

PREMIER PROBLEME: Le Nickel

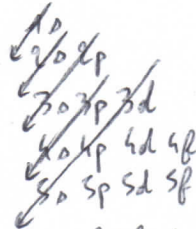
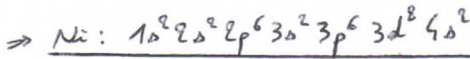
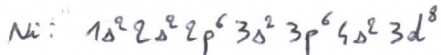
(d'après banque PT 2007)

I) Le nickel:

I-1) L'élément nickel:

I-1-a) Ni: Z=28

D'après la règle de Klechkowski:



C'est un élément de transition car il a une orbitale d en cours de remplissage. ($3d^8$).

I-1-b) Soit x le pourcentage molaire de ^{60}Ni et y le pourcentage molaire de ^{62}Ni .

On considère 1 mol de Ni ⇒ $x + y + 0,68 = 1$

$m_{\text{Ni}} = m_{^{58}\text{Ni}} + m_{^{60}\text{Ni}} + m_{^{62}\text{Ni}}$

$58,7 = 0,68 \times 58 + x \times 60 + y \times 62$

⇒ $\begin{cases} 60x + 62y = 19,26 \\ x + y = 0,32 \end{cases} \Rightarrow y = 0,32 - x$

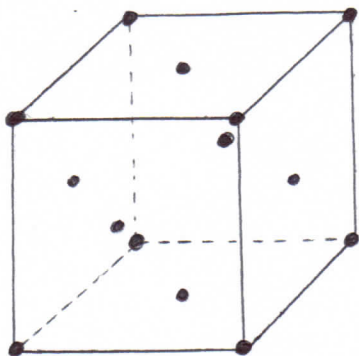
⇒ $60x + 62(0,32 - x) = 19,26$

⇒ $x = 0,29 \Rightarrow y = 0,03$

⇒ 58% de ^{58}Ni , 29% de ^{60}Ni , 3% de ^{62}Ni

I-2) Le corps pur simple nickel:

I-2-a)



* cube d'arête a, les atomes sont aux sommets du cube et au centre de chaque face.

* nombre d'atomes par maille: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
 ↑ sommets ↑ milieu des faces

* coordination = 12 (c'est une structure compacte

⇒ 1 atome central: 6 autour dans le même plan, 3 au-dessus, 3 en-dessous).

I-2-b) contact des atomes sur la diagonale d'une face

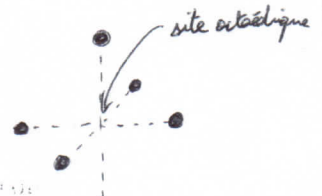
⇒ $4 r_{\text{Ni}} = a\sqrt{2} \Rightarrow r_{\text{Ni}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 124 \text{ pm}$

I-2-c) $\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times m_{\text{atome}}}{a^3}$

$\rho = \frac{4 M_{\text{Ni}}}{N_A a^3} = 8,94 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

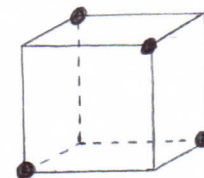
$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{8,94 \cdot 10^3}{1000} \Rightarrow d = 8,94$

I-2-d) * site octaédrique:



c'est le centre de l'octaèdre formé par les 6 atomes. Dans la structure cfc, il y a un site octaédrique au centre du cube et $12 \times \frac{1}{4}$ sites octaédriques au centre de chaque arête. ⇒ 4 sites octaédriques

* site tétraédrique:



le centre du cube est un site tétraédrique

c'est le centre du tétraèdre formé par les 4 atomes

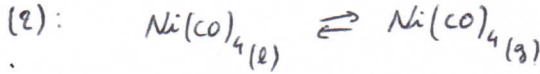
Dans la structure cfc, il y a 8 sites tétraédriques.

(Si on divise le gros cube en 8 petits cubes, les sites tétraédriques se trouvent au centre de ces 8 petits cubes).

Le nombre de sites octaédriques (4) est la moitié du nombre de sites tétraédriques (8).

II) Décomposition thermique du nickel carbonylé :

II-1) Preliminaire :



$$K_2^\circ = \frac{a(Ni(CO)_4(g))}{a(Ni(CO)_4(l))} = \frac{P_2}{P^\circ}$$

↑
équilibre
 $K_2^\circ = Q_2$

1 ← liquide pur dans sa phase

⇒ $K_2^\circ = \frac{P_2}{P^\circ}$

loi d'action des masses : $\Delta_n G_2^\circ = -RT \ln K_2^\circ$

⇒ $\Delta_n G_2^\circ = -RT \ln \frac{P_2}{P^\circ} = -RT \left(11,0537 - \frac{3493}{T} \right)$

= 3493 R - 11,0537 RT

$\Delta_n G_2^\circ = 29,04 \cdot 10^3 - 91,90 T$

On l'équilibre (2) est l'équilibre de vaporisation du nickel carbonylé, et on suppose $\Delta_{vap} H^\circ$ et $\Delta_{vap} S^\circ$ indépendant de T

⇒ $\Delta_n G_2^\circ = \Delta_{vap} H^\circ - T \Delta_{vap} S^\circ$

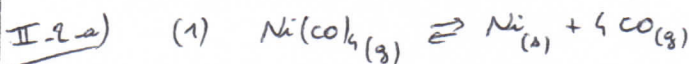
Par identification :

