

Extrait rapport Mines Ponts – 2024

Quatre conseils généraux

Les conseils figurant dans ce rapport permettent de tirer le meilleur parti du travail effectué dans les classes préparatoires et sont synthétisés sous les recommandations suivantes :

- Apprenez le cours et maîtrisez les notions de base de première et de deuxième année.
- Soyez **clair, rigoureux, efficace et honnête**.
- Entraînez-vous à **soigner vos copies, leur rédaction**.
- Organisez-vous, sans confondre vitesse et précipitation, et gardez votre calme pendant les épreuves.

La présentation est prise en compte dans le barème de notation. Il n'est pas très compliqué **d'encadrer un résultat** et de mettre en valeur une copie. Les phrases explicatives doivent être **simples** et **compréhensibles**. Les ratures doivent être limitées et peuvent être faites proprement lorsqu'elles sont nécessaires.

Le jury tient à rappeler que le soin apporté à la copie, qu'il s'agisse de la présentation, de l'écriture ou de la rédaction, permet de mettre le correcteur dans de bonnes conditions d'évaluation. À l'inverse, un candidat qui ne respecte pas les numéros des questions, fait des *schémas bâclés* ou rend une copie difficilement lisible perdra des points. **Le correcteur n'a pas à déchiffrer des gribouillis ni à choisir lui-même la réponse à une question quand deux réponses sont écrites dans la copie.**

Il est primordial de bien lire l'énoncé du sujet afin de répondre à la question posée sans **digression**, car aucun point n'est attribué dans ce cas. De plus, relire la question que l'on vient de traiter avant de passer à la suivante permet de s'assurer d'avoir répondu à la totalité de la question.

Il est conseillé aux candidats d'aborder et de rédiger les questions dans l'ordre de l'énoncé.

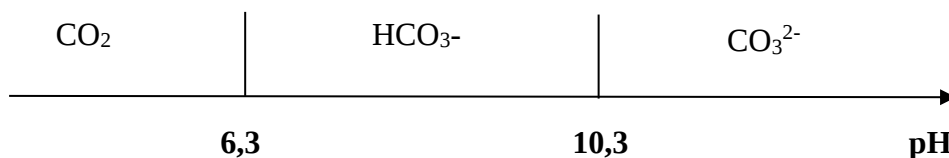
Rappelons que **les réponses rédigées au crayon à papier ne sont pas corrigées, de même que celles non associées au numéro de la question.**

Les définitions, le vocabulaire, les lois classiques doivent être maîtrisés si l'on souhaite réussir les épreuves.

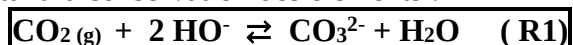
Enfin, le jury rappelle que les règles de l'orthographe et de la grammaire s'appliquent aussi à une copie scientifique.

Exercice 1 (G2E , 2018)

Q1. Sans difficulté



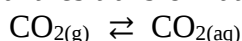
Q2. A pH = 12,2 , le diagramme précédent montre que l'espèce prépondérante et même majoritaire est CO₃²⁻ ; on en déduit en respectant la conservation des éléments :

Remarques

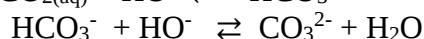
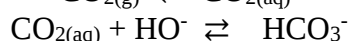
1- Dans les réactifs on doit trouver nécessairement **CO₂ gazeux**

2- cette réaction se déduit de celles modélisant les transformations se produisant effectivement .

Dissolution du CO₂



Réactions acide base avec HO⁻



En faisant la somme de ces trois réactions on retrouve bien celle qui est au dessus .

Cette décomposition permet de trouver facilement l'expression de sa constante d'équilibre : $K^\circ = K \frac{K_{A1}K_{A2}}{K_e^2}$

Q3. ... Toute réponse doit être justifiée

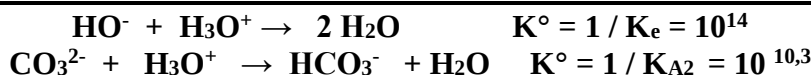
Le virage de la phénolphtaléine correspond au 1^{er} saut de pH sur la courbe pH (V) et à un **pH compris entre 8 et 9 . Ce pH se situe dans le domaine de prédominance de HCO_3^-** .

