



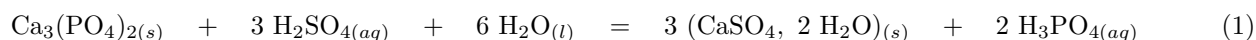
Durée 3h - L'usage de la calculatrice est autorisé.

L'épreuve se compose de 3 exercices totalement indépendants. Les tracés demandés lors des différents exercices peuvent être réalisés directement sur le sujet qui sera rendu avec la copie.

Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

1 Le gypse

Le gypse est un sulfate de calcium dihydraté que l'on trouve facilement à l'état naturel. Il est également obtenu comme sous-produit de plusieurs chaînes industrielles. L'industrie des engrais phosphatés produit du gypse lors de la fabrication de l'acide phosphorique H_3PO_4 en traitant des phosphates naturels comme $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ par de l'acide sulfurique H_2SO_4 selon une réaction de bilan :



Données à 298 K :

- Masses molaires atomiques (g/mol) : $M(\text{H})=1$, $M(\text{O})=16$, $M(\text{P})=31$, $M(\text{S})=32$, $M(\text{Ca})=40$
- Constantes d'acidité de l'acide
 - $\text{pK}_A(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \text{pK}_{A1}$
 - $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = \text{pK}_{A2}$
 - $\text{pK}_A(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = \text{pK}_{A3}$
- L'acide sulfurique sera considéré comme un diacide fort.
- Produit ionique de l'eau $\text{pK}_E = 14$

1.1 Préliminaires

1. Définir un acide fort puis un acide faible. Représenter le diagramme de prédominance des espèces acidobasiques de l'acide phosphorique.

On dose 10,0 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,100 mol/L par de la soude à 0,100 mol/L. On suit le dosage par pH-métrie et V_b désigne le volume de soude versé.

2. Réaliser un schéma légendé du montage. Préciser en particulier les pièces de verrerie utilisées et leur contenu.
3. Indiquer l'allure de la courbe de dosage $\text{pH} = f(V_b)$ et calculer la valeur de V_b à l'équivalence.

On dose 10,0 mL d'une solution d'acide phosphorique à 0,150 mol/L par de la soude à 0,100 mol/L. V_b désigne le volume de soude versé. On donne en figure 1 la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ et les courbes de distribution (pourcentage) des espèces acidobasiques faibles H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} en fonction de V_b .

