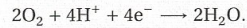


Exercice 2

Exercice 1

1. D'après le texte, on a réduction du dioxygène à la cathode soit :



À l'anode on a réduction de l'argent en présence d'ions Cl^- , soit avec le couple AgCl/Ag :



Il y a consommation d'ions H^+ avec la réduction du dioxygène, le pH doit augmenter.

2. Le surpotentiel est la différence entre le potentiel théorique du couple considéré à cette électrode et le potentiel appliqué à l'électrode. On constate que le système de l'argent est rapide alors que celui de l'eau est lent.

3. La vitesse de réaction surfacique peut s'écrire :

$$v = \frac{1}{S} \frac{d[\text{Ox}]}{dt} = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}.$$

La quantité d'électricité échangée dans la sonde de Clark, vaut : $dq = 4F d\xi$ où F est la constante de Faraday. On a donc une intensité du courant donnée par :

$$I = \frac{dq}{dt} = 4F \frac{d\xi}{dt} = 4FSv.$$

4. La limite du courant cathodique (partie $i < 0$) est due à la diffusion des molécules de dioxygène dans la solution. La seconde branche du système de l'oxygène correspond à l'oxydation de l'eau qui est le solvant en quantité ultramajoritaire, il n'y a pas de phénomène de diffusion et donc pas de courant limite.

L'anode est en argent, c'est un solide et il n'y pas de phénomènes de transport.

5. L'intensité du courant ne dépend que des paramètres de la membrane et le seul terme non constant dans l'expression fournie par l'énoncé est la concentration en dioxygène. C'est donc la diffusion de O_2 à travers la membrane qui est le facteur limitant l'intensité. En régime stationnaire le gradient de la concentration dans la cellule est constant puisque l'intensité est constante (il y a autant de molécules qui arrivent que de molécules consommées). Le transport de O_2 à l'intérieur de la cellule et sa réduction sont rapides devant la diffusion à travers la membrane, on en déduit que O_2 ne peut s'accumuler à l'intérieur de la cellule et que sa concentration à l'intérieur de la cellule sera faible en régime stationnaire.

6. On peut adopter un modèle unidimensionnel. On a :

$$\|\vec{\text{grad}} [\text{O}_2]\| = \frac{[\text{O}_2]_{\text{surface}} - [\text{O}_2]_{\text{intérieure}}}{\delta_m} \approx \frac{[\text{O}_2]_{\text{surface}}}{\delta_m} = \frac{K_m [\text{O}_2]}{\delta_m}.$$

Ainsi, la densité de courant de particules est telle que :

$$\|\vec{j}\| \approx D_{m\text{O}_2} \frac{K_m [\text{O}_2]}{\delta_m}.$$

La quantité de O_2 apportée à l'électrode par unité de temps est donnée par le flux de j à travers la surface S :

$$\|\vec{j}\| S \approx D_{m\text{O}_2} S \frac{K_m [\text{O}_2]}{\delta_m}.$$

On obtient ainsi la charge produite par unité de temps et donc le courant i :

$$i \approx 4FD_{m\text{O}_2} S \frac{K_m [\text{O}_2]}{\delta_m}.$$

1. Le montage est classique, mais il est peut-être plus facile de commencer en repérant les appareils électriques. 4 en série dans le circuit est un microampèremètre, 5 est un générateur de tension et 6 un voltmètre branché entre l'électrode de référence 3 et l'électrode de travail 2. L'électrode 1 est donc la contre-électrode.

2. Voir Figure 5.26 :

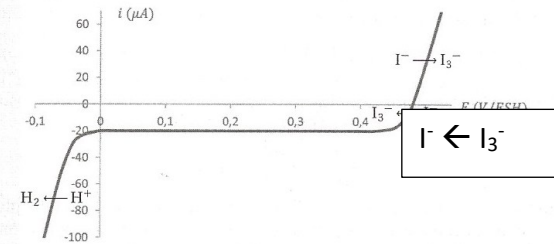
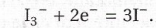


Figure 5.26. Analyse des courbes courant-potential pour le procédé à diaphragme.

3. Le couple I_3^-/I^- est rapide, car il n'y a pas de surpotentiel.

4. On observe un palier de diffusion, la vitesse de la réaction est limitée par les phénomènes de transport.

5. On a pour demi-équation électronique :



On demande ici le potentiel d'équilibre. Écrivons la formule de Nernst en tenant compte des concentrations données pour I_3^- et I^- dans l'énoncé :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_2(C^-)^2}{C_1^3} \right) = 0,48 \text{ V}.$$

La valeur est cohérente avec celle de la courbe.

6. Etape 1 : pourcentage massique en cuivre de la bouillie 20%

$$\frac{m(\text{Cu})}{m(\text{bouillie})} = 20\% = 0,2$$

$$m(\text{Cu}) = 13,5 \times 0,2$$

$$n(\text{Cu}) = \frac{13,5 \times 0,2}{63,5} = 0,043 \text{ mol de 1L de (S)}$$

Etape 2 : prélèvement de 20 mL de (S) soit $\frac{1}{50}$ de (S)

$$n_i(\text{Cu}^{2+}) = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = \frac{m(\text{Cu})}{50}$$