$\Delta_{vap} H^\circ (Ni(CO)_4) = 29,04 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\Delta_{vap} S^\circ (Ni(CO)_4) = 91,90 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

équilibre ⇒ $\Delta_n G_2^\circ = 0$ ($K_2^\circ = 1$ car $P_2 = 1 \text{ bar}$)

⇒ $T = \frac{\Delta_{vap} H^\circ}{\Delta_{vap} S^\circ} \Rightarrow T = 316,0 \text{ K}$

II-2) Etude thermodynamique de la réaction (1) :



$\Delta_n H_1^\circ(298 \text{ K}) = 4 \Delta_f H^\circ(CO(g), 298 \text{ K}) + \Delta_f H^\circ(Ni(s), 298 \text{ K}) - \Delta_f H^\circ(Ni(CO)_4(g), 298 \text{ K})$

$\Delta_n H_1^\circ(298 \text{ K}) = 4 \times (-111) + 0 - (-602)$

⇒ $\Delta_n H_1^\circ(298 \text{ K}) = 158 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_n S_1^\circ(298 \text{ K}) = 4 S^\circ(CO(g), 298 \text{ K}) + S^\circ(Ni(s), 298 \text{ K}) - S^\circ(Ni(CO)_4(g), 298 \text{ K})$

= 4 × 198 + 30 - 409

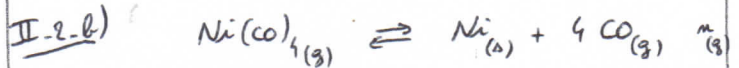
⇒ $\Delta_n S_1^\circ(298 \text{ K}) = 413 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\Delta_n G_1^\circ(T) = \Delta_n H_1^\circ(T) - T \Delta_n S_1^\circ(T)$

= $\Delta_n H_1^\circ(298 \text{ K}) - T \Delta_n S_1^\circ(298 \text{ K})$

approx. d'Ellingham

⇒ $\Delta_n G_1^\circ(T) = 158 \cdot 10^3 - 413 T$ en J.mol⁻¹



EI	n	0	0	n
EF	n(1-α)	nα	4nα	n(1+3α)

$K_1^\circ(T) = \frac{a_{CO(g)}^4 a_{Ni(s)}}{a_{Ni(CO)_4(g)}} = \frac{\left(\frac{P_{CO}}{P^\circ}\right)^4 \times 1}{\frac{P_{Ni(CO)_4(g)}}{P^\circ}}$

← solide pur dans sa phase

= $\frac{\left(x_{CO} \frac{P}{P^\circ}\right)^4}{x_{Ni(CO)_4} \frac{P}{P^\circ}} = \frac{\left(\frac{4n\alpha}{n(1+3\alpha)}\right)^4}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+3\alpha)}} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^3$

$K_1^\circ(T) = \frac{256 \alpha^4}{(1-\alpha)(1+3\alpha)^3} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^3$

⇒ α dépend de la pression P à l'équilibre et de la température T (K_1° ne dépend que de T).

II-2-c) * α = 0,05 et P = 1 bar ⇒ $K_1^\circ(T_1) = 1,11 \cdot 10^{-3}$

loi d'action des masses : $\Delta_n G_1^\circ(T_1) = -RT_1 \ln K_1^\circ(T_1)$

⇒ $158 \cdot 10^3 - 413 T_1 = -8,314 \times T_1 \times \ln 1,11 \cdot 10^{-3}$

⇒ $T_1 = 336 \text{ K}$

* α = 0,95 et P = 1 bar ⇒ $K_1^\circ(T_2) = 73,1$

⇒ $158 \cdot 10^3 - 413 T_2 = -8,314 \times T_2 \times \ln 73,1$

⇒ $T_2 = 419 \text{ K}$

Sous $P = 1 \text{ bar}$, pour décomposer le nickel carbonylé à plus de 35%, il faut $T > T_2 = 419 \text{ K}$.

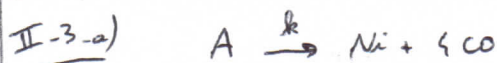
Loi de Van't Hoff: une augmentation isobare de la température favorise le sens endothermique.

ici, $\Delta_r H_1^\circ = 158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$

\Rightarrow le sens gauche \rightarrow droite est endothermique

$T_2 > T_1 \Rightarrow \alpha_2 > \alpha_1$ OK loi de Van't Hoff

II-3) Etude cinétique de la réaction (1):



$$v = \frac{1}{V_A} \frac{d[A]}{dt} \quad (\text{définition}) \quad (\text{car } V = c \cdot k)$$

cinétique du 1^{er} ordre $\Rightarrow v = k[A]^1$

$$\Rightarrow v = k[A]$$

II-3-b) $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

$$[A] = \frac{n_A}{V} \quad P_A = \alpha_A P = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}(g)} P$$

$$\alpha PV = n_{\text{tot}}(g) RT \Rightarrow P_A = n_A \frac{RT}{V}$$

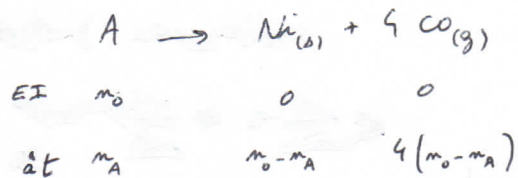
$$\Rightarrow [A] = \frac{P_A}{RT} = c^A \times P_A \quad \text{car } T = c^A$$

