

X 2024

1. Pour que 2OA se combinent, il faut que leurs énergies soient proches et leurs recouvrements non nuls.

ici les OA de valence ont même n. Il n'y a pas d'interaction s/p selon le critère énergétique. 4+4 = 8 OA de valence donnent naissance à 8OM. 2OA donnent naissance à 4OM stabilisés par le  $\sigma^+$  de stabilisés antilink  $\delta E^- > \delta E^+$

$\sigma_s / \sigma_s^+(2s)$   $\sigma_3 / \sigma_3^+(2p_3)$  qui recouvrent axialement.  $\pi_u$  et  $\pi_g$  qui recouvrent latéralement. (4OM) (2px/2py)

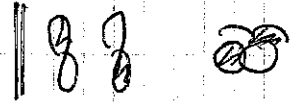
2

$\pi_u$  : combinaison en phase d'OA se recouvrant latéralement.

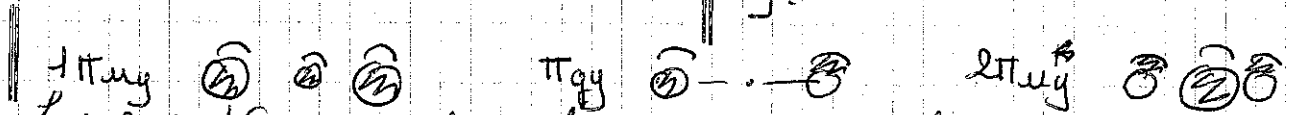
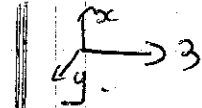


$\pi_g$

combinaison en opposition de phase des OA précédentes



3. Les OM résultant des recouvrements latéraux des systèmes  $p_x$  ne sont pas représentés.



Les 2 systèmes  $\pi$  sont  $\perp$  et ne se recouvrent pas entre eux

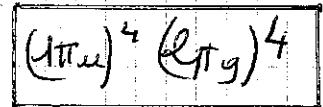
4. Il faut dénombrer les e-  $\pi$  :

• 2e- de 2px 2py

de  $O_2$  il y a 4e- de valence:  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_3^2 (\pi_u)^4 (\pi_g)^2$

• 6e- de  $\pi_u$  et  $\pi_g$

soit 8e- à placer sur la figure 2.



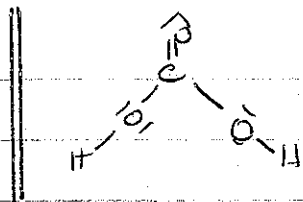
5.6.  $\langle \sigma = \sigma = \sigma \rangle$

112 pm de  $CO_2^+$ , on enlève 1e- d'une OM 2 $\pi_g$  non liante  
115 pm  $+3pm$  de CO  $\rightarrow$  peu d'incidence sur la longueur de liaison.

120 pm de  $CO_2^-$ , on rajoute 1e- de une OM 2 $\pi_u$  antiliante  
112 pm  $-5pm$  de CO ce qui contribue à allonger la liaison CO

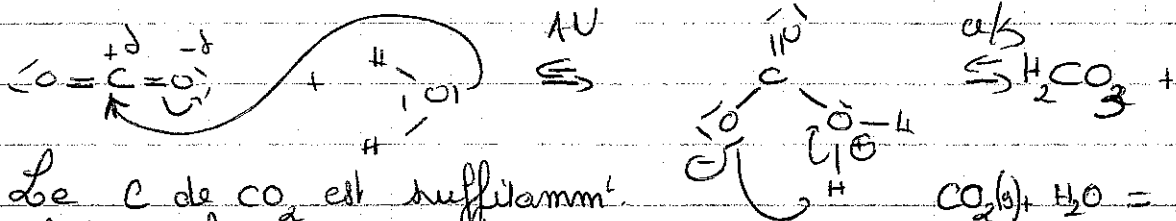
La corrélation relative est moins importante pour  $CO_2^+$  comparée à  $CO_2^-$

7.