Par ailleurs , en se basant sur les courbes de distribution des espèces , on constate une diminution de $[\text{CO}_3^{2-}]$ et une augmentation de $[\text{HCO}_3^-]$: lors du titrage les ions CO_3^{2-} sont transformés en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- , on en déduit l'équation d'une réaction de titrage : $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

Cependant l'énoncé fait référence à 2 réactions : cela suggère que les **ions hydroxyde sont en excès** par rapport au dioxyde de carbone qui a barboté : il reste des ions HO^- dans la solution S_0

☞ La présence d'ions HO^- dans la solution S_0 doit être explicitement mentionné , et ceci ne peut se faire qu'en utilisant « 2 réactions »

En conclusion , les équations bilan des 2 réactions qui se sont produites avant le virage de la phénolphtaléine s'écrivent :



Pour les deux réactions $K^\circ > 10^4$, ce qui permet effectivement de les considérer quantitatives .

Q4. Compte tenu des deux réactions précédentes , la relation à l'équivalence s'écrit :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow v_{eq}} = n(\text{HO}^-)_{S_0} + n(\text{CO}_3^{2-})_{S_0}$$

La réaction (R1) étant quantitative : $n(\text{CO}_3^{2-})_{S_0} = n(\text{CO}_{2(g)}) = n_0$ et
 $n(\text{HO}^-)_{S_0} = C_0 V_0 - 2 n(\text{CO}_{2(g)}) = C_0 V_0 - n_0$

Soit $C_A V_{eq} = C_0 V_0 - 2 n_0 + n_0$ ou **$n_0 = C_0 V_0 - C_A V_{eq}$**

Q5. CO_2 est assimilé à un gaz parfait , aussi en considérant la totalité de l'air qui a été pompée et qui contient n_0 moles de CO_2 on observe la relation $P_{\text{CO}_2} V = n_0 RT$ avec $V = \text{Volume total d'air pompé}$.

A. N . $V = 40 * 1,5 = 6 \text{ L}$ $n_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} (50 - 30) = 1,00 \cdot 10^{-3}$ $T = 298 \text{ K}$

$P_{\text{CO}_2} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$

Q6. On considère le système contenu dans la bouteille de champagne fermée , il peut être modélisé selon :



Gaz = CO_2 , $P = 6 \text{ bar}$

Solution aqueuse

$\text{CO}_2(\text{aq})$: **12 gL^{-1}**

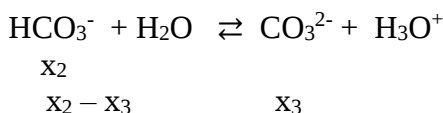
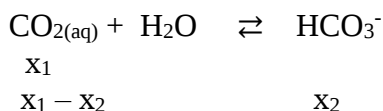
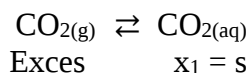
Ce système est caractérisé par la réaction $\text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(aq)}$ et **l'équilibre est atteint** (notion indispensable) , d'où

$Q_r = K^\circ$, soit $\frac{[\text{CO}_{2(aq)}] P^\circ}{C^\circ P_{\text{CO}_2}} = K$ avec $[\text{CO}_{2(aq)}]$ concentration molaire

A.N . $[\text{CO}_{2(aq)}] = 12 / 44 = 0,27 \text{ molL}^{-1}$ et $P = 6 \text{ bar}$

$K^\circ = 0,045$

Q7. La solubilité du CO_2 est la quantité maximale de gaz que l'on peut dissoudre dans un litre de solution. Elle s'identifie à l'avancement volumique de la réaction $\text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(aq)}$. Mais compte tenu des propriétés acides du CO_2 en solution aqueuse, $\text{CO}_{2(aq)}$ évolue, aussi on a



A l'équilibre : $[\text{CO}_{2(aq)}] = x_1 - x_2$ $[\text{HCO}_3^-] = x_2 - x_3$ et $[\text{CO}_3^{2-}] = x_3$
 Soit $s = x_1 = [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$

☞ Cette expression doit pouvoir être écrite directement, les bilans de matière écrits ci-dessus ne sont pas attendus sur une copie ; on attend le début de la réponse écrit en italique (def + évolution liée aux propriétés acides)

Enfin en utilisant l'expression des constantes d'équilibre et en notant $h = [\text{H}_3\text{O}^+] / C^\circ$

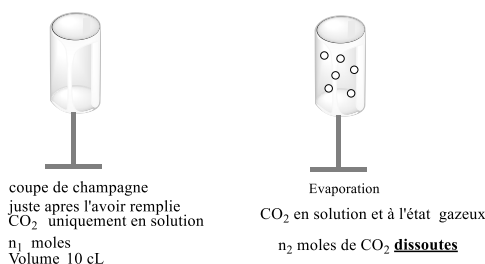
$$s = [\text{CO}_{2(aq)}] \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2(aq)}]} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_{2(aq)}]} \right) = K \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} C^\circ \left(1 + \frac{K_{A1}}{h} + \frac{K_{A1}K_{A2}}{h^2} \right)$$

Q8. Conformément à la relation précédente, la solubilité augmente avec le pH. L'utilisation de la soude permet de dissoudre la totalité du CO_2 .

