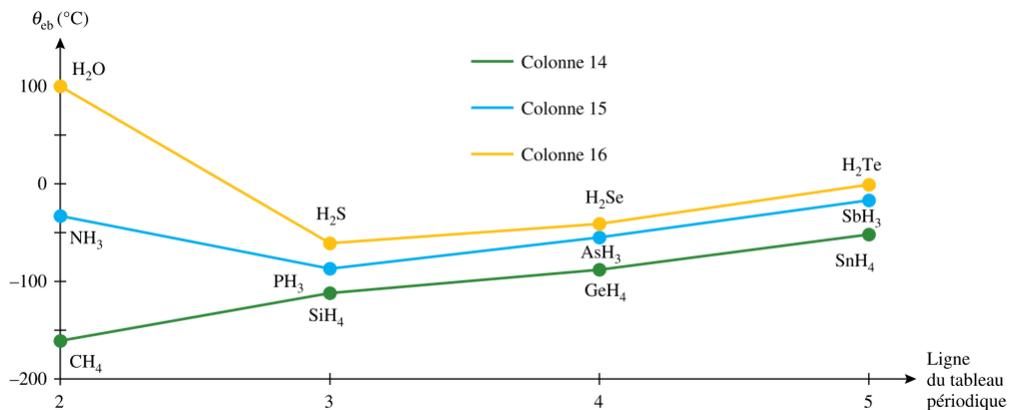


FIGURE 1 – Évolution des températures d'ébullition sous une pression de 1 bar, des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14, 15 et 16.

7 Propriétés des ions iodures

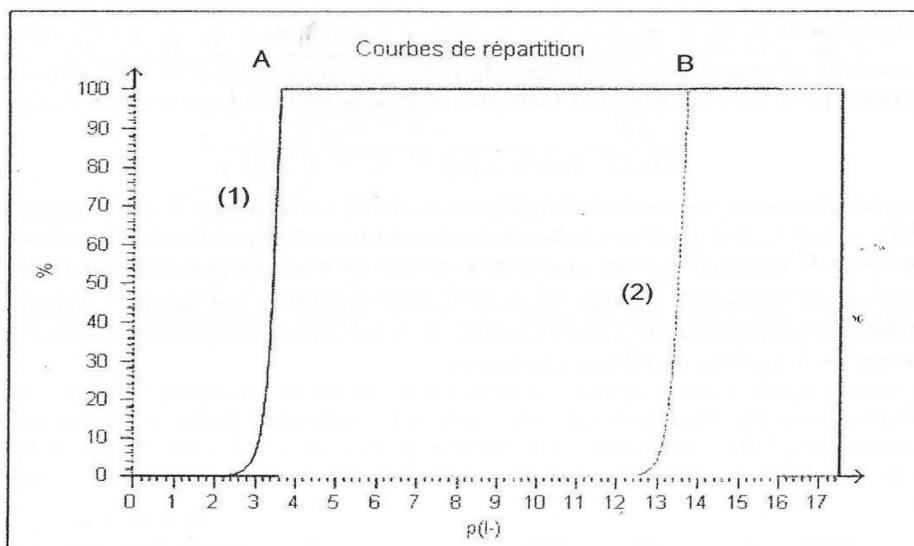
Données : En présence d'ions iodure I^- , les ions plomb Pb^{2+} donnent un précipité jaune et les ions mercures (II) Hg^{2+} donnent un précipité rouge-orangé

Expérience (1) : lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions mercure (II) dans un tube à essai contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes.

23. Que peut-on conclure de cette observation ?

24. Écrire l'équation bilan de la réaction (1) traduisant cette observation.

Le document fourni ci-après correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure concentrée à une solution équimolaire en ions Hg^{2+} et Pb^{2+} , toutes deux à 0,100 mol/L. Les graphes représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de $pI = -\log [I^-]$.



25. A partir des réponses précédentes, identifier les deux courbes tracées.

26. Que représentent les deux points anguleux A et B ?

27. Dédire des tracés les produits de solubilité de $PbI_{2(s)}$ et $HgI_{2(s)}$.

On désire calculer la solubilité de $PbI_{2(s)}$ dans diverses solutions.

28. Définir la solubilité molaire volumique d'un cristal ionique solide $X_{(s)}$ dans une solution.

29. Calculer la solubilité molaire volumique de $PbI_{2(s)}$ dans l'eau pure.

30. Calculer la solubilité molaire volumique de $PbI_2(s)$ dans une solution contenant une concentration $C_0 = 0,01 \text{ mol/L}$ d'ion Pb^{2+} .
31. Calculer la solubilité molaire volumique de $PbI_2(s)$ dans une solution contenant une concentration $C_0 = 0,01 \text{ mol/L}$ d'ion I^- .

8 Influence du pH sur la dissolution d'un précipité : Séparation du cuivre et du cobalt

Le cuivre est un élément présent dans les minerais complexes. Il faut donc le séparer d'autres métaux présents dans ce même minerai. Dans le problème suivant, on étudie les bases des traitements effectués dans ce but sur certains minerais cuprifères.

Il s'agit de traiter une solution de sulfates de cuivre (SO_4^{2-}, Cu^{2+}) et de cobalt (SO_4^{2-}, Co^{2+}). Les sulfates sont des corps très solubles et donc totalement dissous en solution aqueuses. On procède par précipitation sélective des hydroxydes métalliques.

On considère un cation métallique M^{2+} dont l'espèce hydroxyde $M(OH)_2(s)$ est peu soluble, de produit de solubilité K_S .

32. Exprimer la solubilité molaire volumique s de l'hydroxyde en fonction de $[H_3O^+]$ et $ps = -\log(s)$ en fonction de pH.
33. Déterminer les expressions de ps_1 pour l'hydroxyde de cuivre ($pK_{S_2} = 18,8$) et de ps_2 pour l'hydroxyde de cobalt ($pK_{S_2} = 14,8$).
34. Montrer qu'il existe une zone de pH dans laquelle il est possible de précipiter 99,9% du cuivre sans précipiter plus de 0,1% du cobalt, à partir d'une solution initiale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ en Cu^{2+} et $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ en Co^{2+} .