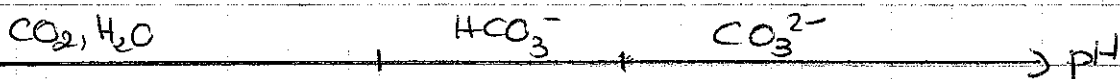
②

8.

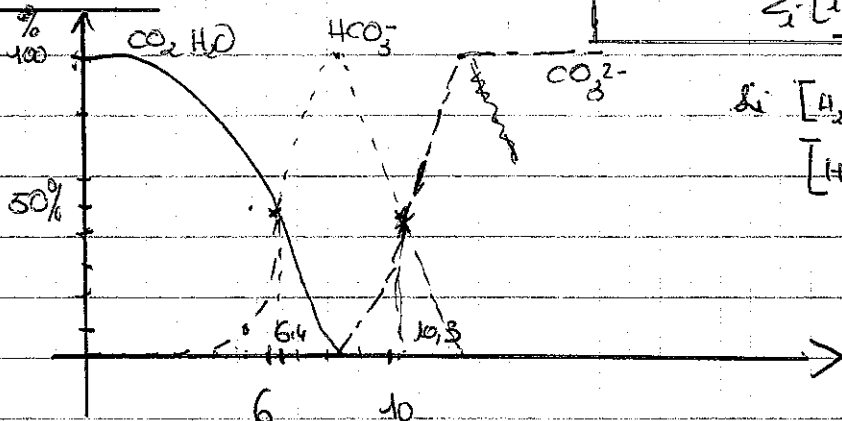


- Le C de  $\text{CO}_2$  est suffisamment électrophile pour additionner  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Il y a équilibre entre  $\text{CO}_2$  et ses hydrates.  $\text{CO}_2(\text{aq})$  est également une notation pour un hydrate.

9.

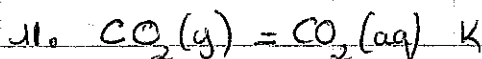


10. Diagramme de distribution



$$\% di = \frac{[i]}{\sum [i]}$$

Si  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$   $\text{pH} = \text{p}K_{a1}$   
 $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$   $\text{pH} = \text{p}K_{a2}$



La loi d'action des masses s'écrit Notation  $h = [\text{H}^+]$

$$K = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}}{c^0} \times \frac{p^0}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$p_{\text{CO}_2} = p^0 \times \frac{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}}{c^0} \times \frac{1}{K} \quad K_{a1} K_{a2} = \left(\frac{h}{c^0}\right)^2 \times \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}}$$

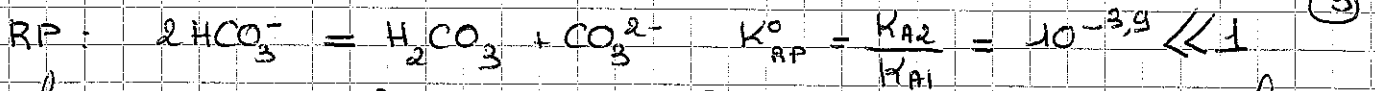
$$p_{\text{CO}_2} = p^0 \times \frac{1}{K K_{a1} K_{a2}} \times \left(\frac{h}{c^0}\right)^2 \times \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c^0} \quad \text{ou } h = [\text{H}^+]$$

12.

$$\boxed{[\text{CO}_3^{2-}] / c^0 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} K K_{a1} K_{a2} \times \left(\frac{h}{c^0}\right)^{-2}}$$

$$\boxed{[\text{CO}_3^{2-}] / c^0 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} \times \frac{K K_{a1} K_{a2}}{\left(\frac{c^0}{h}\right)^2}}$$

12. Pour  $\text{pH} = 8$ ,  $\text{HCO}_3^-$  est l'espèce majoritaire



Lorsque  $\text{pCO}_2 \uparrow$ ,  $[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] \uparrow$  mais au vu de la valeur de la constante de  $K_{RP}$ , une faible variation de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ne modifie pas  $[\text{HCO}_3^-] = \text{cte}$ .