$$n_i(\text{I}^-) = \sqrt{KI} \times C = 50 \cdot 10^{-3} \times 2$$

$$n_i(\text{I}^-) = 0,1 \text{ mol}$$

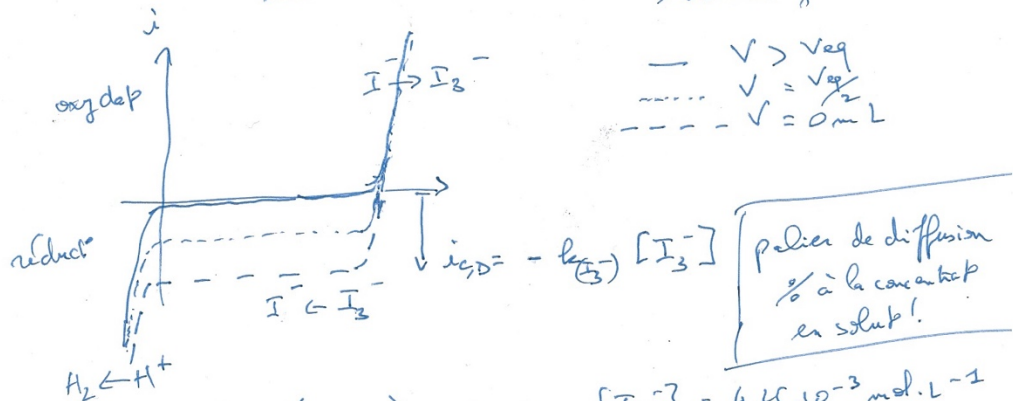
donc avant la réaction de $2\text{Cu}^{2+} + 5\text{I}^- = 2\text{CuI}(s) + \text{I}_3^-$
supplémentaire, $n_i(\text{I}^-)$ en large excès

A la fin de l'étape (2) avant dosage de I_3^- et après réaction précédente

I_3^- est minoritaire avec $n(\text{I}_3^-)_{\text{final}} = \frac{n_i(\text{Cu}^{2+})}{2}$

$$\text{et } \begin{cases} [\text{I}_3^-]_{\text{final}} = 4,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow 4,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ [\text{I}^-]_{\text{final}} \approx \frac{0,1}{0,1} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

ultra-minoritaire
concentration identique pour équilibre en excès
ultra-majoritaire



• Pour $V_{\text{ajouté}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 0 \text{ mL}$ $[\text{I}_3^-] = 4,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et $i_{c,D} \approx -10 \mu\text{A}$

La courbe de réf. 5-16 - a donné $i_{c,D} \approx -20 \mu\text{A}$ pour

$$[\text{I}_3^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour une concentration $[\text{I}_3^-] \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

soit $L \otimes$ + faible le palier et bien % par 2 en valeur absolue.

• Pour $V_{\text{ajouté}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) > V_{\text{eq}}$

+ les ions I_3^- ont été consommés par la réaction de dosage (très et rapide) si bien qu'il n'y a pas de réduction de I_3^- et $i_c = 0$ jusqu'à atteindre le mur du solvant ($\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$).

• Pour $V_{\text{ajouté}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = \frac{V_{\text{eq}}}{2}$ situation intermédiaire avec $\rightarrow -5 \mu\text{A}$

$$[\text{I}_3^-] = \frac{[\text{I}_3^-]_{\text{ajouté}}}{2} = 0 \text{ car } i_{c,D} \text{ le palier de diff est \% par 1}$$

Pour un $V_{\text{ajouté}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 0$

Δi_c il s'agit d' dosage potentiométrique à courant imposé

$i_a = 1 \mu\text{A}$ (cas d' électrolyse où un géné impose le courant)

$$\Delta E = E_a - E_c \approx 0 \text{ V avec } E_a \approx E_c \approx 0,48 \text{ V}$$

7. Pour $V = \frac{V_{\text{eq}}}{2}$, l'imbalance reste fixée à $1 \mu\text{A}$ et $E_a - E_c \approx 0 \text{ V}$ en core avec présence de I_3^-

Pour $V > V_{\text{eq}}$, $[\text{I}_3^-] \rightarrow 0$ et avec $i_a = i_c = 1 \mu\text{A} \rightarrow$ réduct de H^+ (de l'eau)

$$\Delta E \approx 0,46 - (-0,02) = 0,46 \text{ V}$$

Il y a presque variation de ΔE à l'équivalence

\rightarrow justifie le ΔE !!
car c'est l'oxydant réduct $\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}^-$
remplacé par $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$

8. $V_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$

$$\frac{n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{\text{introduit}}}{2} = n(\text{I}_3^-)_{\text{présent}}$$

$$C(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{\text{introduit}} \times V_{\text{eq}} = \frac{10^{-1} \times 10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = n(\text{I}_3^-)_{\text{présent}}$$

Il y avait donc $n(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-3} \text{ mol}$ de Cu^{2+} à l'étape 2 soit environ $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

CCINP 2019 PSI – Diagramme potentiel-pH

Composition de l'atome

Q7• Composition du $^{207}_{82}\text{Pb}$:
82 électrons ; 82 protons (neutre) et $207-82=125$ neutrons.