$$\Rightarrow \frac{dP_A}{dt} = -k P_A$$

II-3-c) $\frac{dP_A}{P_A} = -k dt \Rightarrow \ln \frac{P_A}{P_0} = -k t$

$$\Rightarrow P_A = P_0 e^{-k t}$$

$$P = P_{\text{Ni}(\text{CO})_4} + P_{\text{CO}} = P_A + P_{\text{CO}}$$



$$P_A = m_A \frac{RT}{V} \quad P_{\text{CO}} = m_{\text{CO}} \frac{RT}{V} = 4(m_0 - m_A) \frac{RT}{V}$$

$$= 4(P_0 - P_A)$$

$$\Rightarrow P = P_A + P_{\text{CO}} = P_A + 4(P_0 - P_A) = 4P_0 - 3P_A$$

$$\Rightarrow P = P_0 (4 - 3e^{-k t})$$

II-3-d) * Quand la moitié de A a réagi:

$$P_A = \frac{P_0}{2} \quad \text{et} \quad P_{\text{CO}} = 4(P_0 - P_A) = 4\left(P_0 - \frac{P_0}{2}\right) = 2P_0$$

$$\text{et alors } P = P_A + P_{\text{CO}} = 2,5P_0 = P_1$$

$t_1 = 8 \text{ min}$ est donc le temps de demi-réaction

(la moitié du réactif a disparu).

$$\ln \frac{P_A}{P_0} = -k t \Rightarrow \ln \frac{P_0/2}{P_0} = -k t_{1/2}$$

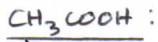
$$\ln \frac{1}{2} = -\ln 2 = -k t_{1/2} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$k = \frac{\ln 2}{8} \Rightarrow k = 9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

* $t \rightarrow \infty, e^{-k t} \rightarrow 0 \Rightarrow P_{\infty} = 4P_0$

* c'est un résultat prévisible car le coefficient stoechiométrique pour CO est 4 fois plus grand que celui de A, donc on forme 4 fois plus de CO qu'il n'y avait de A (et de plus, P est proportionnel à n car on travaille à T et V constants).

III) Etude conductimétrique du dosage acido-basique d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfate de nickel en solution aqueuse par de l'acide éthanóique



III-1) * Dans le mélange P, HO^- a au moins en partie réagi avec Ni^{2+} pour former $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (très peu soluble).

- * L'ajout de l'acide éthanóique permet :
 - de transformer $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en Ni^{2+}
 - éventuellement de réagir avec HO^- si celui-ci a été introduit en excès.

↳ seulement 2 réactions possibles.

* Or, pour $G = f(V)$, il y a 2 ruptures de pentes \Rightarrow 2 réactions au cours du dosage

* $\Rightarrow \text{HO}^-$, donc la sonde, a été introduite en excès par rapport à Ni^{2+} .

III-2-a) Pour $0 < V < V_{e1}$:



En effet, $\lambda_{\text{HO}^-} = 138 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$

$\lambda_{\text{AcO}^-} = 40 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$

les autres espèces ne sont pas ioniques

$\Rightarrow \lambda_{\text{HO}^-} > \lambda_{\text{AcO}^-}$ et $|V_{\text{HO}^-}| = |V_{\text{AcO}^-}| = 1$

\Rightarrow la pente est négative

III-2-b) * Pour $V_{e1} < V < V_{e2}$:



En effet, au cours de cette réaction, on forme des ions (alors que les réactifs sont des molécules)

\Rightarrow la conductance augmente \Rightarrow la pente est positive

* Pour $V > V_{e2}$: pas de réaction, on ajoute AcOH (molécule) \Rightarrow pente nulle

III-3) * Pour $V_{e1} < V < V_{e2}$:

$$n_{\text{Ni}(\text{OH})_2 \text{ dosé}} = n_{\text{Ni}^{2+} \text{ initial}} \quad (\text{Ni}^{2+} + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2)$$

$$= \frac{1}{2} n_{\text{AcOH versé entre } V_{e1} \text{ et } V_{e2}}$$

$$\Rightarrow C_2 V_2 = \frac{1}{2} C (V_{e2} - V_{e1})$$

$$\Rightarrow C_2 = \frac{C (V_{e2} - V_{e1})}{2 V_2} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

* Pour $0 < V < V_{e1}$: $n_{\text{HO}^- \text{ dosé}} = n_{\text{AcOH versé pour } V = V_{e1}} = C V_{e1}$

* Pour $V_{e1} < V < V_{e2}$, HO^- est "enfermé" dans $\text{Ni}(\text{OH})_2$

$$\Rightarrow n_{\text{HO}^- \text{ enfermé}} = 2 n_{\text{Ni}^{2+} \text{ initial}} = n_{\text{AcOH versé entre } V_{e1} \text{ et } V_{e2}} = C (V_{e2} - V_{e1})$$

$$\Rightarrow n_{\text{HO}^- \text{ total initial}} = C V_{e1} + C (V_{e2} - V_{e1}) = C V_{e2}$$

$$\Rightarrow C_1 V_1 = C V_{e2}$$

$$\Rightarrow C_1 = C \frac{V_{e2}}{V_1} = 0,70 \text{ mol.L}^{-1}$$

III-4) * Pour $V = 12 \text{ mL}$, le volume total de la solution

$$\text{est } V_{\text{total}} = V_1 + V_2 + V_{\text{eau}} + V = V_0 + V = 10 + 20 + 50 + 12 = 92 \text{ mL}$$