$$K_{A1} = \frac{h [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}} c^0} = \frac{h [\text{HCO}_3^-] p^0}{p\text{CO}_2 K c^0}$$

donc  $\frac{h}{c^0} = \frac{[\text{H}^+]}{c^0} = \frac{K_{A1} K_{A2} c^0}{[\text{HCO}_3^-] p^0} \times \frac{p\text{CO}_2}{p^0}$

$[\text{HCO}_3^-]$  étant cte, il y a bien une relation de proportionnalité entre  $h$  et  $\text{pCO}_2$

13. La précipitation de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  s'écrit:  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3(\text{s}) \frac{1}{K_S}$

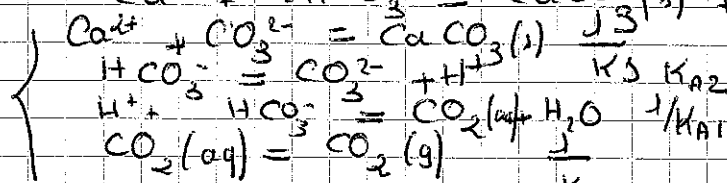
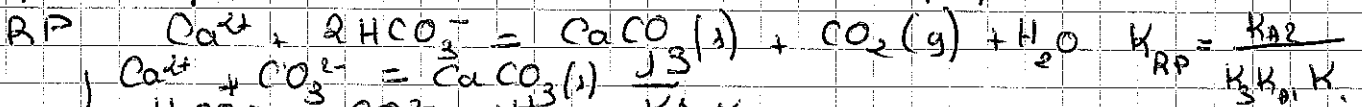
$$Q_{\pi} = \frac{c^0}{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{c^0}{[\text{Ca}^{2+}]} \times \frac{p^0 \times [\text{H}^+]^2}{K_{A1} K_{A2} p\text{CO}_2 c^0} = \frac{c^0}{[\text{Ca}^{2+}]} \times \frac{K_{A1} p\text{CO}_2 c^0}{K_{A2} p^0 [\text{HCO}_3^-]^2}$$

$\bullet$  car  $d_{\text{HCO}_3^-} = \frac{1}{K_S} = K^0$

$\bullet$  si  $\text{pCO}_2 \uparrow$ ,  $Q_{\pi} > K^0$  (cf  $[\text{Ca}^{2+}]$  et  $[\text{HCO}_3^-]$  cte)  $\Rightarrow$  pas de précipitation

$\bullet$  si  $\text{pCO}_2 \downarrow$ ,  $Q_{\pi} < K^0$ ,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  précipite

plus rapidement, en utilisant les espèces prépondérantes,



$$Q_{\pi} = \frac{p\text{CO}_2 c^0}{p^0} \times \frac{c^0}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2}$$

si  $\text{pCO}_2 \uparrow$   $Q_{\pi} > K_{RP}$ ,  $d_f < 0$  pas de précipitation

si  $\text{pCO}_2 \downarrow$   $Q_{\pi} < K_{RP}$ ,  $d_f > 0$  précipitation

14. La précipitation s'écrit  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3(\text{s}) \frac{1}{K_S}$

$$Q_{\pi} = \frac{c^0}{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}$$

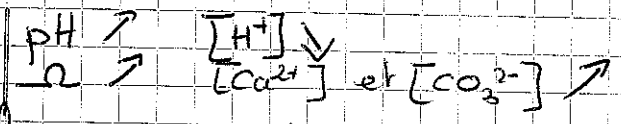
il y a précipitation si  $Q_{\pi} < \frac{1}{K_S} \Leftrightarrow \frac{c^0}{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} < \frac{1}{K_S}$

$\Leftrightarrow \Omega > 1$

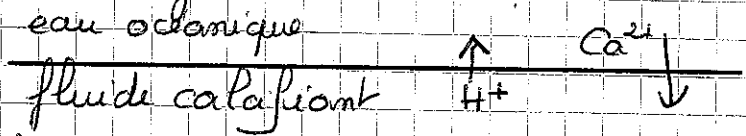
- si  $\Omega < 6$  cad  $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] < K_{sp} CO_2$  les concentrations sont en réalité trop faibles pour que  $CaCO_3(s)$  se forme
- si  $6 < \Omega < 20$  si  $CaCO_3(s)$  existe déjà, cad s'il y a des germes, alors la cristallisation se poursuit sur  $CaCO_3(s)$  déjà existant.
- si  $\Omega > 20$  De nouveaux germes peuvent se former.

