

Première partie : solutions aqueuses

I1.Solubilité du diiode (Centrale PC , 2021)

Rappels : la solubilité de I_2 dans une solution aqueuse de KI est la quantité maximale de I_2 que l'on peut dissoudre dans un litre de cette solution .

Ainsi , pour calculer une solubilité , on se place dans une solution saturée de façon à pouvoir exprimer la solubilité en fonction des concentrations des espèces présentes dans cette solution . Un calcul de solubilité revient alors à déterminer les concentrations des espèces dans une solution : les principes généraux de la méthode classique s'appliquent ...

Ainsi on doit s'interroger sur l'évolution des espèces en solution aqueuse et déterminer les réactions permettant de la modéliser .

Résolution :

On considère une solution saturée de $I_{2(s)}$ dans une solution d'iodure de potassium .

Ce système chimique est caractérisé par 2 réactions

1) réaction de dissolution du I_2 solide d'équation : $I_{2(s)} \rightleftharpoons I_{2(aq)}$

2) réaction entre $I_{2(aq)}$ et les ions iodure : $I_{2(aq)} + I^-_{(aq)} \rightleftharpoons I_3^-_{(aq)}$

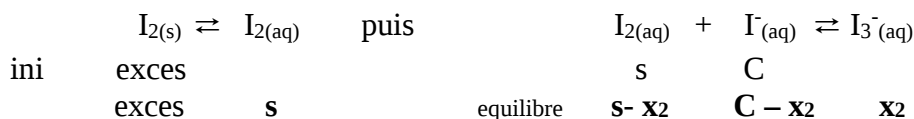
En introduisant les avancements volumiques x_1 et x_2 des 2 réactions , on peut dresser à l'équilibre le bilan de matière suivant :

$$[I_{2(aq)}] = x_1 - x_2 \quad [I^-] = C - x_2 \quad \text{et} \quad [I_3^-] = x_2$$

Par ailleurs , la solubilité de I_2 dans cette solution (s'identifiant à la quantité de I_2 solide « passée » en solution et donc ayant « disparu ») peut s'exprimer selon $s = x_1$

Soit encore $s = [I_2] + [I_3^-]$

Le bilan de matière à l'équilibre peut s'écrire :



D'autre part , à l'équilibre $K_1^\circ = [I_2] / C^\circ = (x_1 - x_2) / C^\circ$

et par abus d'écriture $K_1^\circ = [I_2] = (x_1 - x_2)$

ou $K_1^\circ = [I_2] = (s - x_2)$

$$K_2^\circ = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = \frac{x_2}{(x_1 - x_2)(C - x_2)} \quad \text{ou} \quad K_2^\circ = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = \frac{x_2}{(s - x_2)(C - x_2)}$$

On obtient un système de deux équations indépendantes à 2 inconnues ...mais pour le résoudre il faut connaître la valeurs de K_1°

.....et la seule autre information disponible est la solubilité dans l'eau

Dans ce cas , on n'a qu'une réaction à considérer $I_{2(s)} = I_{2(aq)}$, ce qui conduit à

$$s_{\text{eau}} = x_{1\text{eau}} = [I_2]_{\text{eau}} \quad \text{et} \quad K_1^\circ = [I_2]_{\text{eau}} \quad \text{soit} \quad \text{simplement} \quad K_1^\circ = s_{\text{eau}}$$

$$\text{D'où le système à considérer :} \quad \begin{aligned} 1,36 \cdot 10^{-3} &= s - x_2 \\ 4,4 \cdot 10^2 &= \frac{x_2}{(s - x_2)(C - x_2)} \end{aligned}$$

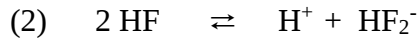
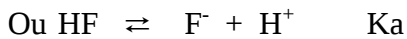
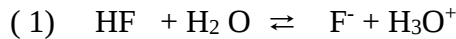
$$\text{On en déduit} \quad 4,4 \cdot 10^2 = \frac{x_2}{1,36 \cdot 10^{-3}(C - x_2)}$$

d'où $x_2 = 0,192 \text{ molL}^{-1}$ et

$$s = 0,19(4) \text{ molL}^{-1}$$

I2. Equilibre en solution aqueuse (Centrale PC 2021)

Q2. Compte tenu des indications de l'énoncé, les réactions susceptibles de se produire dans une solution d'acide fluorhydrique sont :



Les espèces contenant du fluor peuvent être classées en deux groupes :

-celles ne contenant qu'un atome de fluor : HF et F⁻

-celle contenant 2 atomes de fluor : HF₂⁻

La concentration totale en fluor, s'exprime alors selon $C = [\text{HF}] + [\text{F}^-] + 2 [\text{HF}_2^-]$

Qualitativement, lorsque la quantité totale en fluor (C) augmente, on peut prévoir que la quantité de HF₂⁻ augmente : le domaine 3 est associé à l'espèce HF₂⁻.