* Pour $V = 12 \text{ mL}$, il y a $\frac{V - V_{e1}}{V_{e2} - V_{e1}} = \frac{12 - 6}{14 - 6} = \frac{6}{8} = \frac{3}{4}$

des $\text{Ni}(\text{OH})_2$ qui ont réagi, pour former Ni^{2+} .

$$\Rightarrow n_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{3}{4} n_{\text{Ni}^{2+} \text{ initial}} = \frac{3}{4} C_2 V_2$$

$$* [\text{Ni}^{2+}] = \frac{n_{\text{Ni}^{2+}}}{V_{\text{total}}} = \frac{\frac{3}{4} \times 0,10 \times 20}{92}$$

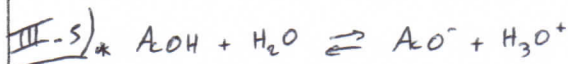
$$[\text{Ni}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$* \text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{HO}^- \Rightarrow K_5 = [\text{Ni}^{2+}][\text{HO}^-]^2$$

avec $[\text{HO}^-] = 10^{\text{pH}-14}$

$$\Rightarrow K_5 = 1,6 \cdot 10^{-2} \times (10^{7,30-14})^2 \Rightarrow K_5 = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

K_s est effectivement très faible \rightarrow $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est très peu soluble, ce que nous dit l'énoncé.



$$K_A = \frac{[\text{A}(\text{O}^-)][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}(\text{OH})]}$$

* On $V = 20 \text{ mL}$, $V_{\text{total}} = V_0 + V = 80 + 20 = 100 \text{ mL}$

* $n_{\text{A}(\text{OH})} = n_{\text{A}(\text{OH}) \text{ versé entre } V_{e2} \text{ et } V$ (A(OH) versé précédemment a réagi totalement)

$$\Rightarrow n_{\text{A}(\text{OH})} = c(V - V_{e2}) = 0,50(20 - 14,9) \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{A}(\text{OH})] = \frac{n_{\text{A}(\text{OH})}}{V_{\text{total}}} = \frac{3,0 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

* On $\text{A}(\text{O}^-)$:

On $0 < V < V_{e1}$: $n_{\text{A}(\text{O}^-) \text{ formé}} = n_{\text{A}(\text{OH}) \text{ introduit}}$

On $V_{e1} < V < V_{e2}$: idem

$$\Rightarrow n_{\text{A}(\text{O}^-)} = n_{\text{A}(\text{OH}) \text{ introduit entre } 0 \text{ et } V_{e2}$$

$$= cV_{e2} = 0,50 \times 14,9 \cdot 10^{-3} = 7,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{A}(\text{O}^-)] = \frac{n_{\text{A}(\text{O}^-)}}{V_{\text{total}}} = \frac{7,45 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 0,0745 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

* $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,10}$

$$* K_A = \frac{[\text{A}(\text{O}^-)][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}(\text{OH})]} = \frac{0,0745 \cdot 10^{-5,10}}{0,030}$$

$$K_A = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad \text{ou} \quad \text{p}K_A = -\log K_A$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{p}K_A = 4,7}$$

III-6) * On $0 < V < V_{e1}$:



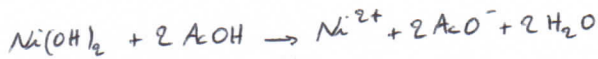
$$K_1^0 = \frac{[\text{A}(\text{O}^-)]}{[\text{A}(\text{OH})][\text{HO}^-]} = \frac{[\text{A}(\text{O}^-)][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}(\text{OH})]} \frac{1}{[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

($a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ car solvant)

$$K_1^0 = \frac{K_A}{K_2} = \frac{10^{-4,7}}{10^{-14}} \quad K_1^0 = 10^{9,3}$$

$$\boxed{K_1^0 = 2,0 \cdot 10^9} \gg 1 \rightarrow \text{réaction quantitative OK}$$

* On $V_{e1} < V < V_{e2}$:



$$K_2^0 = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{A}(\text{O}^-)]^2}{[\text{A}(\text{OH})]^2} \quad (a_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 1 \text{ car solide})$$

$$= ([\text{Ni}^{2+}][\text{HO}^-]^2) \left(\frac{[\text{A}(\text{O}^-)][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}(\text{OH})]} \right)^2 \frac{1}{([\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-])^2}$$

$$= K_s K_A^2 \frac{1}{K_2^2}$$

$$K_2^0 = 1,0 \cdot 10^{-14} (1,9 \cdot 10^{-5})^2 \frac{1}{(10^{-14})^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{K_2^0 = 3,6 \cdot 10^4}$$

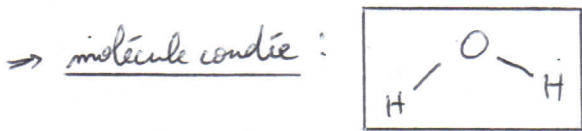
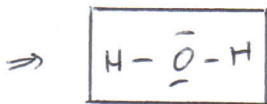
* $K_2^0 \gg 1 \Rightarrow$ la réaction est quantitative: OK