Q9. Il suffit d'introduire les conditions $\text{pH} = 3$ et $P_{\text{CO}_2} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ bar dans l'expression de la solubilité. On trouve $n(\text{CO}_2 \text{ dissout dans 1 litre}) = s \cdot V = \underline{1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$.

Q10. Ce qui importe pour ce type de question est de bien présenter sa démarche, ce qui suppose de bien poser le problème ou de bien « s'approprier, analyser ». Les approximations utilisées doivent être clairement écrites sur la copie.

Les bulles sont constituées de CO_2 gazeux, aussi le premier objectif à atteindre est de déterminer la quantité de CO_2 qui est passé à l'état gazeux lorsque le champagne est introduit dans la coupe. On peut modéliser les phénomènes qui se produisent par la transformation suivante :



① Evaluation de la quantité de matière de CO_2 gazeux présent sous forme de bulles

La quantité de matière de CO_2 étant passée à l'état gazeux s'exprime selon : $n_1 - n_2$

Avec $n_1 = \frac{1}{10} n_0 = 0,0273 \text{ mol}$ (12 g dans 1 litre soit 1,2 g dans 10 cL)

n_2 lié à la solubilité du CO_2 dans le champagne $n_2 = s \cdot V = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

Dans le deuxième état , on suppose que l'équilibre est atteint (champagne avec CO₂ dans l'air) , sinon on ne peut pas utiliser l'expression de s précédente

On en déduit la quantité de matière étant passée à l'état gazeux $n_{\text{gaz}} = n_1 - n_2$

Enfin la quantité de matière pouvant générer des bulles s'exprime selon $n = 0,20 n_{\text{gaz}}$

② Evaluation du volume de CO₂ gazeux :

$$V_{\text{gaz}} = n \cdot V_m, \quad V_m \text{ étant le volume molaire de CO}_2(\text{g})$$

$$V_{\text{gaz}} = 0,13 \text{ L}$$

③ Evaluation du nombre de bulles

$$\text{En assimilant une bulle à une sphère de diamètre } 0,5 \text{ nm} : V_{\text{bulle}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = 6,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$$

$$\text{On en déduit nombre de bulles} = V_{\text{gaz}} / V_{\text{bulle}}$$

Nombre de bulles dans la coupe de 10 cl : $2,1 \cdot 10^6$

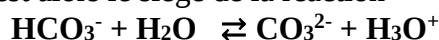
Exercice 2.

Q11. On dit qu'une espèce A est prédominante devant une espèce B en solution si $[A] > [B]$.

L'introduction de cette notion permet de simplifier la modélisation des systèmes chimiques étudiés : seules les espèces prédominantes sont considérées pour déterminer la composition et l'évolution des systèmes.

Q12. Remarque préliminaire : l'espèce prédominante du PROCropTM, désignée par « bicarbonate de sodium » est l'ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻.

La solution aqueuse correspondante est alors le siège de la réaction



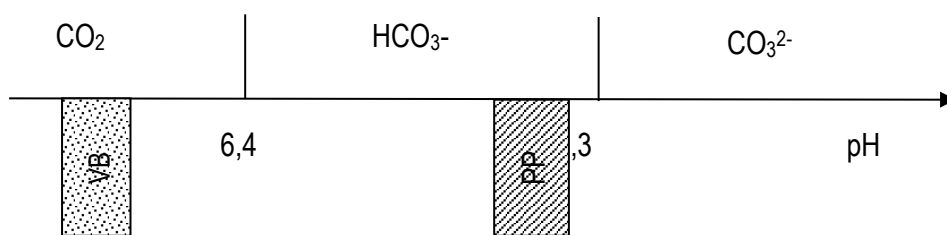
A l'équilibre, la loi d'action des masses est vérifiée pour cette réaction soit $K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]c^\circ}$ soit

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-pK_{a2}+pH} \quad \text{A.N.} \quad \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-1,6}$$

$[\text{CO}_3^{2-}] < [\text{HCO}_3^-] / 10$: CO₃²⁻ est bien négligeable devant HCO₃⁻.