Par ailleurs, les domaines 1 et 2 se différencient par la valeur du pH et donc le caractère acide-base des espèces : à pH élevé on trouve majoritairement l'espèce basique.

Conclusion **1 : HF 2 : F⁻ 3 : HF₂⁻**

D'autre part le pK_a s'identifie au pH tel que [HF] = [F⁻], c'est-à-dire au pH de la frontière entre les domaines 1 et 2.

Ainsi **pK_a = 3,2**

Q3. On considère la réaction $2 \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HF}_2^-$.

Sa constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ = \frac{[\text{HF}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HF}]^2}$

On s'intéresse alors à la frontière entre les espèces HF et HF₂⁻, c'est-à-dire la frontière entre les domaines 1 et 3.

Sur cette frontière, d'après les conventions imposées, on a $2 [\text{HF}_2^-] = [\text{HF}]$

D'où $C = 4 [\text{HF}_2^-] + [\text{F}^-] = 2 [\text{HF}] + [\text{F}^-]$ et $K^\circ = \frac{[\text{HF}][\text{H}^+]}{2[\text{HF}]^2} = \frac{[\text{H}^+]}{2[\text{HF}]}$

Or dans le domaine 1 $[\text{F}^-] \ll [\text{HF}]$: $C \approx 2 [\text{HF}]$

On en déduit $\log K^\circ = \log ([\text{H}^+]) - \log (2[\text{HF}]) = \log ([\text{H}^+]) - \log C$

L'équation de la frontière s'écrit : $\log C = -\text{pH} - \log K^\circ$

$-\log K^\circ$ s'identifie à l'ordonnée à l'origine de la droite frontière entre les domaines 1 et 3

Log K[°] = - 2,5 et K[°] = 10^{-2,5} = 3,2 . 10⁻³

Q4. En adoptant une démarche analogue à celle de la question précédente, on obtient

Convention à la frontière : $2 [\text{HF}_2^-] = [\text{F}^-]$

$C = [\text{HF}] + 4 [\text{HF}_2^-] = [\text{HF}] + 2 [\text{F}^-]$

Or $K^\circ = \frac{[\text{HF}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HF}]^2}$ et $K_a^\circ = \frac{[\text{F}^-][\text{H}^+]}{[\text{HF}]}$ d'où $[\text{HF}_2^-] = \frac{K^\circ [\text{HF}]^2}{[\text{H}^+]} = \frac{K^\circ}{[\text{H}^+]} \left(\frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{K_a^\circ} \right)^2 = \frac{K^\circ}{K_a^{\circ 2}} ([\text{H}^+][\text{F}^-]^2)$

Soit $\frac{[\text{F}^-]}{2} = \frac{K^\circ}{K_a^{\circ 2}} ([\text{H}^+][\text{F}^-]^2)$ ou $2[\text{F}^-] = \frac{K_a^{\circ 2}}{K^\circ [\text{H}^+]}$

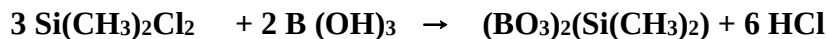
Enfin dans le domaine 2 $[\text{HF}] \ll [\text{F}^-]$: $C \approx 2 [\text{F}^-]$

Equation de la droite frontière entre les domaines 2 et 3

log C = -2pK_a - log K[°] + pH = - 3,9 + pH

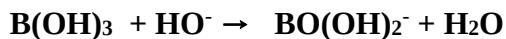
I3. Formule d'un polyborosiloxane (Concours général des lycées , 2018)

Q5 . La conservation des éléments chimique conduit à



Q6 . Si la réaction est totale , $z = 0$, si la réaction n'a pas eu lieu , le matériau final est un mélange des réactifs et $z = 6$

Q7. Le titrage envisagé est basé sur la réaction support acide base d'équation-bilan :

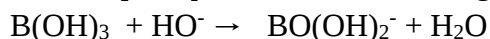


Q8. D'après la stoechiométrie de la réaction précédente , la relation à l'équivalence s'écrit

$$n(\text{OH})_0 \rightarrow v_e = n(\text{B}(\text{OH})_3)_0 \text{ soit } C v_e = C_0 V_0$$

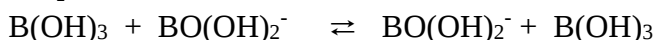
A. N. $V_e = 10,0 \text{ mL}$, c'est bien la valeur correspondant à un maximum de la dérivée