* $K_1^0 \gg K_2^0 \Rightarrow$ la réaction (1) a bien lieu en premier \Rightarrow OK

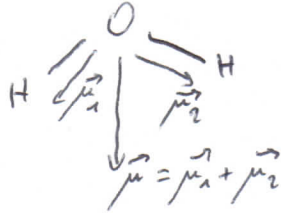
DEUXIEME PROBLEME: L'eau (d'après banque PT 2004)

I) Etude structurale de la molécule d'eau:

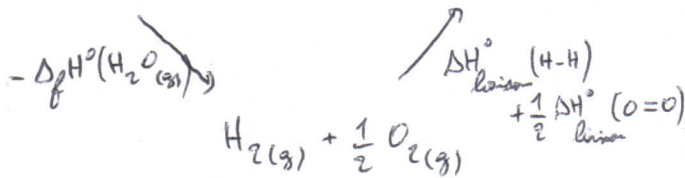
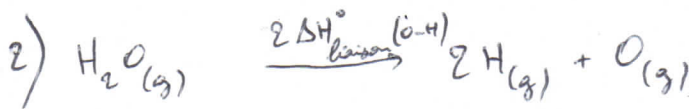
1) H: Z=1 $\rightarrow 1s^1 \rightarrow 1e^-$ de valence $\rightarrow H\cdot$
 O: Z=8 $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^4 \rightarrow 6e^-$ de valence
 $\rightarrow \cdot\bar{O}\cdot$



or l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène \rightarrow existence de moments dipolaires:



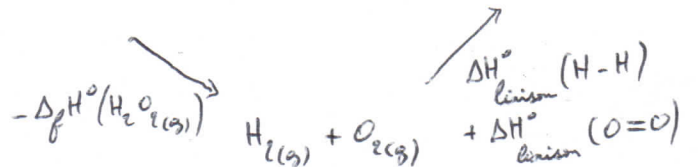
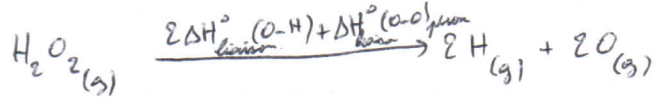
\rightarrow la molécule d'eau est polaire.



loi de Hess

$$\Rightarrow 2\Delta H_{\text{liaison}}^{(O-H)} = -\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) + \Delta H_{\text{liaison}}^{(H-H)} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{liaison}}^{(O=O)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta H_{\text{liaison}}^{(O-H)} = 460,4 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$



$$\Rightarrow 2\Delta H_{\text{liaison}}^{(O-H)} + \Delta H_{\text{liaison}}^{(O-O)_{\text{peron}}}$$

$$= -\Delta_f H^\circ(H_2O_2(g)) + \Delta H_{\text{liaison}}^{(H-H)} + \Delta H_{\text{liaison}}^{(O=O)}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{liaison}}^{(O-O)_{\text{peron}}} = -2\Delta H_{\text{liaison}}^{(O-H)} - \Delta_f H^\circ(H_2O_2(g)) + \Delta H_{\text{liaison}}^{(H-H)} + \Delta H_{\text{liaison}}^{(O=O)}$$

$$\boxed{\Delta H_{\text{liaison}}^{(O-O)_{\text{peron}}} = 145,9 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

4) $\Delta H_{\text{liaison}}^{(O-H)} > \Delta H_{\text{liaison}}^{(O-O)_{\text{peron}}}$

\Rightarrow le peroxyde d'hydrogène réagit en coupant sa liaison O=O (liaison peu stable).

II) Etude des propriétés acido-basiques du solvant eau:

A) Etude à la température de 25°C:

1) $n_{NaOH} = n_{OH^-} = C_1 V_1 = 10 \times 1 = 10 \text{ mmol}$

$$M_{NaOH} = M_{Na} + M_O + M_H = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m_{NaOH} = n_{NaOH} M_{NaOH} = 400 \text{ g} = m_{NaOH}$$

$$2) w_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{m_{\text{totale}}} = \frac{m_{HCl}}{m_{HCl} + m_{H_2O}} = 0,370$$

$$d = 1,19 = \frac{\rho_{S_3}}{\rho_{H_2O}} \Rightarrow \rho_{S_3} = 1,19 \text{ kg.L}^{-1}$$

Pour 1L de solution S_3 , $m_{S_3} = 1,19 \text{ kg} = m_{HCl} + m_{H_2O}$

$$\Rightarrow m_{HCl} = w_{HCl} m_{S_3} = 0,370 \times 1,19 = 0,440 \text{ kg} = 440 \text{ g}$$

$$n_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{M_{HCl}} = \frac{440}{1+35,5} = 12,1 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow C_{HCl \text{ dans } S_3} = 12,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

On veut 1 L de S_2 à $0,0200 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

\Rightarrow il faut prélever $m_{HCl} = 0,0200 \text{ mol}$

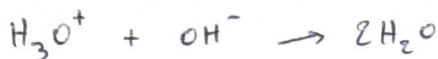
$$\Rightarrow V_{S_3 \text{ à prélever}} = \frac{m_{HCl}}{C_{HCl \text{ dans } S_3}} = \frac{0,0200}{12,1} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$\Rightarrow V_{S_3 \text{ à prélever}} = 1,66 \text{ mL}$$