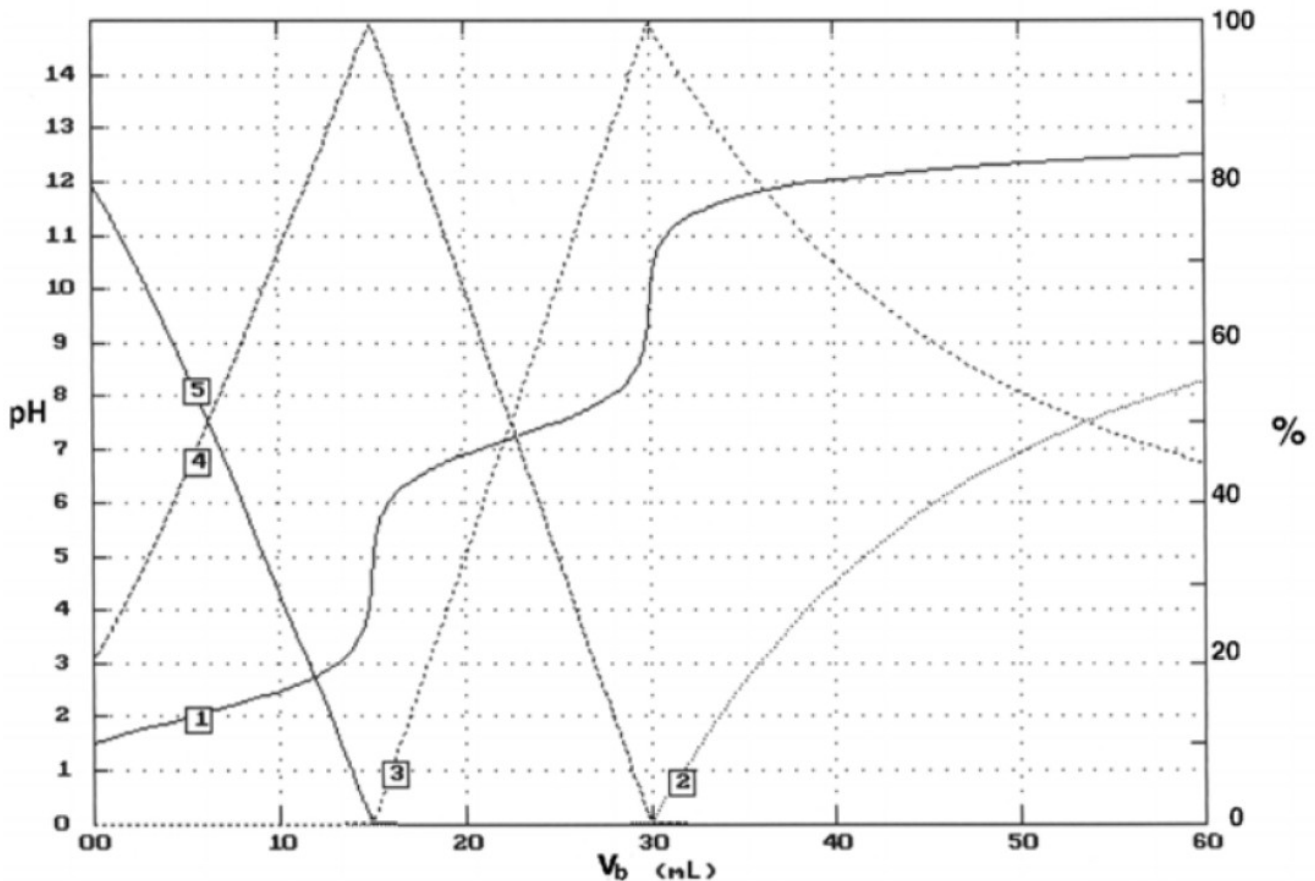


FIGURE 1 – Diagramme de distribution et courbe de pH lors du dosage de 10,0 mL d'une solution d'acide phosphorique à 0,150 mol/L par de la soude à 0,100 mol/L

4. Attribuer chaque courbe de distribution (courbes 2, 3, 4 et 5) à une espèce acido-basique. Déterminer graphiquement les valeurs des pK_A de l'acide phosphorique.
5. Écrire les réactions de dosage dans les différentes plages de volume.
6. Pourquoi n'observe-t-on que « deux sauts de pH » alors qu'on dose un triacide ? Justifier quantitativement.

On dose 10,0 mL d'un mélange d'acide sulfurique (de concentration $C_1 = 0,100$ mol/L) et d'acide phosphorique (de concentration $C_2 = 0,150$ mol/L) par de la soude à 0,100 mol/L. On suit le dosage par pH-métrie. On repère deux équivalences pour des volumes $V_{b1} = 35,0$ mL et $V_{b2} = 50,0$ mL.

La première équivalence correspond au virage de l'hélianthine (virage au voisinage de $pH = 4$) et le second saut de pH correspond au virage de la phénolphthaléine (virage au voisinage de $pH = 9$)

7. Indiquer (en justifiant) les espèces dosées dans chaque plage de volume et vérifier la cohérence des valeurs C_1 et C_2 avec les volumes relevés.

1.2 Rendement de la réaction

On détermine le rendement de la réaction des phosphates naturels comme $Ca_3(PO_4)_2$ avec l'acide sulfurique H_2SO_4 (réaction (1)) en dosant les acidités du milieu (acide phosphorique formé et acide sulfurique restant). Dans un bécher de 500 mL on introduit 300,0 mL d'acide sulfurique à 0,500 mol/L et on ajoute, sous agitation, 15,50 g de $Ca_3(PO_4)_2$ (on supposera que le volume total est de 300,0 mL). On filtre et sèche le précipité obtenu. On prélève 10,0 mL du filtrat que l'on dilue 10 fois. On prélève 20,0 mL de cette solution diluée qu'on dose par de la soude à 0,100 mol/L. On repère deux volumes équivalents à 9,0 mL et 15,0 mL.

8. Déterminer les concentrations en acide phosphorique et en acide sulfurique présent dans la prise d'essai de 20,0 mL.
9. En déduire la quantité d'acide phosphorique formé au cours de cette transformation dans le bécher de 300 mL.
10. Calculer le rendement de cette transformation.

2 Titrage de l'acide éthanoïque dans du vinaigre

L'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) contenu dans le vin s'oxyde facilement en acide éthanoïque (CH_3COOH). On obtient alors une solution appelée vinaigre. On souhaite déterminer ici la quantité d'acide éthanoïque contenu dans un litre de vinaigre à l'aide d'un dosage conductimétrique.

Mode opératoire : On prépare un mélange \mathcal{M} d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) et de vinaigre. Un litre de mélange \mathcal{M} contient $V_1 = 50$ mL de vinaigre et $n_1 = 2,5 \times 10^{-2}$ mol d'acide chlorhydrique. On prélève $V_0 = 10,0$ mL de ce mélange que l'on place dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillé.