Q8. Apres avoir versé un volume V d'agent titrant , la réaction de dosage se produit , comme elle est quantitative son avancement est lié au réactif limitant .Pour $V < V_e$, le réactif limitant est l'agent titrant D'où le bilan apres que la réaction de dosage se soit produite :



$$\begin{array}{ccc} C_0 V_0 & & C V \\ C_0 V_0 - C V & - & C V \end{array}$$

On est alors en présence d'un mélange d'acide et de base conjugués $\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{BO}(\text{OH})_2^-$: pour ce nouveau système , la RP admet pour bilan :



Cette réaction ne modifie pas les quantités ;

$$\text{par conséquent } pH = pKa + \log \left(\frac{[\text{BO}(\text{OH})_2^-]}{[\text{B}(\text{OH})_3]} \right) = pKa + \log \left(\frac{C V}{C_0 V_0 - C V} \right) = pKa + \log \left(\frac{V}{V_e - V} \right)$$

$$\text{Soit } \boxed{pH = pKa + \log \left(\frac{V}{V_e - V} \right)}$$

Pour $V = V_e / 2$: $pH = pKa$

On lit sur la courbe pour $V = 5 \text{ mL}$, $pH \approx 9$, ce qui est bien compatible avec $pKa = 9,2$

Q9. On observe que la valeur du volume équivalent n'est pas modifiée .

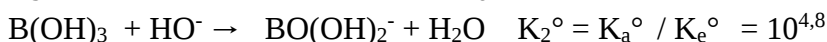
La principale différence entre les 2 courbes est l'amplitude du saut de pH à l'équivalence : en présence de mannitol elle est plus grande , ce qui permet de déterminer le volume équivalent avec plus de précision.

Q10. Le rouge de méthyle est le seul indicateur pour lequel le pH à la 1^{ère} équivalence se situe dans sa zone de virage .

Le virage du bleu de bromothymol et de la phénolphthaléine se produiraient en des points non caractéristiques du dosage , en dehors des équivalences .

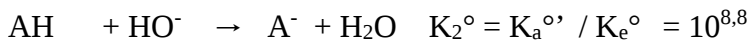
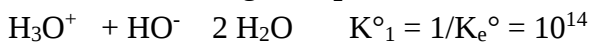
Q11. La solution S issue de l'hydrolyse du matériau est un mélange de 2 acides : l'acide borique et l'acide chlorhydrique .

•Lors de son dosage , **en l'absence de mannitol**, il se produit successivement les deux réactions



En présence de rouge de méthyle , on ne détecte que la première équivalence relative à H_3O^+ ; on en déduit $n(\text{H}_3\text{O}^+)_S = n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow V_e}$ soit $n(\text{H}_3\text{O}^+)_S = C V_1 = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

• Lors de son dosage , **en présence de mannitol**, on retrouve 2 réactions successives



Acide apparent

L'utilisation de phénolphthaléine permet de détecter l'équivalence relative à AH ; on en déduit

$$n(\text{H}_3\text{BO}_3)_S = n(\text{AH}) = n(\text{HO}^-)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} \quad \text{soit} \quad n(\text{H}_3\text{BO}_3)_S = C(V_2 - V_1) = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

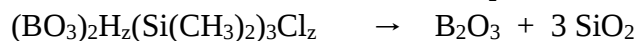
Q12. En se référant à la stoechiométrie de la réaction d'hydrolyse fournie (6) , on obtient :

$$n(\text{H}^+) = \frac{z}{2} n(\text{H}_3\text{BO}_3)$$

D'où

$$z = \frac{2V_1}{V_2 - V_1} = 0,48$$

Q13. En se limitant aux espèces solides , la transformation décrite peut être modélisée selon



en quantité de matière exprimée en mole :

état initial	n		
état final	-	n	3n

On désigne par M la masse molaire du matériau étudié de formule brute $\text{B}_2\text{O}_6\text{Si}_3\text{C}_6\text{H}_{18+z}\text{Cl}_z$, on a

-d'une part : $M = 291,95 + 36,45 z$

-d'autre part $n = m_0 / M$ et $m = n (M(\text{B}_2\text{O}_3) + 3 M(\text{SiO}_2))$

Or $M(\text{B}_2\text{O}_3) = 69,62 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{SiO}_2) = 60,09 \text{ g mol}^{-1}$,

$$M(\text{B}_2\text{O}_3) + 3 M(\text{SiO}_2) = 249,89 \text{ g mol}^{-1}$$

z vérifie l'équation $249,89 m_0 = m (291,95 + 36,45 z)$ soit $z = 0,48$

Les deux expériences sont compatibles .

I4. (Mines –Ponts , PC , 2000)

Q14. On s'intéresse à la possibilité ou pas de précipitation des hydroxydes de cuivre et d'aluminium dans la solution B .

Cours : La condition de précipitation s'exprime généralement sous la forme $Q_r > K_s$ où Q_r est le quotient réactionnel de la réaction de solubilisation .