Il faut donc un milieu concentré en  $Ca^{2+}$  et  $CO_3^{2-}$  pour observer la cristallisation d'une solution saturée.

15. Document 1: lors du passage de l'eau océanique et le fluide calcaire, on constate que

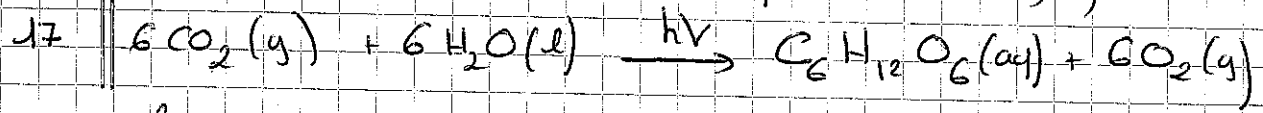


D'où les échanges de cations:

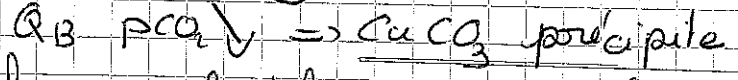


16. Dans l'océan  $\Omega = 3,8 < 6$  pas de croissance cristalline.  
 Dans le fluide calcaire  $6 < \Omega = 8,9 < 20$  il peut y avoir croissance cristalline de  $CaCO_3(s)$  existe déjà ce qui est le cas car le fluide est au contact de  $CaCO_3(s)$

Les cellules calcoblastiques permettent donc l'augmentation de  $\Omega$  et la croissance du squelette  $CaCO_3(s)$



18. La photosynthèse a lieu le jour ( $h\nu$ ) et consomme  $CO_2$



hier  $T$  faible  $\Rightarrow$  cinétique lente  $\Rightarrow$  précipitation lente

conclusion: le jour, en été sont les conditions favorables pour la croissance des coraux

19 Calcite

(5)

On cherche la population en chacun des ions constitutifs de la calcite.

$$Z(\text{Ca}^{2+}) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{symmétriques} \\ \text{triangulaire}}}{8} \times \frac{1}{3} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{milleux carés}}}{4} \times \frac{1}{4} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{appartenant en propre} (\frac{c}{4}, \frac{3c}{4})}}{4} = 6$$

$$Z(\text{CO}_3^{2-}) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{en propre} (\frac{c}{2}, \frac{3c}{2})}}{4} + \underset{\substack{\leftarrow \\ \text{carés} (\frac{c}{4}, \frac{3c}{4})}}{8} \times \frac{1}{4} = 6$$

Il y a 6 motifs  $\text{CaCO}_3$  par maille

20. volume molaire de la calcite (volume occupé par une mole de  $\text{CaCO}_3$ )

• détermination du volume occupé par 6 molécules de la maille.

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} = ab \sin(\vec{a}/\vec{b}) \cdot c = \frac{a^2 \sqrt{3}}{2} \times c$$

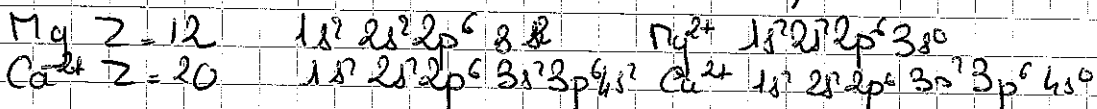
• volume occupé par une molécule  $\frac{a^2 \sqrt{3}}{2} \times c \times \frac{1}{6}$

• volume occupé par une mole  $\frac{a^2 \sqrt{3}}{2} \times c \times \frac{1}{6} \times 6 = V_m$