On dose par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration C_b . Le dosage est suivi par conductimétrie. On trace la conductivité de la solution σ en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté V_b . La courbe obtenue, $\sigma = f(V_b)$ (figure 2) présente trois parties : (AB), (BC), et (CD).

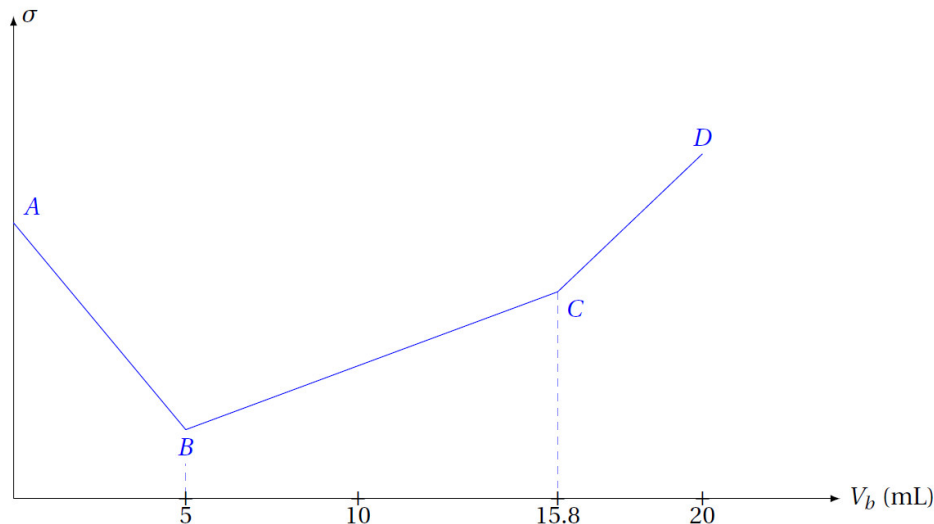


FIGURE 2 – Dosage conductimétrique du mélange \mathcal{M} par une solution d'hydroxyde de sodium

Données à 298 K :

- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
- $\text{pK}_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$
- L'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) est un acide fort dans l'eau
- L'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) est une base forte dans l'eau
- Conductivités ioniques molaires :

ion	Na^+	H_3O^+	HO^-	CH_3COO^-	Cl^-
$\lambda_i^\circ (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	50	350	199	41	76

Dans tout l'exercice, on néglige les variations du volume total de la solution V_T .

1. Faire le schéma du montage correspondant au titrage présenté dans le « mode opératoire » et écrire l'équation de la réaction de titrage qui se produit dans cette partie.
2. Justifier qualitativement la pente négative de la courbe dans la partie (AB) du graphe.
3. Dans cette partie, déterminer l'expression de $\sigma = f(V_b)$ en fonction de n_0 , C_b , V_b , V_T et des conductivités molaires ioniques. Vérifier que l'évolution correspond bien à une droite affine de pente négative.
4. Écrire l'équation de la réaction de titrage qui se produit dans la partie (BC). Exprimer $\sigma = f(V_b)$ en fonction de n_0 , C_b , V_b , V_T et des conductivités molaires ioniques. Vérifier que l'évolution correspond bien à une droite affine de pente positive.
5. Que se passe-t-il après le point C? Pourquoi la conductivité augmente-t-elle? Justifier que la pente de CD soit supérieure à celle de BC.
6. Sachant que $C_b = 5,0 \times 10^{-2}$ mol/L calculer la concentration en acide éthanoïque dans le mélange \mathcal{M} puis dans le vinaigre.
7. Calculer le pH d'un vinaigre où la concentration en acide éthanoïque est égale à $C_0 = 1,0$ mol/L.



3 L'aluminium dans les vaccins

L'aluminium est utilisé comme adjuvant dans la plupart des vaccins (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.

Données à 298 K :

- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{14}$
- $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$
- L'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) est un acide fort dans l'eau
- L'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) est une base forte dans l'eau
- Masse molaire (en g/mol) : $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{Al}) = 27,0$; $M(\text{Cl}) = 35,5$.

Une méthode possible de titrage de l'aluminium en solution aqueuse consiste à acidifier la solution à titrer par de l'acide chlorhydrique afin de convertir l'aluminium en ions $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$. Puis, on titre cette solution acidifiée d'ions $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ par de la soude. Les mesures sont réalisées à une température de 298 K.

Titration 1 : titrage d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$)

Un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_1 est titré par une solution de soude ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{OH}_{(\text{aq})}^-$) de concentration $C = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$. Le titrage est suivi par pH-métrie. La courbe est donnée sur la figure 3.