3) 10 mL \Leftrightarrow 20 gouttes

0,30 mL \Leftrightarrow 6 gouttes

$$n_{OH^- \text{ introduit}} = C_1 V_1 = 10,0 \times 0,30 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



$$EI \quad 0,0200 \quad 0,0030$$

$$EF \quad 0,0170 \quad \varepsilon$$

$$\uparrow$$

$$0,0200 - 0,0030$$

(réaction quasi-totale)

$$K^o = \frac{1}{K_2} = 10^{14}$$

$$K_2 \gg 1$$

$$[H_3O^+] = \frac{n_{H_3O^+}}{V_{\text{solution}}} = \frac{0,0170}{1+0,30 \cdot 10^{-3}} = 1,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[H_3O^+] = 1,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

4) Il faut introduire $n_{OH^-} = n_{H_3O^+ \text{ initial}} = 0,0200 \text{ mol}$

$$V_{S_1} = \frac{n_{OH^-}}{C_1} = \frac{0,0200}{10,0} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$= 2,00 \text{ mL}$$

\Rightarrow 40 gouttes

Vue la concentration de la solution de sonde (très importante), il semble peu probable qu'après 40 gouttes, le pH soit rigoureusement égal à 7.

B) Etude en fonction de la température:

1) relation de Van't Hoff:
$$\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

avec $\Delta_r H^o = 57,26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ indépendant de T

on intègre:
$$\ln K_2(T) - \ln K_2(298K) = -\frac{\Delta_r H^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

on divise par $\ln 10$:

$$\log K_2(T) = \log K_2(298K) - \frac{\Delta_r H^o}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Rightarrow \log K_2(T) = \frac{-2,99 \cdot 10^3}{T} - 3,96$$

2) eau pure $\Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-]$

$$\Rightarrow [H_3O^+][OH^-] = [H_3O^+]^2 = K_e$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_e} \Rightarrow \log [H_3O^+] = \frac{1}{2} \log K_e$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\frac{1}{2} \log K_e$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1,50 \cdot 10^3}{T} + 1,98$$

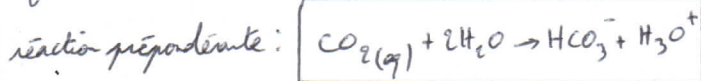
3) à $0^\circ\text{C} = 273\text{K}$: pH = 7,47
à $50^\circ\text{C} = 323\text{K}$: pH = 6,62
à $75^\circ\text{C} = 348\text{K}$: pH = 6,29

La neutralité, au sens du pH, a lieu pour un pH > 7 si $T < 298\text{K}$, et pour un pH < 7 si $T > 298\text{K}$.

III) Etude de la solubilisation de gaz et de solides dans l'eau

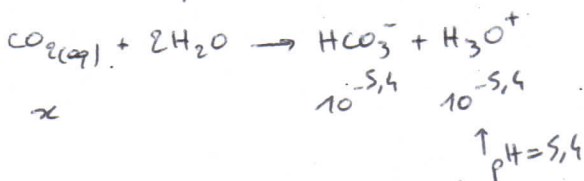
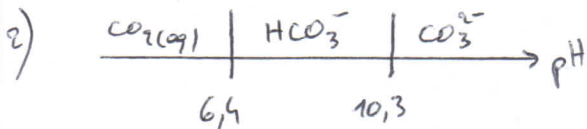
A) Dissolution du dioxyde de carbone:

1) $\text{CO}_2(\text{aq})$ est un acide faible: $\text{CO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 formation d'ions hydronium $\Rightarrow \text{pH} < 7$



car $\text{pH} = 5,4 < \text{p}K_{A1} = 6,4$

\Rightarrow on est dans le domaine de prédominance de $\text{CO}_2(\text{aq})$



(on néglige l'autoprotolyse de l'eau)

$$K_{A1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = \frac{(10^{-5,4})^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = 10^{-6,4}$$

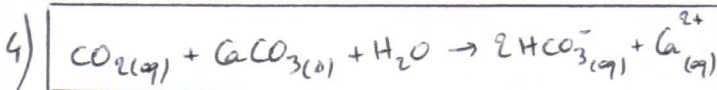
$$\Rightarrow [\text{CO}_2(\text{aq})] = 3,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3) $n_{\text{CO}_2(\text{aq})} = [\text{CO}_2(\text{aq})] V = 3,98 \cdot 10^{-5} \times 500 \cdot 10^{-3}$
 $= 1,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$n_{\text{HCO}_3^-} = [\text{HCO}_3^-] V = 10^{-5,4} \times 500 \cdot 10^{-3}$
 $= 1,99 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

$n_{\text{CO}_3^{2-}} = \text{négligeable}$
 $n_{\text{CO}_2 \text{ total}} = n_{\text{CO}_2(\text{aq})} + n_{\text{HCO}_3^-} + n_{\text{CO}_3^{2-}}$