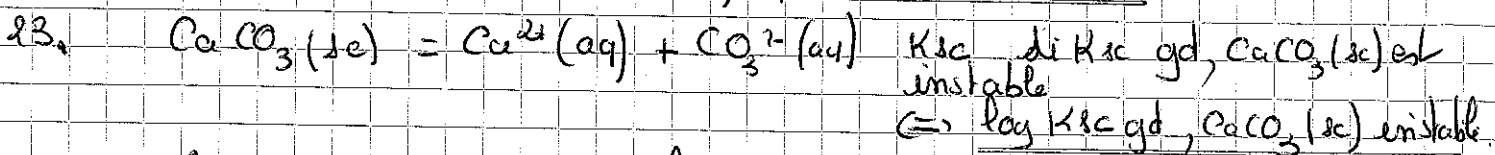
$$\underline{V_{m, \text{calcite}} = 3,679 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

21. Si p<sup>2</sup> l'espèce de volume molaire le + faible et favorisée cad l'aragonite.

22. Pour construction, en utilisant Klechkowski pour avoir l'ordre de remplissage des OA de laquelle 1e- a 4 mbres quantiques différents (Principe d'exclusion de Pauli), on trouve



m<sup>e</sup> mbre d'e- de valence (s) pour les 2 cations



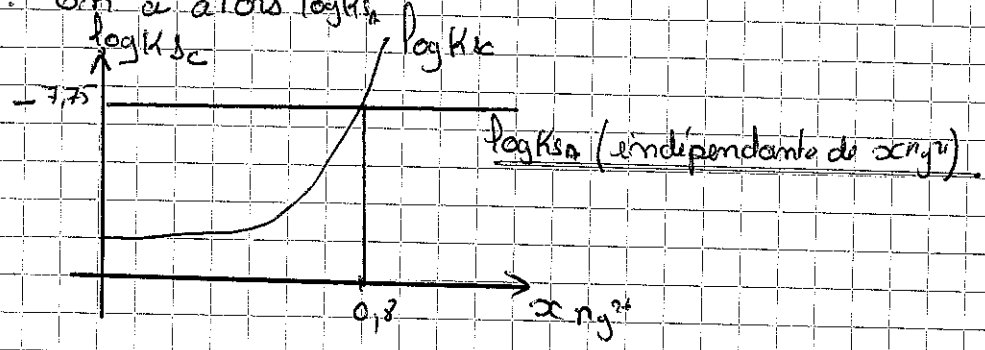
On constate figure h que log K<sub>sc</sub> > gd < Mg<sup>2+</sup>

Donc  $\text{CaCO}_3(\text{sc})$  instable quod z<sup>2</sup> cad lorsqu'il y a bep d'ion Mg<sup>2+</sup>

24. Si  $\frac{[Ni^{2+}]}{[Ca^{2+}]} = 4$ , l'espèce majoritaire change ⑥

$$\frac{1}{\alpha_{Ni^{2+}}} = 1 + \frac{[Ca^{2+}]}{[Ni^{2+}]} = 1 + \frac{1}{4} = \frac{5}{4} \Leftrightarrow \alpha_{Ni^{2+}} = 0,8$$

25. On a alors  $\log K_{sc}$



- $\alpha_{Ni^{2+}} < 0,8$   
calcite + stable  
( $K_{sc} < K_{sa}$ )
- $\alpha_{Ni^{2+}} > 0,8$   
aragonite + stable  
 $K_{sa} < K_{sc}$

26. Dans les océans,  $[Ni^{2+}]/[Ca^{2+}] \approx 5$

$$\frac{1}{\alpha_{Ni^{2+}}} = 1 + \frac{1}{5} = \frac{6}{5} \quad \alpha_{Ni^{2+}} = 0,83 > 0,8$$

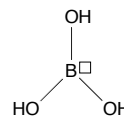
La forme aragonite est la + stable

## Problème 2 : Correction

1.

La structure de Lewis de l'acide borique est donnée ci-contre .