Pour la solution B , on a :

Composé solide	Réaction de solubilisation	Q_r	K_s
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{HO}^-$	$[\text{Cu}^{2+}][\text{HO}]^2$ $0,1 \cdot (10^{-11})^2 = 10^{-23}$	10^{-19}
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{HO}^-$	$[\text{Al}^{3+}][\text{HO}]^3$ $0,1 \cdot (10^{-11})^3 = 10^{-34}$	10^{-33}

Conclusion : dans les deux cas $Q_r < K_s$, aucun des deux solides ne peut se former : la solution B est stable .

D'autre part , dans cette solution , $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$: on a bien $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Al}^{3+}] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

La suite des questions consiste en une analyse de **l'évolution** du système obtenu par ajout de la solution B dans la solution d'hydroxyde de potassium, ce qui suppose de déterminer les espèces prédominantes dans le système en fonction du volume versé et les réactions possibles entre ces espèces. Pour cela, il était judicieux de bien exploiter les courbes fournies et en particulier des courbes 2 et 3.

Avant tout, on peut préciser ce que représentent les concentrations totales en cuivre et aluminium dissout : $C_{Cu} = [Cu^{2+}]$ et $C_{Al} = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-]$

Dans la suite on note V le volume de solution B ajoutée, exprimé en mL. Ce volume ne dépassant pas 5 mL, on pourra éventuellement négliger la dilution et considérer donc que le volume total de la solution étudiée est de 100 mL.

Avant mélange, on peut dresser le bilan de matière (en moles) suivant pour les espèces prédominantes dans les solutions A et B

Solution A	Volume V de solution B, V exprimé en mL	
HO ⁻ n = 0,01 * 0,1 = 10 ⁻³ mole	Cu ²⁺ n = 0,1 * V . 10 ⁻³ n = V . 10 ⁻⁴ mole	Al ³⁺ n = 0,1 * V . 10 ⁻³ n = V . 10 ⁻⁴ mole

En se référant aux données, les seules réactions que l'on peut envisager lors du mélange sont les réactions de formation des hydroxydes ou la réaction de formation de l'ion complexe Al(OH)₄⁻. On notera aussi que ces réactions – si elles sont possibles – sont quantitatives.

Q15. Zone 1 (0 < V < 1,6 mL)

15a. Lors de l'introduction de la solution B, on peut envisager la formation de Al(OH)_{3(s)} par réaction quantitative entre Al³⁺ et HO⁻ : $Al^{3+} + 3 HO^- \rightarrow Al(OH)_3$

...mais alors la concentration totale en aluminium dissout ne pourrait pas augmenter.

Ainsi, l'allure de la courbe 2 dans cette zone permet de conclure que c'est l'ion complexe Al(OH)₄⁻ qui se forme et qui est l'espèce prédominante.

La formation de cet ion peut être interprétée par la dissolution du précipité en milieu fortement basique (ceci est confirmé par le fait qu'au début les ions HO⁻ sont en excès par rapport aux ions Al³⁺), c'est cette réaction qui est demandée :



Sa constante d'équilibre vérifie : $K_s^b = \frac{K_s^b = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[HO^-]}}{[HO^-]}$; $K_s^b = K_s^A \beta_4$ et $\log K_s^b = 1$

Globalement, lors de l'introduction de la solution B, on observe



15b. La courbe 3 indique qu'il n'y a pas de cuivre dissout : les ions Cu²⁺ introduits ne peuvent se retrouver que sous forme de précipité Cu(OH)₂, obtenu par réaction entre Cu²⁺ et HO⁻.



Lors de l'introduction de la 1^{ère} goutte d'effluent, juste après le mélange, on a n(Cu²⁺) = 0,05.10⁻⁴ mole soit [Cu²⁺] = 5,0. 10⁻⁵ et alors $Q_{r \text{ initial}} = 5,0.10^{-5} * (10^{-2})^2 = 5,0.10^{-9}$
 $Q_{r \text{ initial}} > K_s^C$: la condition de précipitation est satisfaite.

Remarque : Après avoir versé un volume V de la solution B, la quantité d'ion hydroxyde restant dans le bécher s'exprime selon :

$$n(HO^-) = n_{ini} - 2*n(Cu) - 4*n(Al) = n_{ini} - 6*0,1*V.10^{-3} \quad \text{soit } n(HO^-) = (1 - 0,6*V).10^{-3} \quad \text{et } [HO^-] = (1 - 0,6*V) / (100 + V) \quad \text{soit } [HO^-] \approx (1 - 0,6*V) / 100$$

Dans ces conditions le volume de la solution B à verser pour que tous les ions hydroxyde soient consommés s'exprime selon $V_1 = 1 / 0,6 = 1,67$ mL.

On retrouve la valeur du volume indiquant la fin de la zone I.

