

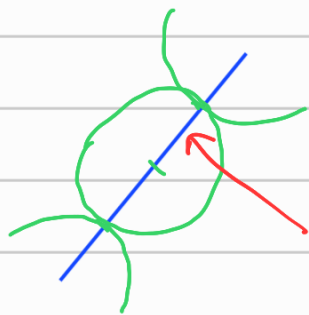
DS6 - Correction chimie

Exercice 3 :

Q1. Population maille CC : $N_z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

maille CFC : $N_r = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$.

Q2 Structure CC : il y a tangence des atomes de fer suivant une grande diagonale du cube :

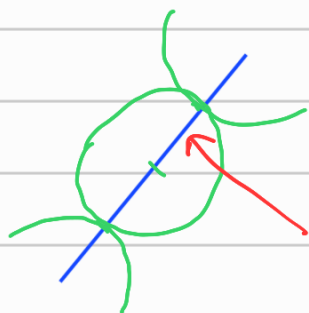


d'où

$$4r_{\text{Fe}} = a\sqrt{3}$$

grande diagonale $a\sqrt{3}$

Structure CFC : il y a tangence des atomes de fer suivant une diagonale d'une face du cube :



d'où

$$4r_{\text{Fe}} = a\sqrt{2}$$

diagonale d'une face $a\sqrt{2}$

$$\text{Q3. } \rho = \frac{m}{V_{\text{maille}}} = \frac{N \cdot M(\text{Fe})}{N_A \cdot a^3}$$

* Pour le fer α : $a_\alpha = \frac{4}{\sqrt{3}} r_{\text{Fe}\alpha}$

AN: $\rho_\alpha = \frac{2.55,8.10^{-3}}{602.10^{23} \cdot \left(\frac{4}{\sqrt{3}} 124.10^{-12}\right)^3} = \underline{7,89.10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$

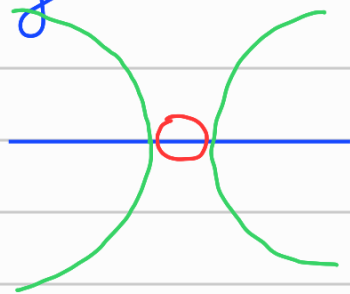
* Pour le fer γ : $a_\gamma = 2\sqrt{2} r_{\text{Fe}\gamma}$

AN: $\rho_\gamma = \frac{4.55,8.10^{-3}}{602.10^{23} (2\sqrt{2} \cdot 127.10^{-12})^3} = \underline{8,00.10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$

Q4. a) Si tous les sites octaédriques d'une structure CC sont occupés par des atomes de carbone, il y a $n = 12 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 6$ atomes C par maille.

Or la maille CC contient 2 atomes de fer donc l'alliage serait FeC_3 .

b) Pour ces sites octaédriques il y a tangence sur l'arête du cube :



d'où $a_\alpha = 2r_{\text{Fe}\alpha} + 2r'$

or $a_\alpha \sqrt{3} = 4r_{\text{Fe}\alpha}$

$\Rightarrow \frac{4}{\sqrt{3}} r_{\text{Fe}\alpha} = 2r_{\text{Fe}\alpha} + 2r'$

$$r' = r_{Fe2} \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right)$$

AN : $r' = 124 \cdot \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right) \approx \underline{19,2 \text{ pm}}$

c) On aurait alors $\mathcal{O} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi (r_{Fe2})^3 + 3 \cdot \frac{4}{3} \pi r'^3}{a_2^3}$

$$\Rightarrow \mathcal{O} = \frac{4}{3} \pi \left(2 \frac{r_{Fe2}^3}{\frac{4^3 r_{Fe2}^3}{\sqrt{3}^3}} + 3 \frac{r_{Fe2}^3 \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right)^3}{\frac{4^3 r_{Fe2}^3}{\sqrt{3}^3}} \right)$$

$$\mathcal{O} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2 \cdot 3\sqrt{3}}{64} + \frac{3 \cdot \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right)^3 \cdot 3\sqrt{3}}{64} \right)$$

$$\mathcal{O} = 4\pi \left(\frac{\sqrt{3}}{32} + \frac{\left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right)^3 \cdot 3\sqrt{3}}{64} \right)$$

$$= \frac{\pi\sqrt{3}}{8} + \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right)^3 \frac{3\sqrt{3}}{16} \pi = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \left(1 + 3 \frac{\left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right)^3}{2} \right)$$

$\mathcal{O} = \underline{0,68}$ (ou 0,69 si AN avec r' et a_2 arrondis)

d) $r_c > r'$ donc si tous les sites sont occupés le réseau serait déformé.