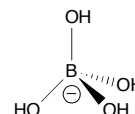
Le composé est décrit par une formule de type AX<sub>3</sub> dans la théorie de Gillespie (théorie VSEPR); l'environnement de l'atome de bore est alors trigonal plan. **La géométrie est triangulaire.**



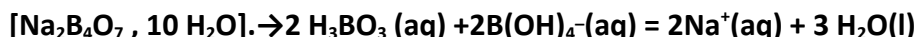
La lacune électronique autour du bore confère à l'acide borique des propriétés : « **acide de Lewis** ».

2.

L'ion borate est également donné ci-contre. On a un composé de type AX<sub>4</sub>. L'environnement de l'atome de bore est tétraédrique; La géométrie tétraédrique, pyramide à base triangulaire.

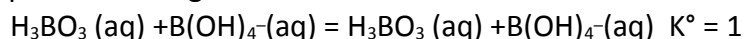


3. La mise en solution du minerai s'écrit :



La transformation fournit l'acide borique et sa base conjuguée en même proportions.

Ces deux espèces s'échangent l'une en l'autre selon la RP suivante :



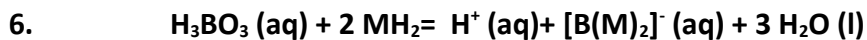
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}1} + \log\left(\frac{[\text{B}(\text{OH})_4^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3 (\text{aq})]}\right)$$

$$\text{pH} = 9,2$$

4. Le mannitol est l'**hexane-1,2,3,4,5,6-hexa-ol**. On le notera par la suite **MH<sub>2</sub>**.

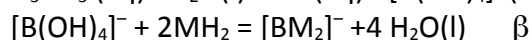
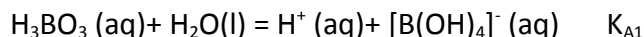
5. Les propriétés complexantes du mannitol proviennent **des doublets non liants sur les atomes d'oxygène** des fonctions hydroxyles qui sont des bases de Lewis et qui vont donner lieu à des liaisons de coordination.

Remarque : Avec les libres rotations, tous les OH vicinaux peuvent se trouver en position cis. On a sûrement un mélange de complexes chiraux et optiquement actifs.



$$K_{\text{A}}' = K_{\text{A}1} \cdot \beta = 10^{-9,2} \cdot 10^{4,8} = 10^{-4,4}$$

car on a combinaison linéaire des deux réactions ci-dessous :



7. Un **pH-mètre** est un **millivoltmètre** qui mesure une ddp de la forme a + bpH qui nécessite deux électrodes.

**L'électrode indicatrice de mesure** est une **électrode de verre** dont le potentiel dépend du pH (c+bpH). On mesure la différence de potentiel entre l'électrode indicatrice et **une électrode de référence à potentiel fixe** (ECS : (Hg(l) | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(s) | (K<sup>+</sup>(aq), Cl<sup>-</sup>(aq)) saturée | | ou une électrode Ag(s)/AgCl(s) : (Ag(s) | AgCl(s) | (K<sup>+</sup>(aq), Cl<sup>-</sup>(aq)) saturée | |) par exemple).

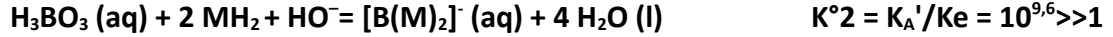
8. **L'étalonnage permet de fixer les constantes a et b**, et donc de lire directement en unité pH.

9. Sans mannitol, l'équation de réaction s'écrit :



Cette transformation est quantitative, mais la constante d'équilibre n'étant pas très importante, le saut de pH est peu marqué. On identifie la courbe a.

Avec mannitol, l'équation de réaction s'écrit :



On aura un saut de pH plus marqué. On identifie les courbes b et c.

L'équivalence est commune aux trois dosages :  $V_e = 10 \text{ mL}$

$$n(\text{H}_3\text{BO}_3 (\text{aq})) \text{ initial} = n(\text{HO}^-) \text{ apporté}$$

$$c_0 V_0 = C_b V_e \text{ et } c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

On utilise les demi-équivalences,  $V = 5 \text{ mL}$  pour remonter aux valeurs de x.