Diagramme potentiel-pH du plomb

Q8• Détermination du nombre d'oxydation du plomb dans chaque espèce :

L'espèce	$\text{Pb}_{(s)}$	$\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$	$\text{PbO}_{2(s)}$	$\text{PbO}_{(s)}$	$\text{HPbO}_{2(aq)}^-$	$\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$
n.o	0	II	IV	II	II	VIII/III
Domaine	Existence	Prédominance	Existence	Existence	Prédominance	Existence

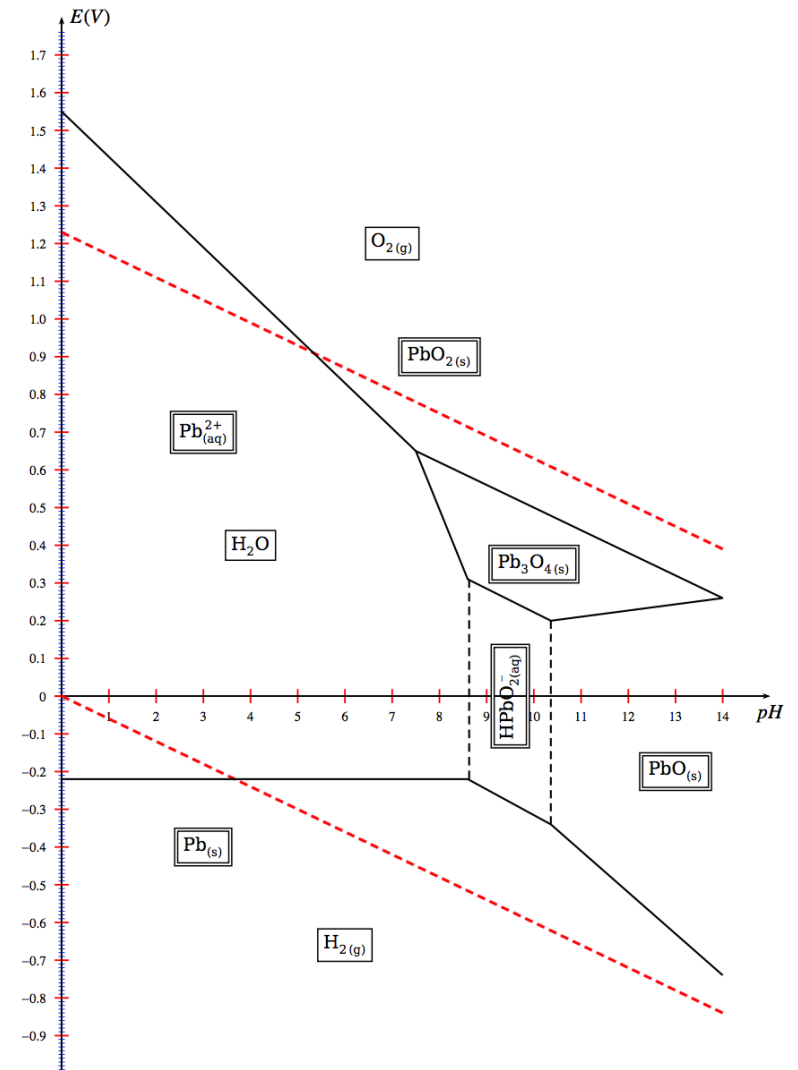
Le nombre d'oxydation de Pb_3O_4 est fractionné, donc il n'est pas compatible avec la quantification de la charge puisque le n.o est la charge formelle (multiple de e) qui apparaît sur un élément chimique supposant que toutes les liaisons sont ioniques.

Explication :

Sachant que $3\text{PbO} + \text{PbO}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}_3\text{O}_4$

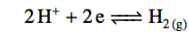
Il est constitué de deux molécules de PbO (dont le n.o est II) et une molécule de PbO_2 (dont le n.o est IV) donc la valeur calculée est une valeur moyenne.

Donc de ce point de vue la quantification est respectée pour ce composé à valence mixte.

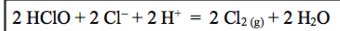


Q9• Les demi-équations redox de l'eau :

► Pour le couple H^+/H_2 :



Q41. En acidifiant le milieu, on va reformer du $Cl_{2(g)}$ selon la réaction (voir Q40 : 1 – 2) :



or le **dichlore est un gaz toxique** d'où le danger si on se trouve en milieu clos.

B – Dosage par une méthode d'oxydoréduction

Q42. L'énoncé manquait de précision, il aurait fallu préciser que le degré chlorométrique donnait le volume de $Cl_{2(g)}$ dégagé en Litre.

Pour un degré chlorométrique de 36, 1 L d'eau de Javel libère 36 L de $Cl_{2(g)}$, or ici le berlingot ne contient que 250 mL d'eau de Javel, donc le volume de dichlore dégagé vaut 9,0 L.

On se place dans les conditions normales de température et de pression : $T = 0^\circ C = 273 K$ et $P = P_{atm} = 1,013.10^5 Pa$, cela donne une quantité de matière de $Cl_{2(g)}$ dégagé (en supposant qu'il s'agisse d'un gaz parfait) :

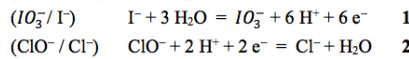
$$n(Cl_{2(g)}) = \frac{PV}{RT} = 0,409 \text{ mol}$$

Q43. L'introduction de HCO_3^- en excès conduit à l'équilibre (autoprotolyse) : $2 HCO_3^- = CO_3^{2-} + H_2CO_3$

avec : $[CO_3^{2-}] = [H_2CO_3]$, d'où en considérant les deux couples mis en jeu, il y a deux écritures possibles pour le pH de la solution obtenue :

$$\begin{cases} pH = pK_{A1} + \log \left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \right) \\ pH = pK_{A2} + \log \left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \right) \end{cases} \text{ donc } 2 pH = pK_{A1} + pK_{A2} \Leftrightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2}) = 8,3 \text{ (idem énoncé)}$$

Q44. D'après les diagrammes E-pH, la réaction entre I^- et HClO à $pH = 8,3$ conduit à la formation de IO_3^- et Cl^- .