Pour que le réseau ne soit globalement pas déformé et avoir la compacité de x il faut que le volume occupé par les carbone soit égal à celui de 6 sphères de rayon r' pour chaque maille :

$$n \cdot \frac{4}{3} \pi r_c^3 = 6 \cdot \frac{4}{3} \pi r'^3 \Rightarrow n = 6 \left(\frac{r'}{r_c} \right)^3$$

or dans 1 maille il y a 2 atomes de Fer donc pour 1 atome Fe on a $x = \frac{n}{2}$ atome C

$$x = 3 \left(\frac{r'}{r_c} \right)^3$$

le composé serait FeC_{0,045}

Q5 . Dans la maille CFC :

* sites T au centre des petits cubes d'arête $\frac{a_r}{2}$; 8 par maille.

$$\text{habitabilité} : 2r_T + 2r_{Fe} = \frac{a_r}{2} \sqrt{3}$$

$$\text{et } a_r \sqrt{2} = 4r_{Fe}$$

$$\Rightarrow 2r_T + 2r_{Fe} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{4}{\sqrt{2}} r_{Fe}$$

$$r_T = r_{Fe} \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right)$$

$$\text{AN: } r_T = \underline{28,5 \text{ pm}}$$

* sites 0 au centre de la maille et au milieu de chaque arête; $6 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$ par maille.

$$\text{habitabilité: } 2r_o + 2r_{\text{Fe}} = a_r$$

$$\text{et } a_r \sqrt{2} = 4r_{\text{Fe}}$$

$$2r_o + 2r_{\text{Fe}} = \frac{4}{\sqrt{2}} r_{\text{Fe}}$$

$$r_o = (\sqrt{2} - 1) r_{\text{Fe}}$$

$$\text{AN: } r_o = \underline{52,6 \text{ pm}}$$

Même si ce rayon reste inférieur au rayon de l'atome de carbone il y a quand même "plus de place" pour accueillir des atomes C que dans la structure CC. La déformation sera moins importante.

Q6. Raisonnement analogue à Q4 (d):

$$n \cdot \frac{4}{3} \pi r_c^3 = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r_o^3 \quad n = 4 \left(\frac{r_o}{r_c} \right)^3$$

et dans une maille CFC il y a 4 atomes de fer donc statistiquement $\frac{n}{4}$ atomes C pour 1 atome Fe:

$$y = \left(\frac{r_o}{r_c} \right)^3$$

$$\text{AN: } y = \underline{0,319} > x$$

Exercice 4 :

Partie I

Q1. Aux pH les plus faibles = forme la plus acide prédominante : $\text{H}_2\text{SO}_3 \Rightarrow$ courbe en pointillés.

Aux pH les plus élevés = forme la plus basique prédominante : $\text{SO}_3^{2-} \Rightarrow$ courbe en traits-points

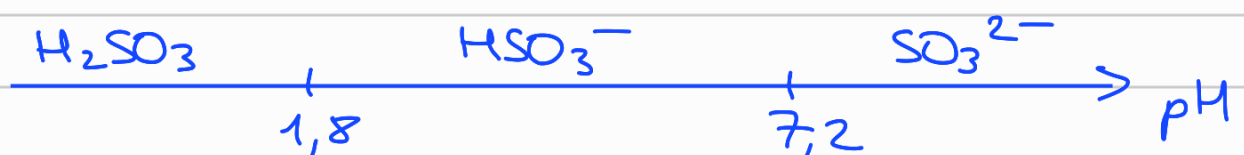
Aux pH intermédiaires : forme amphotère : $\text{HSO}_3^- \Rightarrow$ courbe en trait plein.

Q2. Lorsque la forme acide et la forme basique d'un couple sont en concentration égale on a $\text{pH} = \text{pK}_A$.