Ici HCO₃⁻ est non seulement prédominante mais aussi majoritaire.

Q13. Tout d'abord il est intéressant de positionner les zones de virage des indicateurs colorés par rapport aux domaines de prédominance des différentes espèces acide-base.



On en déduit que

-lorsque le virage de la phénolphthaléine (PP) se produit, on se trouve dans le domaine de prédominance de HCO₃⁻. En d'autres termes lorsque que le virage de la phénolphthaléine se produit, l'espèce dosée a été transformée en HCO₃⁻.

-lorsque le virage du vert de bromocrésol (VB) se produit, on se trouve dans le domaine de prédominance de CO₂. En d'autres termes lorsque que le virage du vert de bromocrésol se produit, l'espèce dosée a été transformée en CO₂.

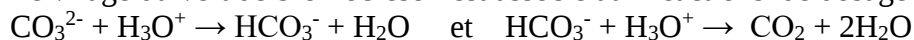
▪Commentaire de la deuxième ligne du tableau, dosage d'une solution de carbonate

Le virage de la phénolphthaléine est associé à la réaction de dosage $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

V_{PP} vérifie la relation à l'équivalence $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow V_e} = n(\text{CO}_3^{2-})$ soit $C_a V_{PP} = n(\text{CO}_3^{2-})$

Rappel : pour écrire une relation à l'équivalence, il est impératif d'avoir écrit les équations bilan des réactions de titrage associées à cette équivalence.

Le virage du vert de bromocrésol est associé aux réactions de dosage



V_{vb} vérifie la relation à l'équivalence

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow V_{PP}} = n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{HCO}_3^-) = 2n(\text{CO}_3^{2-}) \quad \text{soit} \quad C_a V_{vb} = 2n(\text{CO}_3^{2-})$$

Ainsi on retrouve bien $C_a V_{vb} = 2n(\text{CO}_3^{2-}) = 2C_a V_{PP}$ ou $V_{vb} = 2V_{PP}$

•Commentaire de la troisième ligne du tableau, dosage d'une solution d'hydrogénocarbonate

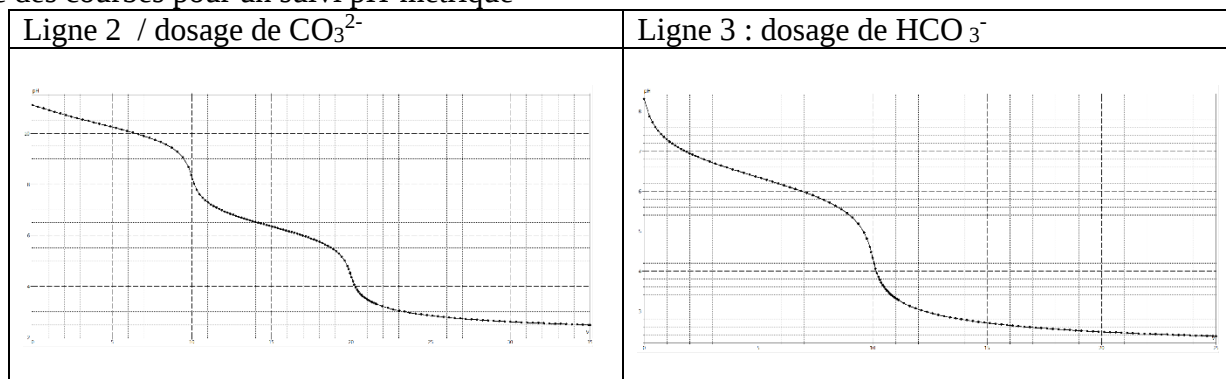
La seule réaction de dosage par un acide est $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Ainsi pas de changement de couleur pour la phénolphtaléine et le virage du vert de bromocrésol vérifie

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow V_{vb}} = n(\text{HCO}_3^-) \quad \text{soit} \quad C_a V_{vb} = n(\text{HCO}_3^-)$$

Par conséquent on a bien $V_{vb} > 0$ et $V_{PP} = 0$

Allure des courbes pour un suivi pH-métrique



Q14. D'après ce qui précède :

$$V_{PP} \text{ vérifie } C_a V_{PP} = n(\text{CO}_3^{2-})_0 \quad \text{soit} \quad C_a V_{PP} = C_1 V_0$$

$$V_{vb} \text{ vérifie } C_a V_{vb} = n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{HCO}_3^-) = C_1 V_0 + (C_1 + C_2) V_0 = 2C_1 V_0 + C_2 V_0$$