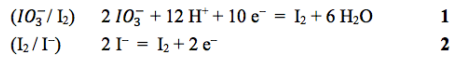


Alors $1 + 3 \times 2$ donne : $I^- + 3 ClO^- = IO_3^- + 3 Cl^-$

Q45. Pour $pH > 7,6$, IO_3^- et I^- peuvent être en équilibre, par contre lorsque $pH < 7,6$ alors ces deux espèces ne peuvent plus être en équilibre, elles vont réagir pour former I_2 : il y aura donc médiamutation.

Je ne vois pas comment rédiger la réponse à cette question...

Réaction de médiamutation :



Alors $\frac{1}{2}(1 + 5 \times 2)$ donne : $IO_3^- + 5 I^- + 6 H^+ = 3 I_2 + 3 H_2O$

Q46. La réaction de dosage est celle de la question 44. A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, cela donne :

$$n(I^-)_{versé} = \frac{1}{3} n(HClO)_{initial} \Leftrightarrow C'V_{éq} = \frac{1}{3} [HClO]_0 V_0 \Leftrightarrow V_{éq} = \frac{[HClO]_0 V_0}{3 C'}$$

$$\text{Or } [HClO]_0 = \frac{1}{4} \times \frac{n(HClO)}{V_{berlingot}} = \frac{1}{4} \times \frac{0,409}{0,250} = 0,409 \text{ mol. L}^{-1}$$

D'où le volume équivalent : $V_{éq} = 27,3 \text{ mL}$

CCINP 2020 PSI – Diagramme E-pH et dosage Eau de Javel

Partie VI - Chlore et eau de Javel

Classification périodique des éléments

Q33 et 34.

Na est sur la troisième période, première colonne (alcalins comme K et Li)
Cl est sur la troisième période, avant-dernière colonne (halogènes comme F, I et Br).

Q35. G dépend de la température, de la concentration des ions et de leurs mobilités.

La cellule A va servir pour la conductimétrie. L'autre cellule est une électrode de verre, utilisée en ph-métrie.

Q36. Par lecture graphique, nous lisons une concentration de 6mmol/L pour une conductivité de 780µS. En tenant compte du facteur de dilution, la concentration de la solution initiale est donc de 6mol/L.

Diagramme potentiel -pH (E-pH) du chlore et de l'iode

Les espèces prises en compte dans les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode (**figure 19**) sont respectivement $HClO$, Cl^- , ClO^- , $Cl_{2(aq)}$ et $I_{2(aq)}$, IO_3^- , I^- .

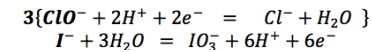
Ces diagrammes sont construits pour une concentration totale en espèce dissoute de 0,1 mol.L⁻¹.

Q37. $HClO$ ($no = +I$), Cl^- ($no = -I$), ClO^- ($no = +I$), $Cl_{2(aq)}$ ($no = 0$)

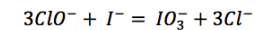
Donc Cl^- est en bas (C), $Cl_{2(aq)}$ est juste au-dessus (B)

$HClO$ (acide) donc A et ClO^- (base donc D) sont au-dessus.

Q38. On a réaction entre les deux couples (IO_3^- , I^-) et (ClO^- , Cl^-), I^- et ClO^- réagissant entre car ils ont des domaines disjoints. L'ion iodure est en excès car on veut doser l'ion hypochlorite de l'eau de Javel.



Dont le bilan est :

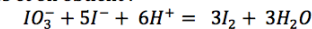


Réaction totale dans le sens direct.

Q39. Réaction entre les couples : (IO_3^- , I_2) et (I_2 , I^-)

L'ion iodate et l'ion iodure réagissent pour former du diiode, réaction opposée à la dismutation, appelée médiamutation.

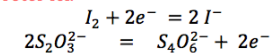
On écrit les deux demi-couples et on obtient :



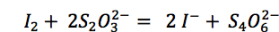
Réaction totale dans le sens direct.

Q40. Si on avait acidifié avant l'ajout des ions iodure, on aurait formation de dichlore peu soluble qui se serait échappé sous forme gazeuse.

Q41. Bizarrement le couple du thiosulfate de sodium n'est pas fourni. Etonnant pour des PSI. Beaucoup d'étudiants ont dû s'arrêter ici.



BILAN :



Réaction totale dans le sens direct.

Q42. Il faut maintenant faire le bilan de matière.

Au départ, $\frac{C_0 V_{init}}{100}$ mol de ClO^- qui deviennent $\frac{C_0 V_{init}}{300}$ mol de IO_3^- , qui deviennent finalement :

$$n_o = \frac{C_0 V_{init}}{100} \text{ mol de } I_2.$$

Le bilan de matière à l'équivalence pour le dosage final est : $2n_o = C_1 V_{éq}$

On obtient finalement :

$$C_o = 50 \frac{C_1 V_{éq}}{V_{init}}$$

CCINP 2013 PSI – Dosage pH – E-pH

PARTIE CHIMIE.

A1) Dessin habituel : cube de côté a , un atome à chaque sommet et au milieu de chaque face.

A2) Le contact se fait selon la diagonale d'une face de cube : $4R_{Al} = a\sqrt{2}$.

A3) Un atome au sommet appartient à huit cubes différents, donc en fait compte pour $1/8$ d'atome. Un atome au centre de face appartient à deux cubes différents donc compte pour $1/2$.

Bilan : $8 \cdot (1/8) + 6 \cdot (1/2) = 4$ atomes par maille.