A la fin de la zone I, le système est constitué de Al(OH)₄⁻ et de Cu(OH)_{2(s)}

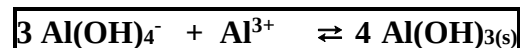
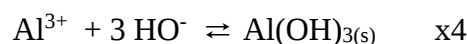
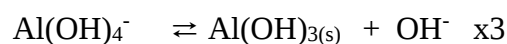
Q16. Zone 2 ($1,6 < V < 2$ mL)**16a.** La diminution de la concentration totale en aluminium dissout suppose- la consommation de l'ion complexe Al(OH)_4^- présent et formé au cours de l'étape I pour donner un composé non soluble

...mais aussi

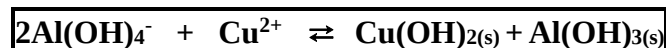
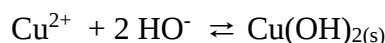
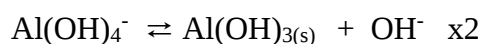
- la consommation des ions Al^{3+} que l'on continue à introduire .Ainsi pour l'aluminium , on doit observer la formation du précipité Al(OH)_3 **16b.** En plus des observations précédentes , la courbe 3 indique que les ions Cu^{2+} introduits continuent à précipiter .

Les ions HO^- nécessaires à la précipitation des 2 hydroxydes ne peuvent provenir que des espèces prédominantes présentes à la fin de la zone 1 , plus précisément de Al(OH)_4^- (s'ils provenaient de $\text{Cu(OH)}_{2(s)}$ présent , il y aurait aussi libération de Cu^{2+} et alors on devrait observer une fonction croissante sur la courbe 3)

D'où les réactions prépondérantes (à partir des espèces effectivement présentes)



$$K^\circ = \frac{1}{K_s^{b3} K_s^{A4}} = 10^{129}$$



$$K^\circ = \frac{1}{K_s^{b2} K_s^{Cu}} = 10^{17}$$

☞ Toutes les espèces contiennent bien un élément métallique .

16c. Dans la zone 2 , il y a coexistence du précipité Al(OH)_3 et de l'ion complexe Al(OH)_4^- , on peut donc écrire : $K_s^b = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-]}{[\text{HO}^-]}$ et si on se place au tout début de la zone 2 , on peut écrire $[\text{Al(OH)}_4^-] \approx [\text{Al(OH)}_4^-]_{\text{fin de la zone I}}$.Or $n(\text{Al(OH)}_4^- \text{ formé à la fin de la zone 1}) = n(\text{Al}^{3+} \text{ introduit}) = 0,1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}$, soit

$$[\text{Al(OH)}_4^-] \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1} .$$

On en déduit $[\text{HO}^-] = 1,6 \cdot 10^{-3} / 10$, $\log [\text{HO}^-] = -3,8$ et $\boxed{\text{pH} = 14 - 3,8 = 10,2}$ **16d.** L'espèce aluminique en solution reste l'ion complexe Al(OH)_4^- .

Avant la fin de la zone 2 , le système est hétérogène .

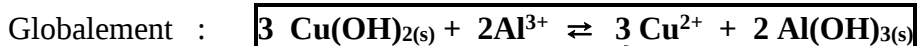
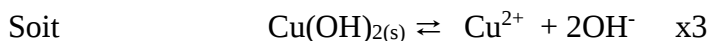
Il est constitué des deux hydroxydes solides et d'une solution contenant principalement Al(OH)_4^- .

Q17. Zone III ($2,0 < V < 3,3$ mL)

En premier lieu , on peut penser que l'augmentation de la concentration en cuivre dissout est due à l'ajout des ions Cu^{2+} de la solution B . Mais alors on ne devrait pas avoir de rupture de pente ultérieure (zone III-zone IV) dans la courbe 3 . L'énoncé précisait « augmente FORTEMENT » .

Pour interpréter ceci il faut envisager la dissolution de l'hydroxyde cuivrique qui a été formé en zone I et zone II .

Par ailleurs dans la zone 3 , la concentration totale en aluminium dissout est pratiquement nulle : les ions Al^{3+} introduits doivent être consommés et transformés en solide.



$$K^o = \frac{K_S^{\text{Cu}^3}}{K_S^{\text{Al}^2}} = 10^9$$

Le coefficient 3 explique la forte croissance de la concentration en cuivre

17b. Dans cette zone , le précipité Cu(OH)_2 est encore présent , on peut donc écrire $[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_S^C$ soit

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{K_S^C}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$$

Or dans cette zone $1,00 \cdot 10^{-4} < [\text{Cu}^{2+}] < 3,2 \cdot 10^{-3}$, soit $5,7 < \text{pH} < 6,5$

Pour $2,00 \cdot 10^{-4} < [\text{Cu}^{2+}] < 3,2 \cdot 10^{-3}$, soit $6,3 < \text{pH} < 6,5$