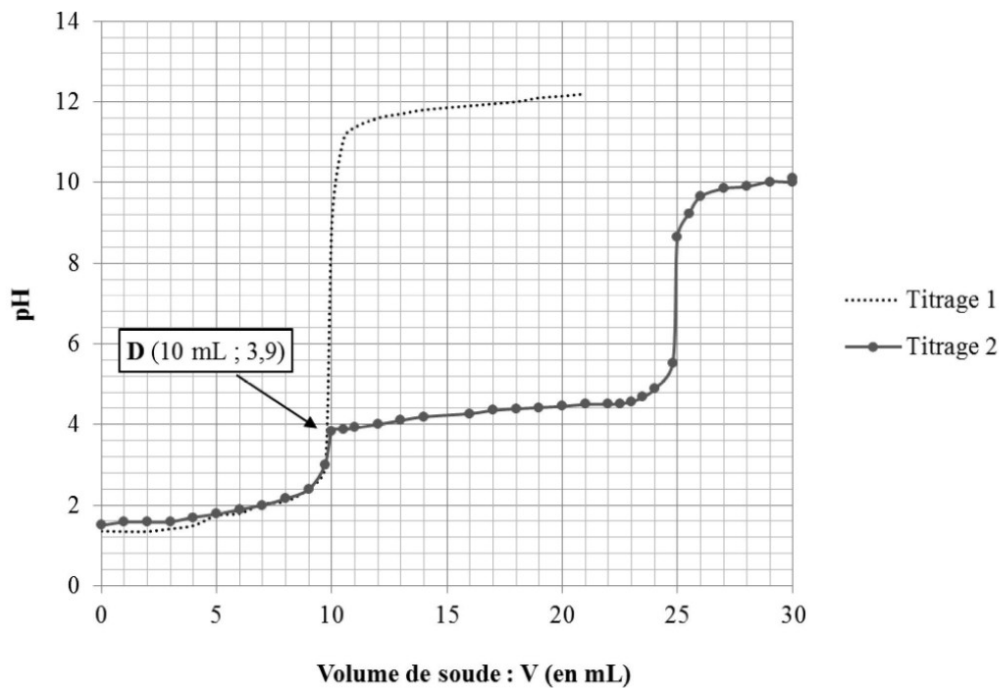


FIGURE 3 – Courbes de suivi pH-métrique pour les titrage 1 et 2

1. Écrire l'équation de réaction mise en jeu lors de ce titrage et donner la constante d'équilibre associée.
2. À l'aide d'une construction graphique, à faire apparaître sur la figure 3, déterminer le volume équivalent V_e .
3. L'équivalence aurait pu être repérée à l'aide d'un indicateur coloré acido-basique. En vous aidant du tableau ci-après, proposer, en justifiant, un indicateur coloré adapté à ce titrage et préciser le changement de couleur observé.

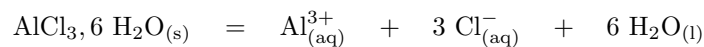
indicateur coloré	couleur de la forme acide	zone de virage	couleur de la forme basique
Bleu de bromophénol	Jaune	3 - 4,6	Violet
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	4 - 5,6	Bleu
Bleu de bromothymol	Jaune	6,2 - 7,6	Bleu
Phénothaltéine	Incolore	8 - 10	Rouge



4. Déterminer la valeur de la concentration molaire C_1 de la solution d'acide chlorhydrique.

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

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 $V_0 = 20,0 \text{ mL}$. On ajoute un peu de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_1 . 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 du solide en milieu acide est la suivante :



On appellera (\mathcal{S}) la solution obtenue. Dans cette solution, on notera :

- C_1 la concentration molaire en ions $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$
- C_2 la concentration molaire en ions $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$

Le volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de solution (\mathcal{S}) est titré par une solution de soude de concentration $C = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$. Le titrage est suivi par pH-métrie. Au cours du titrage, on remarque l'apparition d'un précipité blanc.

5. Écrire les équations des deux réactions mises en jeu lors de ce titrage et justifier à l'aide de la courbe associée au titrage 2 que les ions $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ sont dosés en premier.
6. Calculer sa valeur de la concentration en ions aluminium C_2 dans la solution (\mathcal{S}).
7. En déduire la masse m de chlorure d'aluminium hexahydraté qui a servi à la préparation de la solution (\mathcal{S}).
8. Exprimer les concentrations en ions hydroxyde $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ et aluminium Al^{3+} dans la solution au niveau du point anguleux D.
9. En déduire l'expression du pK_S de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. Calculer sa valeur numérique. Est-ce cohérent avec le fait que les ions $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ sont dosés en premier ?