\Rightarrow on lit $\text{pK}_{A1} = 1,8$ pour le couple $\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-$

et $\text{pK}_{A2} = 7,2$ pour le couple $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$

Q3. Diagramme de prédominance :



Q4. Graphiquement on lit à $\text{pH} = 2,5$

$$p_1 = \% \text{H}_2\text{SO}_3 \approx 0,17$$

$$p_2 = \% \text{HSO}_3^- \approx 0,83$$

$$p_3 = \% \text{SO}_3^{2-} \approx 0$$

En concentration : $[\text{H}_2\text{SO}_3] = p_1 \cdot c_1$
 $= 0,017 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{HSO}_3^-] = p_2 \cdot c_1$$
$$= 0,083 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q5. On a les relations : $\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$

$$\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}$$

et $[\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] = c_1$

On néglige la quantité de SO_3^{2-} devant celles de HSO_3^- et H_2SO_3

$$\Rightarrow \begin{cases} \text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \\ [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] = c_1 \end{cases}$$

$$\Rightarrow [\text{HSO}_3^-] = [\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_3] (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}}) = C_1$$

$$\Rightarrow \boxed{[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{C_1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}}}$$
$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{C_1 \cdot 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}}}$$

$$\text{et } [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{C_1 \cdot 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}}} \cdot 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}}$$

$$\boxed{[\text{SO}_3^{2-}] = C_1 \frac{10^{2\text{pH} - \text{p}K_{A1} - \text{p}K_{A2}}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}}}$$

$$\text{AN: } [\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{0,1}{1 + 10^{3,5 - 1,8}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = [\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot 10^{3,5 - 1,8} = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{HSO}_3^-] \cdot 10^{3,5 - 7,2} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$

\Rightarrow valeurs cohérentes avec pH et on a bien $[\text{SO}_3^{2-}] \ll [\text{H}_2\text{SO}_3]$ et $[\text{HSO}_3^-]$.

Partie II

Q6.
$$n = \frac{PV}{RT}$$

AN:
$$n = \frac{1.013 \cdot 10^5 \cdot 48 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 273} = \underline{2,14 \text{ mol}}$$

Q7.
$$c_1 = [\text{ClO}^-] = \frac{n(\text{Cl})}{V} = \frac{m}{M V} \Rightarrow \boxed{c_1 = \frac{c_m}{M}}$$

AN:
$$c_1 = \frac{10^{-3}}{35,5} = \underline{2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

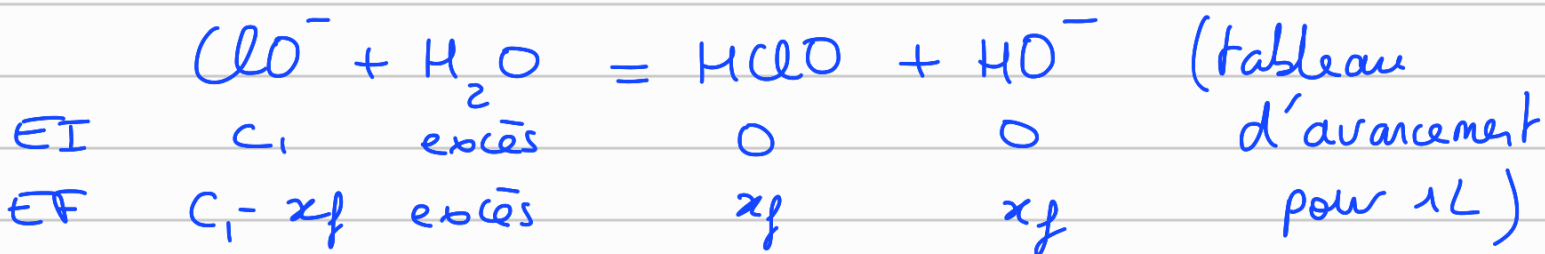
Q8
$$V_{e,j} = \frac{n}{c_{e,j}} \quad \text{Soit} \quad V_{e,j} = \frac{c_1 \cdot (V_{\text{ piscine }} + V_{e,j})}{c_{e,j}}$$

Hypothèse : $V_{e,j} \ll V_{\text{ piscine }} \Rightarrow \boxed{V_{e,j} = \frac{c_1 V_{\text{ piscine }}}{c_{e,j}}}$

et $c_{e,j} = 2,14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ car à la question Q6 on a calculé $n(\text{Cl}_2)$ pour 1L d'eau de javel :