•  $\text{MH}_2$  étant introduit en fort excès par rapport à  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , on peut négliger sa consommation lors de la réaction de dosage et considérer sa concentration constante lors du dosage.

Ainsi  $[\text{MH}_2] = x / (M(\text{MH}_2) \cdot V_{\text{tot}})$  où  $V_{\text{tot}} = 200 + 5 = 205 \text{ mL} = 0,205 \text{ L}$

d'où  $x = [\text{MH}_2] \cdot M(\text{MH}_2) \cdot V_{\text{tot}}$

• On calcule la concentration en  $\text{MH}_2$  à la demi-équivalence en utilisant  $Q_{\text{req}} = K^{\circ 2}$ , à ce volume et à ce pH qu'on lit sur la courbe, qu'on note  $\text{pH}_{1/2}$ .

$$[\text{H}_2\text{BO}_3] = c_0 V_0 / 2 V_t = [\text{BM}_2^-]$$

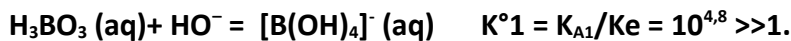
$$K^{\circ 2} = ([\text{BM}_2^-] c^{\circ 3}) / ([\text{H}_2\text{BO}_3][\text{MH}_2]^2 [\text{HO}^-]) = ([\text{H}^+] c^{\circ}) / ([\text{MH}_2]^2 K_e) = K_{A1} \cdot \beta / K_e$$

$$[\text{MH}_2]^2 = ([\text{H}^+] c^{\circ}) / K_{A1} \cdot \beta \quad [\text{MH}_2] = c^{\circ} \cdot 10^{1/2 (-\text{pH}_{1/2} + \text{PK}_{A1} - \log \beta)}$$

$$\text{courbe b : } \text{pH}_{1/2} = 7,3 \quad [\text{MH}_2] = 3,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad x = 1,32 \text{ g}$$

$$\text{courbe c : } \text{pH}_{1/2} = 5,7 \quad [\text{MH}_2] = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad x = 8,36 \text{ g}$$

10.



$$C_A V_A \quad C_B V_B \quad 0$$

$$v_B < v_e \quad C_A V_A - C_B V_B \quad 0 \quad C_B V_B$$

$$V_B > v_e \quad 0 \quad C_B (V_B - v_e) C_A V_A \text{ et } C_A V_A = C_B v_e$$

$$v_B < v_e \quad \sigma = C_B V_B \lambda^{\circ}(\text{Na}^+) + C_B V_B \lambda^{\circ}(\text{B}(\text{OH})_4^-) / (V_A + V_B)$$

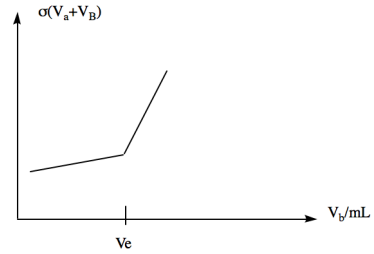
$$V_B > v_e \quad \sigma = [C_B V_B \lambda^{\circ}(\text{Na}^+) + C_B v_e \lambda^{\circ}(\text{B}(\text{OH})_4^-) + C_B (V_B - v_e) \lambda^{\circ}(\text{OH}^-)] / (V_A + V_B)$$

$$v_B < v_e \quad \sigma (V_A + V_B) = C_B V_B (\lambda^{\circ}(\text{Na}^+) + \lambda^{\circ}(\text{B}(\text{OH})_4^-)) = C_B V_B \times 11,75$$

$$V_B > v_e \quad \sigma (V_A + V_B) = C_B V_B (\lambda^{\circ}(\text{Na}^+) + \lambda^{\circ}(\text{OH}^-)) + C_B v_e (\lambda^{\circ}(\text{B}(\text{OH})_4^-) - \lambda^{\circ}(\text{OH}^-)) = C_B V_B \times 24,8 - 13,1 x C_B v_e$$



11. On a l'allure suivante pour le graphe demandé: la pente augmente suffisamment pour visualiser le volume à l'équivalence.