D'où la faible variation de pH

17c. La fin de la zone III est caractérisée par la solubilisation de la totalité de l'hydroxyde cuivrique formé jusqu'à la fin de la zone II selon la réaction précédente ; soit

$$n(\text{Al}^{3+})_{\text{II} \rightarrow \text{III}} = 2/3 \ n(\text{Cu(OH)}_2)_{\text{II}} \text{ et } n(\text{Cu(OH)}_2)_{\text{II}} = n(\text{Cu}^{2+})_{0 \rightarrow \text{II}}$$

$$0,1 (V_{\text{III}} - V_{\text{II}}) = 2/3 (0,1 \cdot V_{\text{II}}) ; V_{\text{II}} = 2,0 \text{ mL} \quad \text{d'où} \quad 0,1 (V_{\text{III}} - V_{\text{II}}) = 0,1 (4/3)$$

Conclusion : $\boxed{V_{\text{III}} = V_{\text{II}} + 4/3 = 3,33 \text{ mL}}$

Q18. Dans cette zone , les ions métalliques ajoutés Al^{3+} et Cu^{2+} s'accumulent dans le milieu .

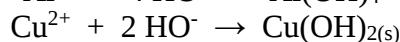
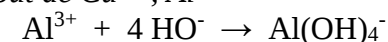
Q19. A partir des résultats précédents on peut établir le schéma suivant montrant le contenu du système dans les différentes zones

$V = 0 \text{ mL}$

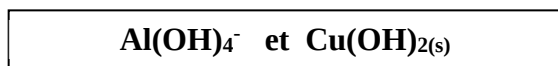


Zone I

Ajout de Cu^{2+} , Al^{3+}

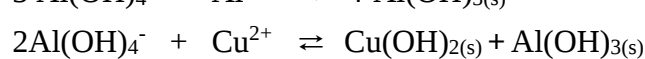
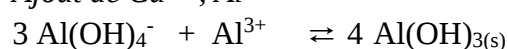


$V = 1,6 \text{ mL}$

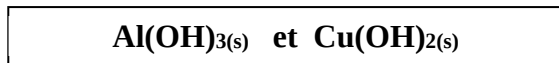


Zone II

Ajout de Cu^{2+} , Al^{3+}

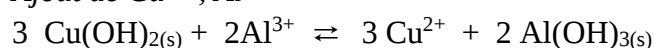


$V = 2,0 \text{ mL}$

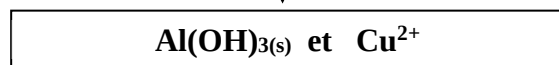


Zone III

Ajout de Cu^{2+} , Al^{3+}

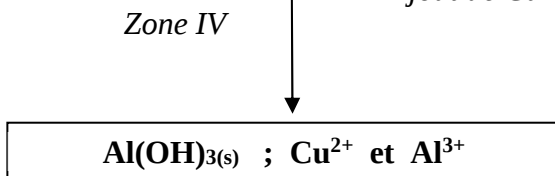


$V = 3,3 \text{ mL}$

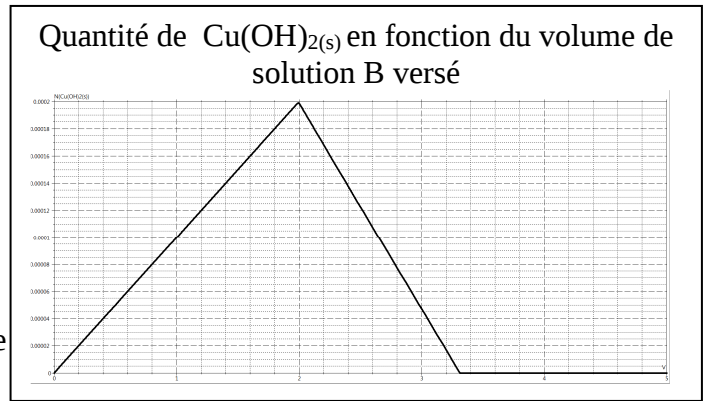
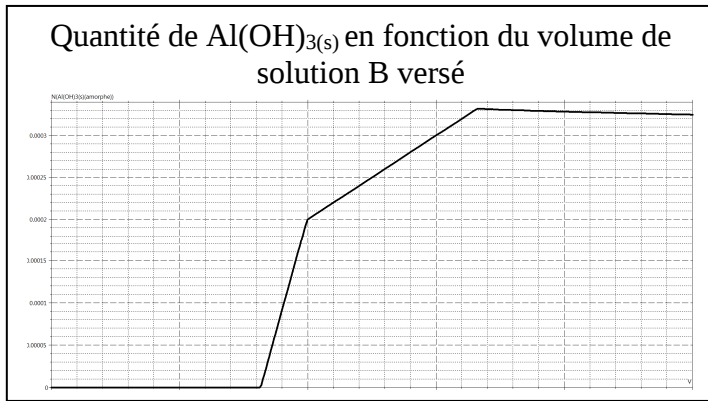