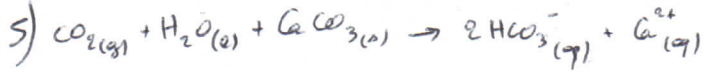
$$n_{\text{CO}_2 \text{ total}} = 2,19 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$



$$K^0 = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{HCO}_3^-]_{\text{aq}}^2}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}} \cdot \frac{a_{\text{CaCO}_3} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{solide} \cdot \text{solvant}}}$$

$$K^0 = \underbrace{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{aq}}}_{K_s} \times \underbrace{\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{aq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}}}_{K_{A1}} \times \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{aq}}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{aq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}}}_{1/K_{A2}}$$

$$K^0 = \frac{K_s K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-8,4} \cdot 10^{-6,4}}{10^{-10,3}} = 10^{-4,5}$$



$$\Delta_r H^0 = 2 \Delta_f H^0(\text{HCO}_3^-) + \Delta_f H^0(\text{Ca}^{2+}) - \Delta_f H^0(\text{CaCO}_3) - \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^0(\text{CO}_2)$$

$$= 2 \times (-632,0) - 543,0 + 1207,0 + 285,8 + 393,3$$

$$\Delta_r H^0 = -40,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow$ exothermique dans le sens 1
 endothermique dans le sens 2

loi de Van't Hoff: augmenter T (à P^{cte} et sans ajout de constituant) favorise le sens endothermique donc le sens 2, donc le sens de formation du précipité $\text{CaCO}_3(\text{s}) \Rightarrow$ dépôt blanc.

6) $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r = RT \ln \frac{Q_r}{K^0}$
 $Q_r = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$ $K^0 = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{HCO}_3^-]_{\text{aq}}^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{aq}}}$
 valeurs initiales des concentrations

Le volume a été divisé par 2, donc les concentrations ont été multipliées par 2.

$$\Rightarrow Q_r = \frac{2 [\text{Ca}^{2+}]_{\text{aq}} \cdot 4 [\text{HCO}_3^-]_{\text{aq}}^2}{2 [\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{aq}}} = 4 K^0$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = RT \ln 4 > 0 \Rightarrow \text{sens 2}$$

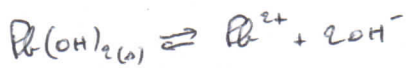
\Rightarrow persistance du précipité

Rq: problème dans les machines à laver.

B) Dissolution des nitrates:

1) On peut introduire des ions Cl^- (chlorure de sodium par exemple) \Rightarrow apparition d'un précipité blanc de PbCl_2 (qui ne noircit pas à la lumière).

2) A la limite de précipitation de $Pb(OH)_2(s)$:



$$K_s = 10^{-16} = [Pb^{2+}][OH^{-}]^2$$

\uparrow
 $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ à $pH=7$

$$\Rightarrow [Pb^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$V=1L \rightarrow n_{Pb^{2+}} = n_{Pb(NO_3)_2} = 10^{-2} \text{ mol}$$

$$M_{Pb(NO_3)_2} = 207 + 2 \times (14 + 3 \times 16) = 331 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow m_{Pb(NO_3)_2} = n_{Pb(NO_3)_2} M_{Pb(NO_3)_2} = 3,31 \text{ g}$$

3) $m_{Pb(NO_3)_2} \gg$ quantités limites

\Rightarrow eau non potable

4) $m_{Pb(NO_3)_2} = 100 \text{ g}$

$$\Rightarrow n_{Pb(NO_3)_2} = \frac{m_{Pb(NO_3)_2}}{M_{Pb(NO_3)_2}} = \frac{100}{331} = 0,302 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [Pb^{2+}] = 0,302 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

On ne veut pas que $Pb(OH)_2(s)$ soit présent

$$\Rightarrow \text{il faut } [Pb^{2+}][OH^{-}]^2 < K_s [Pb(OH)_2]$$

$$\Rightarrow [OH^{-}] < \sqrt{\frac{K_s}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-16}}{0,302}} = 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\text{or } [H_3O^{+}][OH^{-}] = K_w = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow [H_3O^{+}] > 5,50 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\Rightarrow pH = -\log[H_3O^{+}] < 6,26$$

\Rightarrow il faut $pH < 6,26$

c) Dissolution du chlorure de sodium:

1) μ compacité = nombre qui mesure le taux d'occupation réel de l'espace ($0 < C < 1$)

$$C = \frac{V_{\text{occupé par les atomes d'une maille}}}{V_{\text{de la maille}}}$$

* Les ions Na^{+} et Cl^{-} sont tangents le long de l'arête du cube $\Rightarrow \frac{a}{2} = r_{Na^{+}} + r_{Cl^{-}}$

$$\Rightarrow a = 2(r_{Na^{+}} + r_{Cl^{-}}) = 2(98 + 181)$$

$$\Rightarrow a = 558 \text{ pm}$$

* ions Cl^{-} : aux sommets du cube ($8 \times \frac{1}{8}$) = 1
+ aux centres de chaque face ($6 \times \frac{1}{2}$) = 3

\Rightarrow 4 ions Cl^{-} par maille

* ions Na^{+} : au milieu de chaque arête ($12 \times \frac{1}{4}$) = 3
+ au centre du cube = 1

\Rightarrow 4 ions Na^{+} par maille

R_7 : les ions Na^{+} occupent les sites octaédriques

R_7 : 4 Na^{+} + 4 Cl^{-} \rightarrow électroneutralité OK

$$C = \frac{4 V_{\text{atome } Cl^{-}} + 4 V_{\text{atome } Na^{+}}}{a^3}$$

$$C = \frac{4 \left(\frac{4}{3} \pi r_{Cl^{-}}^3 + \frac{4}{3} \pi r_{Na^{+}}^3 \right)}{a^3} = 0,663$$