\Rightarrow AN:
$$V_{e,j} = \frac{2,8 \cdot 10^{-5} \cdot 60 \cdot 10^3}{2,14} = \underline{0,79 \text{ L}} \quad (\ll 60 \text{ m}^3)$$

Q9. Couple $\text{ClO}^- / \text{HClO} \Rightarrow$ solution de base faible



$$K = \frac{[HCO_2]c^0 [HO^-]/c^0}{[CO_2^-]c^0} = \frac{[HCO_2]c^0 [HO^-]/c^0 [H_3O^+]/c^0}{[CO_2^-]c^0 [H_3O^+]/c^0} = K_e = \frac{1}{K_a}$$

$$K = \frac{K_e}{K_a} \Rightarrow K = 10^{pK_a - pK_e}$$

$$\text{AN: } K = 10^{7,5 - 14} = 10^{-6,5}$$

Hypothèse de réaction limitée : $x \ll c_1$

$$K = \frac{x^2}{c_1 \cdot c^0} \Rightarrow x = \sqrt{K \cdot c_1 \cdot c^0} \quad (x = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1})$$

$$\text{et } pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{c^0} = -\log \left(\frac{K_e}{c_1 \cdot c^0} \right) = -\log \left(\frac{K_e}{\sqrt{K \cdot c_1} \cdot c^0} \right)$$

$$\text{AN: } pH = -\log \left(\frac{10^{-14}}{\sqrt{10^{-6,5} \cdot 2,8 \cdot 10^{-5}}} \right) = 8,5$$

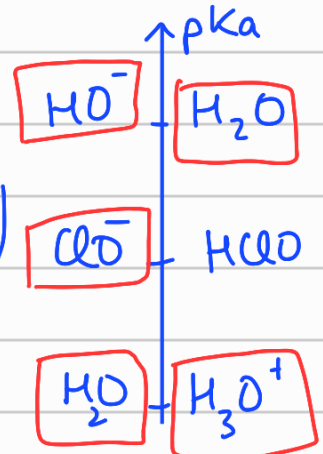
$$\left(\text{ou } pH = pK_A + \log \frac{[CO_2^-]}{[HCO_2]} \right)$$

Q10. * l'acide chlorhydrique est un acide fort, il est dissocié en $Cl^- + H^+$ (solvaté: H_3O^+)
lorsqu'on l'ajoute à l'eau de piscine l'acide plus fort va réagir avec la base la plus forte :

Réaction prépondérante :



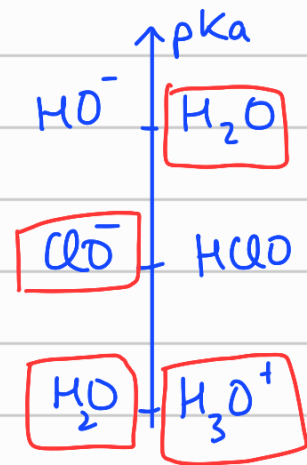
→ Réaction totale (constante $\frac{1}{K_e} = 10^{14}$)



La neutralisation des HO^- initialement présents correspond donc à un volume $V_{3a} = \frac{n}{C_2} = \frac{xV}{C_2}$

AN: $V_{3a} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ L}$

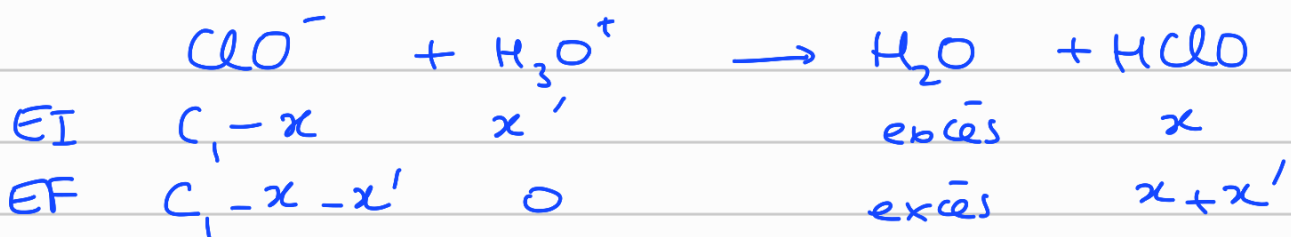
⇒ Nouvel état d'équilibre avec les espèces :
(en considérant l'ajout de H_3O^+ de l'acide chlorhydrique)