Zone IV

Ajout de Cu^{2+} , Al^{3+}



Les courbes demandées ont alors l'allure suivante



Q21. On cherche à éliminer la totalité du cuivre présent dans l'effluent sous la forme de précipité Cu(OH)_2 : on s'arrête à $V = 2 \text{ mL}$, soit **Volume ajouté / volume initial = 2 / 100**

Deuxième partie : autour des lanthanides

Q22. le numéro de période s'identifie à la valeur maximale du nombre quantique principal que l'on peut trouver dans la configuration électronique : **6 ème période**

Les éléments du bloc f sont désignés par **éléments de transition interne**

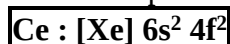
Q23. Configurations électroniques

23a.

Principe d'exclusion de Pauli : dans un atome deux électrons ne peuvent pas être caractérisés par les 4 mêmes nombres quantiques

Règle de Kleschkowski : La configuration de plus basse énergie est obtenue en remplissant les sous couches selon les valeurs de $(n+l)$ croissantes et selon n croissant en cas d'égalité de $(n+l)$ pour différentes sous couches.

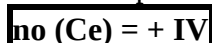
Q23b. La configuration attendue est celle obtenue en respectant la règle de Kleschkowski :



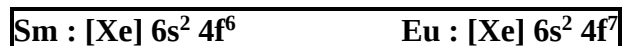
En fait dans son état fondamental , il est indiqué que la configuration s'écrit $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^1$

Il apparait ainsi 2 électrons célibataires : **le cérium est paramagnétique**

Le nombre d'oxydation s'identifie aux nombre d'électrons que l'on peut extraire pour obtenir une espèce stable c'est-à-dire avec des sous couches totalement remplies à l'image des gaz rares .



Q23c. Le samarium et l'euprium ne font pas partie des exceptions , on respecte la règle de Kleschkowski :

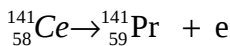


Pour le gadolinium , exception , on a **Gd : $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^7$**

Une sous couche à demi remplie est un facteur de stabilisation , d'où la configuration observée .

Q24. Deux isotopes sont deux nucléides qui ne se différencient que par leur nombre de masse .

Q24b. la désintégration β^- est un exemple de transformation nucléaire ; un neutron est transformé en proton avec libération d'un électron .



Les transformations nucléaires sont des processus d'ordre 1 , d'où $T_{1/2} = \ln 2 / k$

Pour $T_{1/2} = 1 \text{ mois} = 30 * 24 * 3600 = 2592. 10^3 \text{ s}$

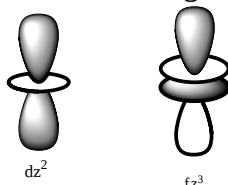
$$k = 2,7.10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

Q25. A partir des graphes donnés , on peut déterminer le rayon d'une orbitale : valeur correspondant au maximum de la fonction P^2 .

Il apparait nettement que **les orbitales de type f** sont celles pour lesquelles le rayon est le plus petit ; autrement dit ce sont les **orbitales les plus contractées** .

Les électrons décrits par ces orbitales sont donc les moins concernés par leur environnement .

Q25b. Pour l'orbitale d_{z^2} , on n'observe pas autant de changement de signe le long de l'axe oz

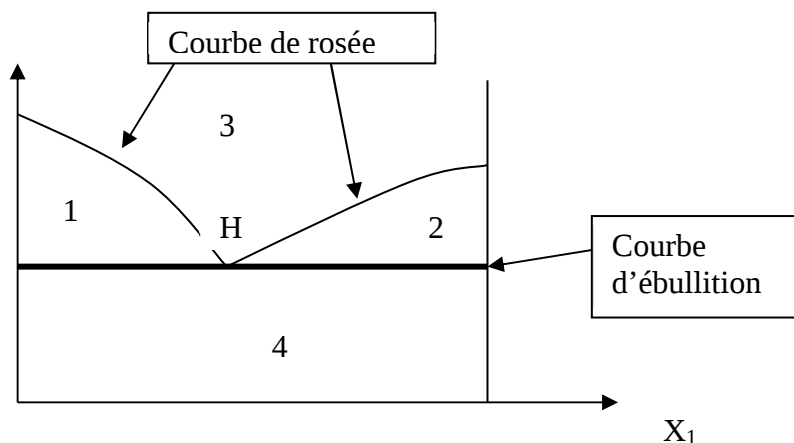


L'orbitale f_{z^3} est principalement développée sur l'axe Oz , elle admet cet axe comme axe de symétrie de révolution d'où son nom .