A4) La compacité c est le rapport du volume occupé par les quatre atomes sur le volume de la maille. $c = \frac{4 \cdot \frac{4\pi}{3} R_{Al}^3}{a^3}$. Avec la relation obtenue en A2, on obtient : $c = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74$.

A5) La masse d'un atome d'Al est $m = M/N_A$. La maille de volume a^3 contient 4 atomes. La masse volumique est donc : $\rho_{Al} = \frac{4m}{a^3} = \frac{4M}{4\sqrt{2}N_A R_{Al}^3} \approx 2700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Ce qui correspond à une densité de 2,7 par rapport à l'eau.

B6) K_s est la constante de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium. β est la constante de formation globale du complexe aluminate (à relier à sulfate).

B7) La troisième réaction est la somme des deux premières donc $K = \beta \cdot K_s$.

B8) La solution à doser est dans un bécher, la solution dosante est dans la burette graduée. On assure l'homogénéité de la solution avec un agitateur magnétique. On plonge la double-électrode du pH-mètre dans la solution à doser.

B9) On mesure en fait une différence de potentiel.

B10)

Etape 1 : dosage de l'acide nitrique, acide fort, selon la réaction $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$

On distingue à la fin de l'étape 1 le saut de pH correspondant à l'équivalence.

Etape 2 : dosage de Al^{3+} selon $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3(s)$

Etape 3 : dosage de l'hydroxyde d'aluminium pour former l'aluminate selon :

$Al(OH)_3(s) + OH^- = Al(OH)_4^-$

B11) Le volume de soude à verser pour doser Al^{3+} est $(13,8 - 3,7) = 10,1 \text{ mL}$, ce qui correspond à $10,1 \text{ mmol}$ de soude versée, soit $10,1/3 \text{ mmol}$ d'ions Al^{3+} à doser dans un volume de 40 mL . La concentration c est donc $10,1/120 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit environ $0,084 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B12) L'apparition de $Al(OH)_3$ a lieu pour un volume de base ajouté de $3,7 \text{ mL}$ à un pH voisin de 4. A ce moment la concentration en Al^{3+} est d'environ $0,077 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[OH^-] \approx 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ce qui permet d'évaluer $K_s \approx 7,7 \cdot 10^{-32}$ soit $pK_s \approx 31$.

A l'équivalence de l'étape 3, on peut évaluer le pH à 12, et $10,1/3 \text{ mmol}$ d'aluminate pour un volume total de $57,2 \text{ mL}$. On évalue donc $[OH^-] \approx 10^{-2} \text{ M}$ et $[Al(OH)_4^-] \approx 59 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en déduit $K \approx 5,9$ puis $\beta = K/K_s \approx 8 \cdot 10^{33}$.

C13) Couple O_2/H_2O : $O_2 + 4e + 4H^+ = 2H_2O$ $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

Couple H_2O/H_2 : $2H^+ + 2e = H_2$ $E = 0,0 - 0,06 \text{ pH}$.

C14) Les deux droites précédentes dessinent deux frontières obliques et délimitent trois zones. Du haut vers le bas, on a successivement les zones de prédominances de O_2 , puis H_2O et H_2 .

D15) $n_0 = 0$ pour Al ; $n_0 = 3$ pour les trois autres espèces. Al^{3+} apparaît comme un acide, $Al(OH)_4^-$ comme une base, et $Al(OH)_3$ comme un amphotère. On peut donc affirmer :

1 : Al^{3+} 2 : $Al(OH)_3$ 3 : $Al(OH)_4^-$ 4 : $Al(s)$.

D16) A la frontière 1|2, on néglige la présence de la forme aluminate, ce qui donne $[Al^{3+}] = 0,01 \text{ M}$. On est à la limite d'apparition de l'hydroxyde donc $K_s = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3$, ce qui permet de calculer pOH puis d'obtenir $pH_A = 4$. (Calcul exact).

D17) En fait, il y a cinq segments.

Pour les trois segments non verticaux, il suffit d'isoler le couple en question, d'écrire la loi de Nernst et d'isoler l'influence du pH.

Segment le plus à gauche, couple Al^{3+}/Al , pente nulle.

Segment intermédiaire 2|4, couple $Al(OH)_3/Al$,

$Al(OH)_3 + 3e + 3H^+ = Al + 3H_2O$ pente $-0,06 \text{ V}$

Dernier segment 3|4, couple $Al(OH)_4^-/Al$,

$Al(OH)_4^- + 3e + 4H^+ = Al + 4H_2O$ pente $-0,08 \text{ V}$

D18) On reprend le premier segment de la question D17. La loi de Nernst donne :

$E = -1,71 \text{ V} = E^\circ(Al^{3+}/Al) + 0,02 \cdot \log_{10}([Al^{3+}])$ avec $[Al^{3+}] = 0,01 \text{ M}$.

Soit donc $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,67 \text{ V}$

D19) Immunité : on est dans la zone de stabilité de l'aluminium métal, donc dans la zone 4.

Immunité : zone 2, l'eau attaque l'aluminium métal mais l'oxyde solide qui se forme à la surface du métal va le protéger de l'eau.

Corrosion : zones 1 et 3. Les produits de l'attaque de l'aluminium par l'eau sont solubles donc n'isolent pas le métal de l'eau.

D20) L'eau est réduite en dihydrogène et il se forme Al^{3+} en milieu fortement acide. Le bilan est le suivant : $3Al + 6H^+ = 3Al^{3+} + 3H_{2(g)}$.