* Nouvelle réaction prépondérante :
 $\text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{HClO}$

de constante d'équilibre :

$$K' = \frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a} = 10^{7,5} \gg 1$$



On ajoute de l'acide jusqu'à
 $\text{pH} = \text{pKa} \Rightarrow [\text{ClO}^-] = [\text{HClO}] = \frac{C_1}{2}$

$$C_1 - x - x' = x + x' = \frac{C_1}{2}$$

avec $x' = \frac{C_2 V_{2b}}{V}$ avec V_{2b} = volume d'acide chlorhydrique versé dans cette 2^{ème} "étape"

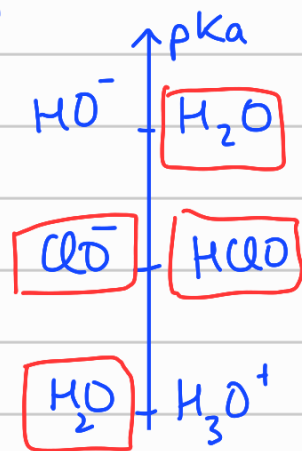
et $x = \sqrt{K \cdot C_1 \cdot c^0}$ (question 9)

$$\Rightarrow \frac{C_2 V_{2b}}{V} = \frac{C_1}{2} - \sqrt{K C_1 c^0} \Rightarrow V_{2b} = \frac{V}{C_2} \left(\frac{C_1}{2} - \sqrt{K C_1 c^0} \right)$$

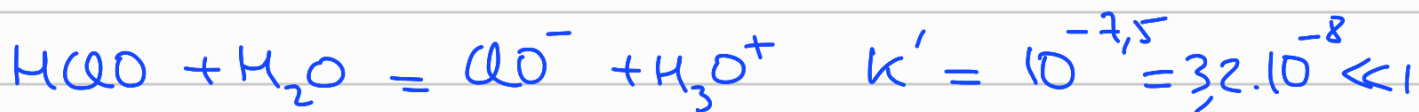
$$\text{AN: } V_{2b} = \frac{60 \cdot 10^{-3}}{9} \left(\frac{28 \cdot 10^{-5}}{2} - \sqrt{10^{-6,5} \cdot 28 \cdot 10^{-5}} \right)$$

$$V_{2b} = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

* Nouvel état d'équilibre, les réactions possibles sont peu avancées :



(on a arrêté l'ajout de HCl car le pH souhaité est atteint).

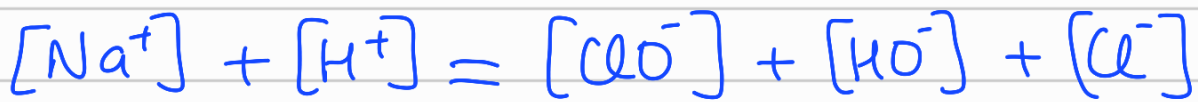


* Le volume d'acide chlorhydrique à ajouter est donc $V_2 = V_{2a} + V_{2b}$

$$\text{AN: } V_2 = V_{2a} + V_{2b} = \underline{\underline{93 \text{ mL}}}$$

Remarque : Autre méthode :

avec l'électroneutralité à l'état final



$$[\text{Na}^+] = C_1$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,5}$$

$$[\text{HO}^-] = 10^{-\text{pK}_e + \text{pH}} = 10^{-6,5}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_{\text{ac}} \cdot V_2}{V}$$

$$C_1 + 10^{-7,5} = \frac{C_1}{2} + 10^{-6,5} + \frac{C_{\text{ac}} \cdot V_2}{V}$$

$$\frac{C_{\text{ac}} \cdot V_2}{V} = \frac{C_1}{2} + 10^{-7,5} - 10^{-6,5}$$

$$V_2 = \frac{60 \cdot 10^3}{9} \left(\frac{28 \cdot 10^{-5}}{2} + 10^{-7,5} - 10^{-6,5} \right)$$

$$V_2 = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 91 \text{ mL}$$

(léger écart dû aux hypothèses de réaction totale des réactions acide-base)