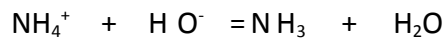


12.

On dose un mélange d'ions ammonium et d'acide borique. Les deux réactions de dosage sont alors les suivantes :



$$K_1^\circ = K_{a1} \cdot /K_e = 10^{4,8}$$



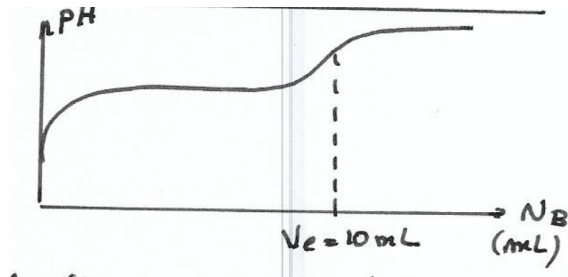
$$K_2^\circ = 10^{4,7}$$

Les deux dosages sont alors simultanés ( $\Delta pK_a = 0,1 < 4$ ).

On aura un seul saut de pH

A l'équivalence,  $n(\text{H}_3\text{BO}_3) + n(\text{NH}_4^+) = C_b V_E$

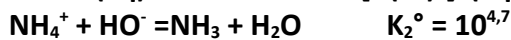
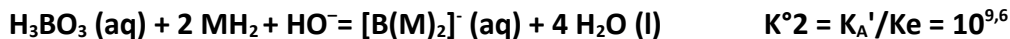
$V_e = 10 \text{ mL}$



13. Il n'est donc pas possible d'accéder aux deux concentrations de chacun des deux acides simultanément.

14.

Dans ce dosage, l'acide borique est cette fois dosé en présence de mannitol cf question 9 qui forme un complexe stable avec l'ion tétrahydroxyborate. On dose ainsi d'abord l'acide borique puis l'ammonium selon les deux réactions de titrage ci-dessous qui sont alors successives au vu des valeurs des constantes ;



comme le confirme les deux sauts de pH visibles sur le graphe.

La courbe 1 est associée à l'acide borique et la courbe 2 au complexe  $[\text{B(M)}_2]^-$ .

A chacune des équivalences les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

A la première équivalence,

$$n(\text{H}_3\text{BO}_3) = n(\text{HO}^-)_{\text{apportés}} \quad 10 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 10^{-1} \cdot V_{e1}$$

$V_{e1} = 5 \text{ mL}$

A la deuxième équivalence,

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{HO}^-)_{\text{apportés}} \quad 10 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 10^{-1} \cdot (V_{e2} - V_{e1})$$

$V_{e2} = 10 \text{ mL}$

On retrouve bien les valeurs des volumes équivalents lues sur le graphe..

15. A la première demi-équivalence, on peut utiliser  $Q_{req}$  comme à la question 9.

$$[\text{H}_2\text{BO}_3] = C_A V_E / 2V_t = [\text{BM}_2]^- \quad V_t = V_E + 2,5 \text{ mL} \quad [\text{MH}_2] = \text{constante} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K^{\circ 2} = ([BM_2^-]c^{o3})/([H_2BO_3][MH_2]^2[HO^-]) = ([H^+]c^o)/[MH_2]^2Ke = K_{a1} \cdot \beta / Ke$$

$$\beta = [H^+]c^o / ([MH_2]^2 \times K_{A1})$$

On lit pH = 4,5 , numériquement  $\beta = 10^{-4,5} / 10^{-9,2} = 10^{4,7}$  à comparer à  $10^{4,8}$  ce qui est cohérent.

**16.** L'acidité du couple (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) a été renforcée par la présence du mannitol. On dose séparément l'acide borique puis les ions ammoniums ; **on a ainsi accès aux quantités propres en ions ammonium et en acide borique.**