L'orbitale qui présente Oy comme axe de symétrie de révolution est celle caractérisée par $m = -3$

Troisième partie

Q26. Cf cours : on observe un palier horizontal pour la courbe d'ébullition .



Domaine	
1	B ₂ liquide (B ₁ et B ₂) vapeur
2	B ₁ liquide (B ₁ et B ₂) vapeur
3	(B ₁ et B ₂) vapeur
4	B ₁ liquide B ₂ liquide

Q27. Les solutions saturées (homogènes) sont délimitées par la courbe de démixtion : la branche à gauche (x_1 faible) correspond à la solubilité de l'aniline dans l'eau et la branche à droite correspond à la solubilité de l'eau dans l'aniline .

Pour la branche à gauche , $x_1 < 0,04$: on peut négliger la solubilité de l'aniline dans l'eau .

Pour la branche à droite , $x_1 > 0,60$, soit $x_2 < 0,4$, on peut envisager des solutions saturées d'eau dans l'aniline . Ces solutions homogènes se trouvent dans le domaine 4 .

Q28. La condition $x_1 = 0,5$ est équivalente à $n_1 = n_2$ soit $\frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{M_2}$

Avec $m_2 = 50 \times 1,00 = 50 \text{ g}$: **$m_1 = 258,3 \text{ g}$**

Le point de coordonnées $x_1 = 0,5$ et $t = 25^\circ\text{C}$ se trouve dans le domaine 3 : le système est par conséquent constitué de 2 phases liquides (Eau pratiquement pure et solution saturée d'eau dans l'aniline telle que $x_1 = 0,77$) . Il est **hétérogène** .

Q28c. *Elevation isobare de la température de ce système :*

$t < 98,5^\circ\text{C}$: **2 phases liquides**

solution saturée d'aniline dans l'eau ($0 < x_1 < 0,04$) et

solution saturée d'eau dans l'aniline ($0,60 < x_1 < 0,77$)

$t = 98,5^\circ\text{C}$: **2 phases liquides**

solution saturée d'aniline dans l'eau avec $x_1 = 0,04$ et

solution saturée d'eau dans l'aniline avec $x_1 = 0,60$

$98,5 < t < 160^\circ\text{C}$ 1 phase liquide homogène avec $0,60 < x_1 < 0,95$

$t > 160^\circ\text{C}$: seulement 1 phase vapeur de fraction molaire $x_1 = 0,5$

Q29.

Le point représentatif de la solution S_1 est le point C_0 .

La température d'ébullition se lit sur la courbe d'ébullition : 100°C

La valeur de la solubilité se déduit de l'abscisse du point C_0 : $x_1 = 0,77$, soit $\frac{x_1}{x_2} = \frac{0,77}{0,23} = \frac{n_1}{n_2}$

On en déduit $n_2 = 0,299 n_1$, pour 100 g d'aniline , $n_1 = 1,075$ et donc $n_2 = 0,321 \text{ mol}$

Conclusion **$s_1 = 5,8 \text{ g d'eau pour } 100 \text{ g d'aniline}$**

Pour éliminer l'eau , on peut proposer -comme en chimie organique- une étape de **séchage** à l'aide de sels anhydres comme MgSO_4 ou CaCl_2

Q30 . A l'intersection de l'horizontale passant par le point M et

- de la courbe de rosée , on trouve un point V d'abscisse 0,15

- de la courbe de démixtion , on trouve un point L d'abscisse 0,9.

Soient n^V le nombre total de moles en phase vapeur et n^L le nombre total de moles présentes dans la solution de type S_1 .

l'application du théorème des moments conduit à

$$\frac{n^V}{n^L} = \frac{ML}{MV} \quad \text{ou} \quad \frac{n^V}{n_{\text{tot}}} = \frac{ML}{LV} \quad \text{ou} \quad \frac{n^L}{n_{\text{tot}}} = \frac{MV}{LV}$$

Soit par exemple :

$$\frac{n^V}{n^L} = \frac{0,9 - 0,6}{0,6 - 0,15} = \frac{2}{3}$$

D'autre part , on a $m_{\text{tot}} = n_1 M_1 + n_2 M_2$ ou $100 = 93n_1 + 18 n_2$

et $n_1 / (n_1 + n_2) = 0,6$ d'où $\frac{n_1}{n_2} = \frac{3}{2}$ soit **$n_1 = 0,95$ et $n_2 = 0,63$; $n_{\text{tot}} = 1,58$**

Or $n_{\text{tot}} = n^V + n^L$ d'où **$n_{\text{tot}} = 5/2$ n^V** et $n^V = 0,632$, $n^L = 0,948$

Enfin $n_1^V = x_1^V n^V = 0,15 \times 0,632$

$n_1^V = 0,095 \text{ mol}$

.....FIN.....