

PARTIE 1

1/22

LE DIBROME

- 1) Règle de Klechkowski : remplissage des OA par énergie ↑
Règle de Pauli : au max 2 e⁻ par OA

2 $Z_{Br} = 35$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$
↳ 7 e⁻ de valence

- 2) Avant dernière colonne (colonne 7) et 4^e ligne
→ Colonne de halogène : F, Cl, I.

3) $|\overline{Br} - \underline{Br}|$

- 4) Br₂ (g) absorbe la lumière visible avec un max pour
 $\lambda \approx 420 \text{ nm} \Rightarrow$ Bleu/violet

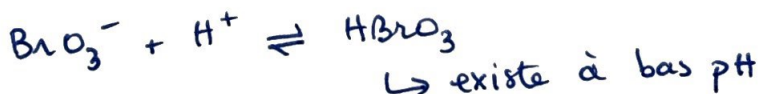
→ nous apparaît de la couleur complémentaire : jaune-orange

5)

	no(Br)
Br ₂	0
Br ⁻	-I
BrO ₃ ⁻	+V
HBrO ₃	+V

car 0 à no = -II
et H a' no = +I

no		pH
+V	HBrO ₃ (D) BrO ₃ ⁻ (C)	
0	Br ₂ (B)	
-I	Br ⁻ (A)	



- 6) Réaction inverse de la dismutation
→ mediamutation



- 8) Il faut que $1 \leq pH \leq 3,9$ pour que Br⁻ puisse réagir avec BrO₃⁻ (cf diag E-pH) → domaines disjoints.

- 2 Il faut aussi que $\Delta E^\circ \geq 0,2 V$ pour que la réaction soit quantitative :
Ici, $E^\circ_{Br_2/Br^-} = 1,09 V$ et $E^\circ_{BrO_3^-/Br_2} = 1,51 V$ $\Delta E^\circ = 1,51 - 1,09 = 0,42 V > 0,2 V$ OK.

9) $v = k [\text{BrO}_3^-]^a [\text{Br}^-]^b [\text{H}_3\text{O}^+]^c$

10) À $t=0$ s, $[\text{Br}^-]_0 \gg [\text{BrO}_3^-]_0$ Conséquence: $[\text{Br}^-]_0 \approx [\text{Br}^-](t)$
 $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \gg [\text{BrO}_3^-]_0$ $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \approx [\text{H}_3\text{O}^+](t)$

2 $\rightarrow$ concentrations considérées constantes pendant la réaction : méthode de dégénérescence de l'ordre

on peut écrire: $v = k_{\text{app}} [\text{BrO}_3^-]^a$ avec $k_{\text{app}} = k [\text{Br}^-]^b [\text{H}_3\text{O}^+]^c$

11) À $t_{1/2}$, $[\text{BrO}_3^-]_{1/2} = \frac{[\text{BrO}_3^-]_0}{2}$

1 on lit sur le graphe à $C = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $t_{1/2} = 1,8 \times 10^3 \text{ s} = 1800 \text{ s}$

12)* Dans le cas où $a=1$:

$$v = - \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{BrO}_3^-] \quad (\Rightarrow) \quad \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{[\text{BrO}_3^-]} = -k_{\text{app}} dt$$

1 $(\Rightarrow) \quad [\text{BrO}_3^-] = [\text{BrO}_3^-]_0 \exp(-k_{\text{app}} t)$

* Dans le cas où $a=2$:

$$v = - \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{BrO}_3^-]^2 \quad (\Rightarrow) \quad \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{[\text{BrO}_3^-]^2} = -k_{\text{app}} dt$$

1 $(\Rightarrow) \quad \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]} = \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_0} + k_{\text{app}} t$

13) $\ln [\text{BrO}_3^-]$ en fonction du temps est une droite (figure 4)

$\rightarrow$ ordre 1

1 $\frac{1}{[\text{BrO}_3^-]}$ ne semble pas être une droite $\neq$ ordre 2.