D21) L'eau de pluie a un pH moyen plus ou moins proche du pH attendu de l'eau pure (pH=7). Dans ces conditions, il se forme l'hydroxyde solide qui va protéger le métal (passivation).

E22) La densité des alliages d'aluminium est nettement plus faible que celle des aciers. On a donc des structures plus légères, moins sensibles à la corrosion que les aciers, mais plus chères.

F23) La treizième colonne, et ligne 3, donne la structure externe $3s^2 3p$. On peut maintenant compléter : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Quand un atome d'Al aura perdu 3 électrons ($+III$), il aura la configuration d'un gaz rare donc très stable.

Dans Al_2O_3 , comme O est le plus électronégatif, son no est $-II$, ce qui conduit un no $= +III$ pour Al.

F24) Les enthalpies de formations des métaux sont nulles, et on obtient :

$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = -1673 + 824 = -849 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, soit une réaction endothermique. On peut donc envisager, comme dans la question suivante, une augmentation de température du système réactionnel pendant la réaction.

F25) Nous allons directement supposer qu'on obtient les produits à l'état liquide. Il faudra évidemment obtenir une température finale $T_F > 2050 \text{ }^\circ\text{C}$.

Etat initial : 1 mol de Fe_2O_3 et 2 mol d'Aluminium, à 25°C sous 1 bar.

Etat final : 2 mol de fer et 1 mol de Al_2O_3 , sous 1 bar, à l'état liquide à T_F .

L'évolution est adiabatique monobare, on obtient $\Delta H = Q = 0$. On peut maintenant prendre le chemin qu'on veut :

Etape 1 : réaction chimique totale à $T_i = 25^\circ\text{C}$. $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ$

Etape 2 : passage isobare de T_i à T_F , avec changement d'état des deux espèces.

$\Delta H_2 = \{2C_p(Fe) + C_p(Al_2O_3)\}(T_F - T_i) + 2\Delta H^\circ_{fus}(Fe) + \Delta H^\circ_{fus}(Al_2O_3)$

On a alors $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H = 0$ et on sort $(T_F - T_i)$.

On obtient : $T_F = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ + 2\Delta H^\circ_{fus}(Fe) + \Delta H^\circ_{fus}(Al_2O_3)}{2C_p^\circ(Fe) + C_p^\circ(Al_2O_3)} \approx 3250^\circ\text{C} > 2050^\circ\text{C}$.

Ensemble cohérent avec les données fournies.

F26) Conduction de la chaleur sur les rails métalliques.

CCINP 2014 PSI – Autour du Cu

A. Etude cristallographique du cuivre :

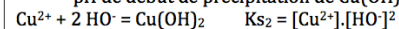
1. cfc :
2. Coordinence : nombre de plus proches voisins : 12
3. Relation de tangence : diagonale d'une face : $a\sqrt{2} = 4R$
4. Nombre d'atomes par maille : $8*(1/8) + 6*(1/2) = 4$
5. $C = \text{volume occupé par les atomes de la maille} / \text{volume de la maille} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\pi}{6}\sqrt{2} = 0,74$
structure compacte
6. $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M}{N_a a^3} = \frac{M\sqrt{2}}{8N_a R^3}$
7. $M = \frac{\rho 8N_a R^3}{\sqrt{2}} = \frac{8,9 \cdot 10^3 * 8 * 6,02 \cdot 10^{23} * (128 \cdot 10^{-12})^3}{\sqrt{2}} = 63,6 \text{ g.mol}^{-1}$...soit environ 64 nucléons dans le noyau, soit environ 32 protons et 32 neutrons, donc environ 32 électrons, soit une structure électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2 3d^{10} 4p^2$...Cu est certainement dans la 4^e période du tableau périodique, mais les candidats auront plus vite fait de consulter le tableau périodique de leur calculatrice.

B. Diagramme E-pH du cuivre :

8. Diagramme de prédominance

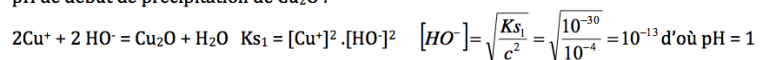
no	Domaine de prédominance	pH	Domaine d'existence
+II	Cu ²⁺	5	Cu(OH) ₂
+I	Cu ⁺	1	Cu ₂ O _(s)
0	Cu _(s)		

pH de début de précipitation de Cu(OH)₂ :



$$[\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-20}}{10^{-2}}} = 10^{-9} \text{ d'où pH} = 5$$

pH de début de précipitation de Cu₂O :



Etude du couple Cu(II)/Cu(I)

9. I = Cu⁺ ; II = Cu₂O ; III = Cu²⁺ ; IV = Cu(OH)₂

10. segment (a) : Frontière Cu²⁺ / Cu⁺ : Cu²⁺ + e⁻ = Cu⁺

$$\text{Loi de Nernst } E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \right) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$$

(Égalité des concentrations en espèces dissoutes sur la frontière)

11. segment (b) : Frontière Cu²⁺ / Cu₂O : 2Cu²⁺ + H₂O + 2e⁻ = Cu₂O + 2H⁺

Loi de Nernst $E = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[Cu^{2+}]^2}{[H^+]^2} \right) = E^\circ + 0,06 \cdot c + 0,06 \text{pH}$.

La pente de la droite est donc de 0,06V/upH.