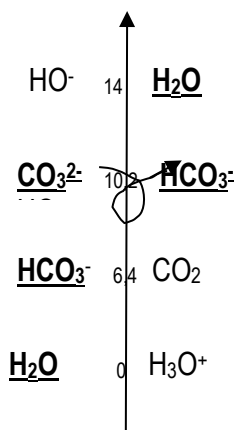
On en déduit

$$C_1 = C_a V_{PP} / V_0 \quad \text{et} \quad C_2 = C_a (V_{vb} - 2V_{PP}) / V_0$$

$$C_1 = 0,0894 \text{ molL}^{-1} \quad \text{et} \quad C_2 = 0,0294 \text{ molL}^{-1}$$

•pH de la solution :

A partir des espèces initialement présentes on détermine la RP :



La RP ne modifiant pas les quantités de matière, les concentrations à l'équilibre s'identifient aux concentrations initiales et alors :

$$pH = pKa_2 + \log \left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \right) = pKa_2 + \log \left(\frac{C_1}{C_2} \right) \quad \boxed{pH = 10,8}$$

Q15. Pour une concentration $C = 0,1 \text{ molL}^{-1}$, la quantité d'acide nécessaire pour préparer $V_a = 250 \text{ mL}$ s'exprime selon $n = CV_a$

Par ailleurs, un volume V de la solution commerciale contient une quantité de matière

$$n = 0,37 V \cdot d \cdot \mu_{eau} / M_{HCl}$$

Ainsi le volume de la solution commerciale à prélever vérifie

$$\frac{0,37 \cdot d \cdot \mu_{eau} V}{M_{HCl}} = CV_a \quad \text{ou} \quad \text{si } V \text{ est exprimé en mL} \quad \frac{0,37 \cdot 1,19 \cdot 1}{36,5} V = 0,1 \cdot 250$$

$$\boxed{V = 2,07 \text{ mL} \approx 2,1 \text{ mL}}$$

A l'aide d'une **pipette graduée**, on prélève 2,1 mL de solution commerciale et on l'introduit dans une **fiolle jaugée de 250mL** contenant un fond d'eau. On complète avec de l'eau distillée environ jusqu'aux 3/4 de la fiolle.

On agite afin d'homogénéiser la solution et on ajuste le niveau du liquide au trait de jauge.

Q16. la concentration exacte de la solution d'acide chlorhydrique se déduit de la relation à l'équivalence associée au dosage : $n(HCO_3^-)_0 = C V_e$ avec $n(HCO_3^-) = m / M$

$$\text{Soit } C = \frac{m}{M} \cdot \frac{1}{V_e} : \text{ le mesurande } C \text{ est donc fonction des mesurandes } m \text{ et } V_e.$$

Le calcul de l'incertitude sur C se ramène alors à un calcul d'incertitude composée. En considérant que sur M il n'y a pas de source d'erreur et en se limitant aux sources d'erreur suggérées par l'énoncé, on obtient :

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m} \right)^2 + \left(\frac{u(V_e)}{V_e} \right)^2} \quad \text{soit} \quad \frac{u(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{0,3}{140,0} \right)^2 + \left(\frac{0,05}{15,20} \right)^2}$$

$$\text{A. N. } C = (0,140 / 84,0) \cdot (1 / 15,2) = 1,096 \cdot 10^{-4} \text{ mol mL}^{-1} \quad \text{ou} \quad C = 1,096 \cdot 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$$

$$u(C) / C = 3,92 \cdot 10^{-3} \approx 4 \cdot 10^{-3} \quad u(C) \approx 4,3 \cdot 10^{-4}$$

$$\boxed{C = (0,110 \pm 4 \cdot 10^{-3}) \text{ molL}^{-1}}$$

Exercice 3 : (extrait X, PC, 2002)

Q17- Compte-tenu des propriétés acides de H_4SiO_4 , la solubilité de la silice amorphe peut s'exprimer selon :

$$s = [H_4SiO_4] + [H_3SiO_4^-] + [H_2SiO_4^{2-}]$$

D'autre part, en utilisant la loi d'action des masses, on obtient

$$[H_4SiO_4] / C^\circ = K_1$$

Enfin en considérant les domaines de prédominance des espèces en fonction du pH, on a

$$\boxed{pH < 9,5} \quad s \approx [H_4SiO_4] = K_2 C^\circ \quad \text{soit } s = 10^{-2,7} \text{ molL}^{-1}$$