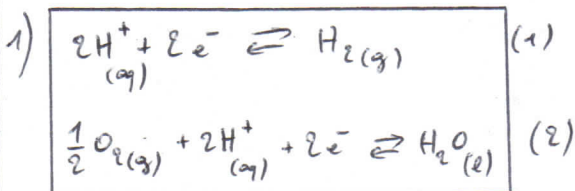
$$2) \mu = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 m_{\text{ion } Na^{+}} + 4 m_{\text{ion } Cl^{-}}}{a^3}$$

$$\mu = \frac{4 (M_{Na} + M_{Cl})}{N_A a^3} = 2,24 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot m^{-3}$$

$$\mu_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg} \cdot m^{-3} \Rightarrow d = 2,24$$

$$\left(d = \frac{\mu}{\mu_{\text{eau}}} \right)$$

IV) Etude des propriétés oxydo-réductrices de l'eau:



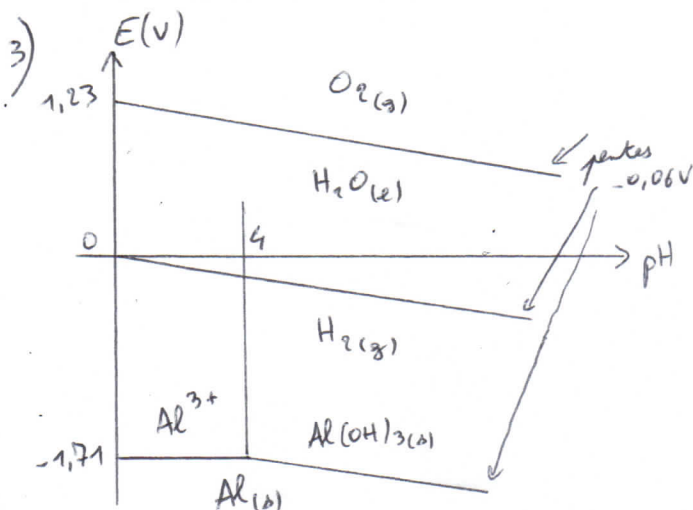
$$2) E_1 = E^\circ(H^+ | H_2(g)) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2} \cdot 1 \text{ bar}}$$

$$= 0,00 + 0,06 \log [H^+]$$

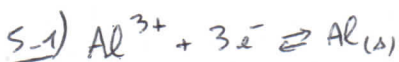
$$\Rightarrow E_1 = -0,06 \text{ pH}$$

$$E_2 = E^\circ(O_2(g) | H_2O(l)) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2 P_{O_2}}{1 \text{ (solvant)}}$$

$$\Rightarrow E_2 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$



4) $O_2 | H_2O$: H_2O réducteur
 $H^+ | H_2$: H_2O oxydant



$$E = E^\circ(Al^{3+} | Al(s)) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[Al^{3+}]}{1 \text{ (solide)}}$$

$$= -1,67 + 0,02 \log 10^{-2}$$

$$\Rightarrow E = -1,71 \text{ V}$$

S-2) A la limite de précipitation de $Al(OH)_3(s)$:

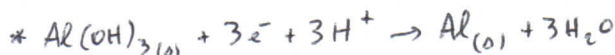
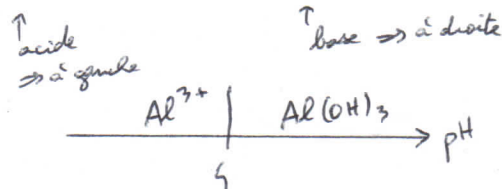
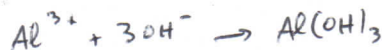
$$* K_s = [Al^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-32}$$

$$* [Al^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\Rightarrow 10^{-2} [OH^-]^3 = 10^{-32} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-10} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{ou } [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4$$



$$E = E^\circ(Al(OH)_3(s) | Al(s)) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[H^+]^3}{1 \text{ (solide)}} \cdot \frac{1}{1 \text{ (solvant)}}$$

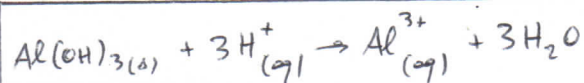
$$E = 0 - 0,06 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow \text{pente} = -0,06 \text{ V}$$

S-3) H_2O et Al ont des domaines disjointes
 \Rightarrow réaction

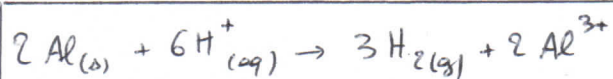
Pour $\text{pH} > 5$ (> 4), on forme $H_2(g)$ et $Al(OH)_3(s) \Rightarrow$ la plaque d'aluminium va se recouvrir d'une couche protectrice imperméable de $Al(OH)_3(s)$ (domaine de passivité).

S-4) * La couche protectrice se dissout:



(réaction acido-basique)

* Ensuite, l'aluminium $Al(s)$ est attaqué:



(réaction redox car $Al(s)$ et H^+ (H_2O) ont des domaines disjointes)

\Rightarrow dégagement de dihydrogène.