Pour trouver l'ordonnée à l'origine on utilise la continuité en pH = 1, frontière entre Cu⁺ et Cu₂O : 0,16 = a + 0,06*1 d'où a = 0,1 V et l'équation du segment (b) : $E = 0,1 + 0,06 \text{pH}$.

Autre calcul (exact) : $E = E^\circ \left(\frac{Cu^{2+}}{Cu} \right) + 0,06 \cdot \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} \right) =$
 $= E^\circ \left(\frac{Cu^{2+}}{Cu} \right) + 0,06 \cdot \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{K_s} [OH^-]^2 \right) =$
 $= E^\circ \left(\frac{Cu^{2+}}{Cu} \right) + 0,06 \cdot \log \left(\frac{K_e^2 [Cu^{2+}]}{K_s [H^+]^2} \right) =$

qui montre que :

$$E^\circ \left(\frac{Cu^{2+}}{Cu} \right) = E^\circ \left(\frac{Cu^{2+}}{Cu} \right) + 0,06 \cdot \log \left(\frac{K_e^2}{K_s} \right) = 0,10 \text{ V}.$$

NB : il n'est pas précisé qu'on est à 25°C et que $RT \ln 10 / F = 0,06$

Etude du couple Cu(I)/Cu(0)

12. Frontière Cu⁺ / Cu : Cu⁺ + e⁻ = Cu $E = E^\circ(Cu^+/Cu) + 0,06 \cdot \log[Cu^+] = 0,52 - 0,12 = 0,40 \text{ V}$

C'est l'équation du segment (α)

Le point A est à la frontière entre Cu⁺ et Cu₂O, donc pour pH = 1 et E = 0,40 V

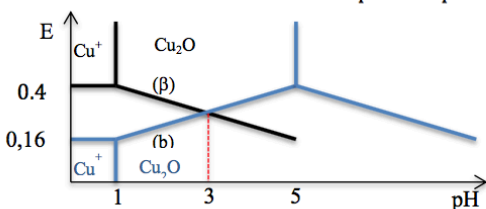
Segment (β) : frontière entre Cu₂O et Cu : Cu₂O + 2H⁺ + 2e⁻ = 2Cu + H₂O $E = E^\circ - 0,06 \text{pH}$
 donc une pente de -0,06 V/upH et par continuité en A 0,4 = E^o - 0,06*1 soit E^o = 0,46 V et

l'équation du segment (β) : $E = 0,46 - 0,06 \text{pH}$

Encore une fois un calcul théorique est possible, mais le sujet est déjà assez long comme ça !

Diagramme E-pH provisoire :

13. Les ions Cu⁺ et le solide Cu₂O ne peuvent pas avoir deux domaines de disjoints. Les ions Cu⁺



n'ont donc aucun domaine d'existence, alors que Cu₂O existera à partir du pH d'intersection de (b) et (β).

Intersection de (b) et (β) :
 $E = 0,46 - 0,06 \text{pH}$; $E = 0,1 + 0,06 \text{pH}$
 Pour $\text{pH} = 0,36 / 0,12 = 3$

Pour pH < 3 Cu(I) se dismute en Cu(0) et

Cu(II).

Diagramme E-pH du cuivre :

14. Potentiel standard de Cu²⁺ / Cu : procédons par combinaison linéaire des enthalpies libres standard de réaction

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu \quad (*) = (1) + (2) \quad \Delta_r G^\circ (*) = \Delta_r G^\circ(1) + \Delta_r G^\circ(2) = -2FE^\circ(*)$$

(F = constante de Faraday)

$$Cu^{2+} + e^- = Cu^+ \quad (1) \quad \Delta_r G^\circ(1) = -FE^\circ(1)$$

$$Cu^+ + e^- = Cu \quad (2)$$

$$\Delta_r G^\circ(2) = -FE^\circ(2)$$

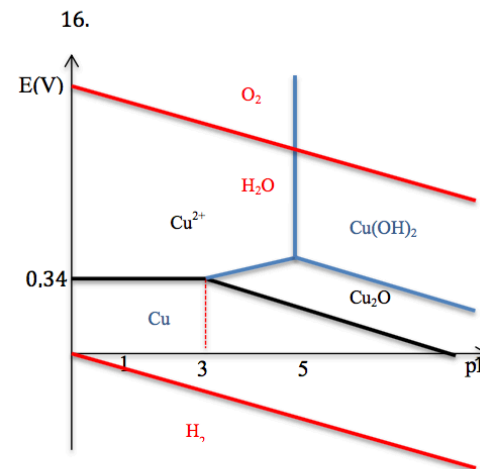
$$\text{d'où } E^\circ(*) = (E^\circ(1) + E^\circ(2)) / 2 =$$

$$(0,16 + 0,52) / 2 \quad E^\circ(*) = 0,34 \text{ V}$$

15. On applique la loi de Nernst au couple Cu²⁺ / Cu :

$$E = E^\circ(*) + 0,03 \log[Cu^{2+}] = 0,34 - 0,06 = 0,28 \text{ V pour pH} < 3.$$

Pour pH > 3 intervient le cuivre (I) donc il n'est plus nécessaire d'étudier le couple Cu(II) / Cu(0). Il faut donc revenir au tableau initial.