14) Nombreux méthodes. Pour $[\text{Br}^-]_0$ qui varie et $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ fixe:

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{0,10}{0,15} \right)^b = \frac{4,1}{6,2} \quad \text{d'où } b=1$$

2 Pour $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ qui varie: $\frac{v_1}{v_3} = \left(\frac{0,10}{0,20} \right)^c = \frac{4,1}{16,4} \quad \text{d'où } c=2$

(15) on a $v_0 = k [\text{BrO}_3^-]_0 [\text{Br}^-]_0 [\text{H}_3\text{O}^+]_0^2$

d'où $k = \frac{4,1 \times 10^{-5}}{10^{-3} \times 0,1 \times (0,1)^2}$ à $v_{0,1}$.

$$k = 41 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

PARTIE (2)

L'ALUMINIUM

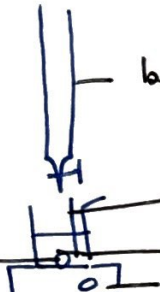
125

16) K_5 est le produit de solubilité de $Al(OH)_3(s)$, c'est à dire la constante d'équilibre de la réaction de dissolution donnée.

$$17) K = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]} \quad \text{or} \quad K_5 = \frac{[Al^{3+}][OH^-]^3}{c^{o4}} \quad (\Rightarrow)$$

$$\text{et} \quad \beta = \frac{[Al(OH)_4^-] c^{o4}}{[Al^{3+}][OH^-]^4} \quad (\Rightarrow)$$

$$K = \frac{\beta [Al^{3+}][OH^-]^4}{c^{o4} [OH^-]} = \boxed{\beta K_5 = K}$$

18)  burette avec soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

électrode double de pH-métrie (ou 2 électrodes).

bécher avec solution d'acide nitrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

barreau aimanté agitateur magnétique et sulfate d'aluminium à c inconnue

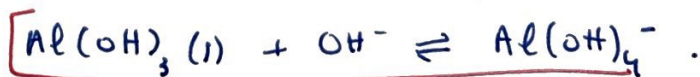
19) Selon l'énoncé, acide nitrique = mono acide fort : réagit en premier :



Etape (2) : la solution se trouble $\Rightarrow$ précipitation :



Etape (3) : formation d'un ion et disparition du solide :



20) Le volume de soude a verser pour consommer tout Al^{3+} (fin étape 2), est : $V_{eq} = 14 \text{ mL} - 4 \text{ mL} = 10 \text{ mL}$.

A l'équivalence : $n_{Al^{3+}} = \frac{1}{3} n_{OH^-}$

$$C_{Al^{3+}} V_0 = \frac{1}{3} C_{OH^-} V_{eq} \quad (\Rightarrow) \quad C_{Al^{3+}} = \frac{1 \times 10}{3 \times 40}$$

$$\boxed{C_{Al^{3+}} = 8,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

21) Apparition du solide à $V \approx 4 \text{ mL}$ avec un $\text{pH} \approx 4$.

À cet endroit, le solide existe, on peut écrire K_s :

$$K_s = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

$$\approx 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \left(\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \right)^3 = 0,08 \times (10^{-10})^3$$

$$K_s \approx 10^{-31}$$

$$\text{soit } \text{p}K_s \approx 31$$

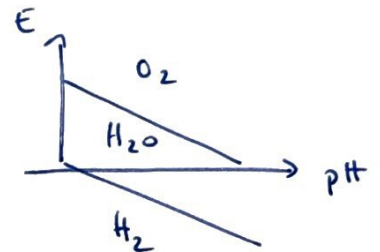
22) cf cours

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

pour $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

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

pour $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

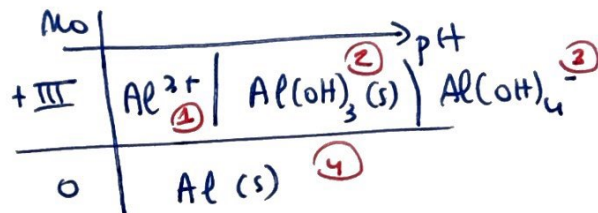


23) $\text{Al}(\text{OH})_3 (s)$: $\text{no}(\text{Al}) = +\text{III}$

Al^{3+} : $\text{no}(\text{Al}) = +\text{III}$

$\text{Al} (s)$: $\text{no}(\text{Al}) = 0$

$\text{Al}(\text{OH})_4^-$: $+\text{III}$.