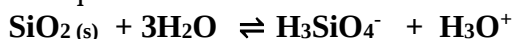
La réaction de dissolution admet pour équation-bilan :



$$9,5 < pH < 12,6 \quad s \approx [H_3SiO_4^-] = K_3 [H_4SiO_4] / h = K_3 K_2 / h$$

$$\text{soit } \log s = \log K_3 + \log K_2 + pH : \text{ pente} = 1$$

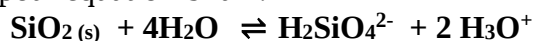
La réaction de dissolution admet pour équation-bilan :



$$\text{pH} > 12,6 \quad s \approx [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = K_4 [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] / h = K_4 K_3 K_2 / h^2$$

$$\text{soit } \log s = \log K_2 + \log K_3 + \log K_4 + 2\text{pH} : \text{pente} = 2$$

La réaction de dissolution admet pour équation-bilan :

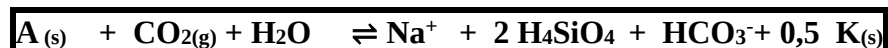
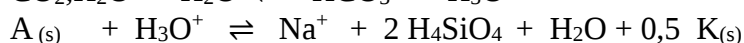
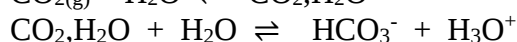
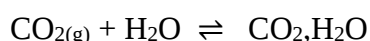


Q17b- D'après les résultats précédant, la solubilité minimale est donnée par la constante d'équilibre de la réaction de dissolution « primitive ». On en déduit que la solubilité minimale du quartz est de $10^{-3,7} \text{ molL}^{-1}$. Cette solubilité minimale est donc inférieure à celle de la silice amorphe.

Q18a- Pour $7 < \text{pH} < 8$, le dioxyde de carbone se trouve essentiellement sous la forme d'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- .

En se reportant sur le diagramme de solubilité, on constate que la silice est essentiellement sous la forme H_4SiO_4

Q18b- En considérant les espèces majoritaires, on obtient :



La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime alors selon : $K = K_6 K_5 K_7$. On en déduit

$$\boxed{\log K = -9,7}$$

Q18c- On applique la loi d'action des masses à la réaction précédente :

$$K = \frac{[\text{Na}^+][\text{HCO}_3^-][\text{H}_4\text{SiO}_4]^2}{(\text{C}^\circ)^4 P_{\text{O}_2} / P^\circ}$$

D'autre part, d'après la stoechiométrie de la réaction, on a :

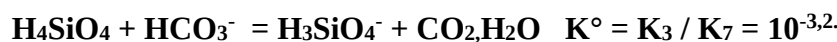
$$2[\text{Na}^+] = [\text{H}_4\text{SiO}_4] \text{ et } [\text{Na}^+] = [\text{HCO}_3^-] \text{ d'où}$$

$$([\text{Na}^+]/\text{C}^\circ)^4 = P_{\text{O}_2} K / 4P^\circ \text{ ou } 4 \log ([\text{Na}^+]/\text{C}^\circ) = \log (P_{\text{O}_2} / P^\circ) + \log K - \log 4$$

$$\text{Numériquement : } \log [\text{Na}^+] = -3,45$$

$$[\text{Na}^+] = 10^{-3,45} \text{ molL}^{-1} \quad [\text{H}_4\text{SiO}_4] = 2 \cdot 10^{-3,45} \text{ molL}^{-1} \quad [\text{HCO}_3^-] = 10^{-3,45} \text{ molL}^{-1}$$

D'un point de vue acido-basique, on trouve les espèces H_4SiO_4 et HCO_3^- . la RP correspondante admet pour équation-bilan :



Cette réaction n'est pas quantitative, si on fait l'hypothèse supplémentaire qu'elle est peu avancée, on obtient :

$$K_3 K_7 = h^2 [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_4\text{SiO}_4] = h^2 / 2$$

$$\boxed{\text{pH} = 0,5 (\text{p}K_3 + \text{p}K_7 - \log 2)}$$

$$\text{Numériquement } \text{pH} = 7,75$$

La solubilité s vérifie : $s = [\text{Na}^+] = [\text{H}_4\text{SiO}_4] / 2 = [\text{HCO}_3^-]$ soit

$$K = \frac{4s^4}{(\text{C}^\circ)^4 P_{\text{O}_2} / P^\circ}$$

Pour une température donnée, la valeur de K est déterminée. Par conséquent, si P_{O_2} augmente, il faut que s augmente.