17. La réaction envisagée est une dismutation : $2Cu^+ = Cu(s) + Cu^{2+}$

C'est la combinaison linéaire des réactions notées (1) et (2) dans la question 14 :

(dis) = (2) - (1) donc

$$\Delta_r G^\circ(\text{dis}) = \Delta_r G^\circ(2) - \Delta_r G^\circ(1) = -RT \ln K_{\text{dis}}^\circ = -FE^\circ(2) + FE^\circ(1)$$

soit

$$\ln K_{\text{dis}}^\circ = (E^\circ(2) - E^\circ(1)) * F / RT =$$

$$\ln 10 * \log K_{\text{dis}}^\circ$$

$$\text{d'où } \log K_{\text{dis}}^\circ = (E^\circ(2) - E^\circ(1)) * F / RT \ln 10 =$$

$$(E^\circ(2) - E^\circ(1)) / 0,06 = (0,52 - 0,16) / 0,06 = 18 \text{ à } 25^\circ \text{C}$$

$K_{\text{dis}}^\circ = 10^{18}$ valeur très grande, c'est normal réaction totale...

C. Diagramme E-pH de l'eau ou de ses ions :

18. H⁺/H₂ : H⁺ + e⁻ = ½ H₂ $E = -0,06 \text{pH}$; O₂ / H₂O : ½ O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ = H₂O $E = 1,23 - 0,06 \text{pH}$

19. cf diagramme question 16

20. Cu est un métal noble car il a un domaine commun avec l'eau et ne sera donc pas corrodé par l'eau de mer d'où son utilisation en « marine antique ». D'autres métaux nobles sont l'argent, l'or, le platine...

D. Lixiviation du cuivre et préparation d'une solution de cuivre II :

21. Lixiviation acide : action d'un acide fort sur un minerai pour le solubiliser.

22. Cu(OH)₂ + 2 H₃O⁺ = Cu²⁺ + 4 H₂O est une combinaison linéaire de

$$Cu(OH)_2 = Cu^{2+} + 2 HO^- \quad K_{s2} = [Cu^{2+}] \cdot [HO^-]^2 \text{ et}$$

$$H_3O^+ + HO^- = 2 H_2O \quad K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$$

$$\text{Et } K_{\text{lix}}^\circ = [Cu^{2+}] / [H_3O^+]^2 = K_{s2} / K_e^2 = 10^{-20} / 10^{-28} = 10^8 = K_{\text{lix}}^\circ$$

23. On veut [Cu²⁺] ≥ 1 mol/L donc [H₃O⁺] ≥ 10⁻⁴ mol.L⁻¹ soit pH < 4.

24. Pour pH < 4 on est dans le domaine de prédominance de SO₄²⁻

D'après les données 1ère acidité forte

2è acidité faible : HSO₄⁻ = H⁺ + SO₄²⁻ donc [H⁺] = h et [SO₄²⁻] = C+h et [HSO₄⁻] = C-h

$$Ka2 = \frac{h(C+h)}{C-h}$$

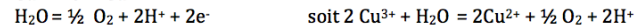
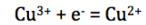
25. D'où C = h(h+Ka2) / (Ka2 - h) avec Ka2 >> h soit C = h. Pour pH < 4 il faut donc que C > 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

E. Détermination expérimentale de la composition d'une céramique supraconductrice :

26. Les ions Cu^{3+} peuvent réagir sur l'eau pour former O_2 et Cu^{2+} .

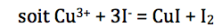
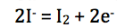
27. A froid, cinétique trop lente.

28. a. A chaud, les ions Cu^{3+} ont réagi avec l'eau pour se transformer en Cu^{2+} , on peut supposer que cette réaction est totale car Cu^{3+} et H_2O ont des domaines disjoints à $\text{pH} = 0$.

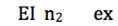
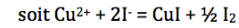
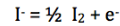
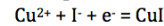


b. A froid, les ions Cu^{3+} ne réagissent pas, il y a donc Cu^{3+} et Cu^{2+} en solution.

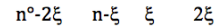
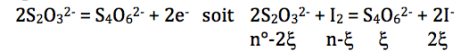
29. On peut écrire $\text{Cu}^{3+} + \text{I}^- + 2\text{e}^- = \text{CuI}$



Et



30. Réaction de dosage : $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$



31. A l'équivalence $\xi_{\text{éq}} = n^\circ / 2 = c_1 V_{\text{éq}} / 2 = n$ quantité de I_2 formée ; c_1 = concentration de thiosulfate

A chaud tout le cuivre se trouve sous forme Cu^{2+} donc l'iode formé ne provient que de la réduction de Cu^{2+} : $n = (x + y) / 2 = c_1 V_{1\text{éq}} / 2$

A froid une partie de l'iode provient de la réduction de Cu^{3+} : y

L'autre partie de l'iode provient de la réduction de Cu^{2+} : $x/2$ donc $n = y + x/2 = c_1 V_{2\text{éq}} / 2$

On obtient donc le système : $x + y = c_1 V_{1\text{éq}}$ $x + 2y = c_1 V_{2\text{éq}}$

soit $y = c_1 (V_{2\text{éq}} - V_{1\text{éq}})$ et $x = c_1 (2V_{1\text{éq}} - V_{2\text{éq}})$

d'où $x/y = (2V_{1\text{éq}} - V_{2\text{éq}}) / (V_{2\text{éq}} - V_{1\text{éq}}) = (2 \cdot 26,7 - 35,6) / (35,6 - 26,7) = 2 = x/y$

Pour un ion Cu^{3+} il y a 2 ions Cu^{2+}

32. La céramique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_n$ est électriquement neutre et la charge d'un ion oxyde étant de $-2e$, $2n = 3 + 2 \cdot 2 + 3 + 2 \cdot 2$ en supposant que les 3 ions cuivre se répartissent en un ion Cu^{3+} et en deux ions Cu^{2+} , d'où $n = 7$.