24) Frontière entre Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_3 (s)$:



$$K_s = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 \Leftrightarrow K_s = [\text{Al}^{3+}] \frac{K_e^3}{[\text{H}^+]^3} \quad \text{car } K_e = [\text{OH}^-] [\text{H}^+]$$

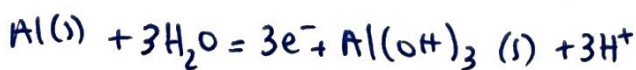
$$\text{D'où } [\text{H}^+]^3 = \frac{[\text{Al}^{3+}] K_e^3}{K_s}$$

$$\text{à la frontière : } \text{pH}_A = -\frac{1}{3} \log c_{\text{Al}} + \text{p}K_e - \frac{1}{3} \text{p}K_s$$

$$= -\frac{1}{3} \log 10^{-2} + 14 - \frac{1}{3} \times 32$$

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

25) Frontière $\text{Al}(s) / \text{Al}(\text{OH})_3 (s)$



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{H}^+]^3}{c^0}$$

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

$\text{Al}(s) / \text{Al}(\text{OH})_4^-$



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-] [\text{H}^+]^4}{c^0}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{3} \log [\text{Al}(\text{OH})_4^-] - \frac{0,06 \times 4}{3} \text{ pH}$$

1 pente de -0,06

pente de -0,08

-0,08 pH

(2)

26) Frontière entre $Al(s)$ et Al^{3+}



$$* E = E^{\circ} + \frac{0,06}{3} \log \frac{[Al^{3+}]}{c^{\circ}}$$

2

$$+ E_{fr} = E^{\circ} + \frac{0,06}{3} \log C_{tracé} \quad \Leftrightarrow \quad E^{\circ} = E_{fr} - \frac{0,06}{3} \log 10^{-2}$$

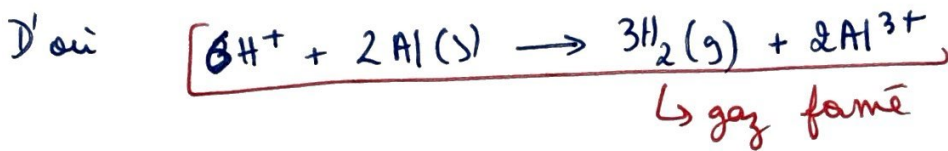
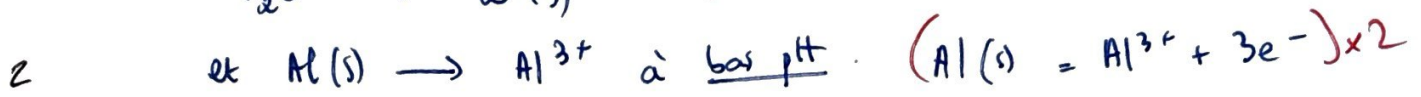
par lecture $\rightarrow \approx -1,6 V + 0,04 V$

$$\boxed{E^{\circ} \approx -1,56 V}$$

27) solution d'acide concentrée :

milieu aqueux (présence d'eau) à bas pH.

$Al(s)$ et H_2O dans des domaines disjoints.



28) De même, $H(s)$ domaine disjoint de l'eau à $pH \approx 7$ (eau de pluie).

1 $\exists$ se forme $Al(OH)_3(s)$ qui va former une couche de solide autour de $Al(s)$ et le protéger, car $Al(OH)_3(s)$ est stable dans l'eau.