

PROBLEME I

A-1 L'oxydant le plus fort est : Fe^{3+}

Le Réducteur le plus fort est : Cu..... (1 point)

A-2 $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Cu (sd)} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ (1)..... (1 point)

A-3 $K^\circ(1) = 2,15 \cdot 10^{14}$ (1 point)

La constante d'équilibre est relativement grande on en conclut que la réaction (1) est pratiquement totale..... (1 point)

B-1

$$\Pi = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2 X_{\text{Cu}}}$$

a) $\Pi(M_1) = \frac{(0,01)(0,01)^2}{0}$: Π est infiniment grand..... (1 point)

$\Pi > K^\circ$: la réaction de réduction des ions Cu^{2+} est possible spontanément.... (1 point)

$\Pi(M_2) = \frac{(0,01)(0,01)^2}{(0,01)^2} = 0,01$ (1 point)

$\Pi < K^\circ$: la réaction d'oxydation du cuivre est possible spontanément..... (1 point)

b)

- Pour (M1): la réaction évolue vers un équilibre dynamique (ou statistique) puisque la réaction est très limitée ($K^\circ = 4,6 \cdot 10^{-15}$)..... (1 point)

- Pour (M2): la réaction directe ne peut pas avoir lieu par absence de Fe^{3+} ; le système reste en équilibre statique..... (1 point)

B-2 On n'observe pas le dépôt de cuivre car la réaction est très limitée..... (2 points)

B-3 En ajoutant le réactif manquant (cuivre), on détruit l'équilibre statique et la réaction directe se produit..... (2 points)

C-1 Considérons le couple CuCl_2^- : $\text{CuCl}_2^- + e \rightarrow \text{Cu} + 2\text{Cl}^-$

$\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$

$\text{Cu}^+ + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^-$

$$E_1 = E^\circ_1(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + 0,06 \log[\text{Cu}^+] \text{ or } K_f = \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^2} \text{ et } [\text{Cu}^+] = \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{K_f[\text{Cl}^-]^2}$$

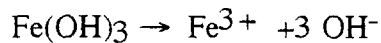
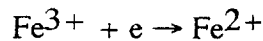
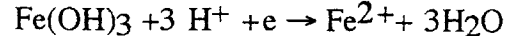
$$E_1 = E^\circ_1(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + 0,06 \log \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{K_f[\text{Cl}^-]^2} \text{ d'où}$$

$E^\circ_1(\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) - 0,06 \log K_f$ (2 points)

$E^\circ_1(\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}) = 0,52 - 0,06 \log 10^5 = 0,22 \text{ V}$ (1 point)



Considérons le couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$:



$$E_2 = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{O}^-]^3}{K_s}$$

$$E_2 = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]K_e^3}{K_s[\text{H}^+]^3} \quad E_2 = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0,06 \log \frac{K_e^3}{K_s} - 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$E_2^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - 0,06 \log \frac{K_e^3}{K_s} \dots\dots\dots (2 \text{ points})$$

$$E_2^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 - 0,06 \log \frac{10^{-42}}{10^{-39}} = 0,95 \text{ V} \dots\dots\dots (1 \text{ point})$$

C-2

- Pour le couple $\text{CuCl}_2^- / \text{Cu}$

$$E_1 = 0,22 + 0,06 \log \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]^2} \dots\dots\dots (1 \text{ point})$$

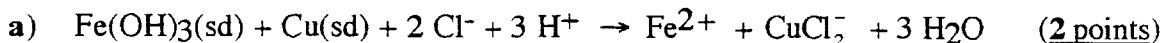
Le potentiel d'électrode ne dépend pas du pH..... (1 point)

- Pour le couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$

$$E_2 = 0,95 - 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^3} = 0,95 - 0,18 \text{pH} - 0,06 \log [\text{Fe}^{2+}] \dots\dots\dots (1 \text{ point})$$

Quand le pH varie E_2 varie..... (1 point)

C3



b)

L'attaque du cuivre aura lieu si A_2 est positif (donc si la fem E de la pile associée à l'équation chimique (2) est positive).

Il faut donc que E_2 soit supérieure à E_1

$$0,95 - 0,18 \text{pH} - 0,06 \log [\text{Fe}^{2+}] > 0,22 + 0,06 \log \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$0,73 - 0,18 \text{pH} > 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$\text{pH} < 4,92 \dots\dots\dots (3 \text{ points})$$

C-4 Fabrication des circuits imprimés sur plaque de cuivre.....

(1 point)

A-1 $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta} \Delta V}$

(4 points)

A-2

a) $\Delta_{\text{vap}} H_T^0$ indépendante de T

$\ln \frac{P}{P^0} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T} \right)$;

(2,5 points)

T_{eb} est la température normale d'ébullition

b) $\Delta_{\text{vap}} H_T^0 = a + bT$

$\ln \frac{P}{P^0} = \frac{a}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{b}{R} \ln \frac{T}{T_{\text{eb}}}$

(4 points)

B-1 $T_{\text{eb}} = 1957,4/5,8 = 337,48 \text{ K}$

(2 points)

B-2 $\Delta_{\text{vap}} H_T^0 = 37,43 \text{ kJ} = 9 \text{ kcal}$

(2 points)

C.

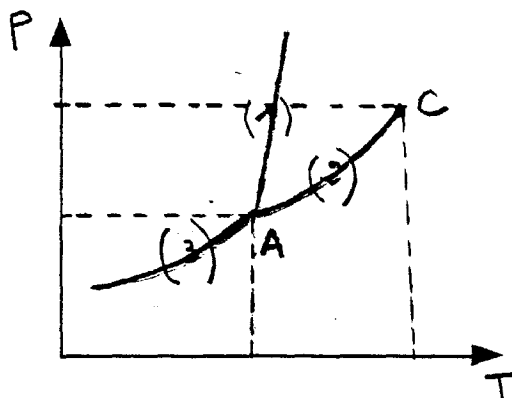
$\rho(\text{sd}) > \rho(\text{liq})$ d'où:

$V_{\text{sd}} < V_{\text{liq}}$ $\Delta_{\text{fus}} V = V_{\text{liq}} - V_{\text{sd}} > 0$ par conséquent $(dP/dT)_{\text{fus}} > 0$. La courbe de fusion qu'on assimilera généralement à une droite a une pente positive

(2 points)

Le diagramme unaire a l'allure suivante

(2 points)



C1 Voir diagramme

(2 points)

C2

courbe (1) : courbe de fusion ;

courbe (2) : courbe de vaporisation ;

courbe (3) : courbe de sublimation

(1,5 points)

C3

Point A: point triple

(1 point)

Point C: point critique

(1 point)

Au point triple il y a coexistence des 3 phases

(1 point)

Au dessus de la température critique on ne peut pas observer le gaz se transformer en liquide

(1 point)

C-4

a) Sur chaque courbe $V = 1$

(1 point)

b)

Au point triple $V = 0$;

(1 point)

Au point critique $V = 2$

(1 point)

C-5 Pour $T_c = 512,6 \text{ K}$ la relation donne $P_c = 95,81 \text{ bars}$

(2 points)

D-1 La relation utilisée n'est valable qu'entre 253 K et 373 K

(2 points)

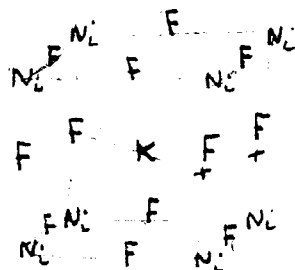
D-2 $\Delta_{\text{vap}} H_{T_c}^0 = 0$

(2 points)

PROBLEME III

1°) voir graphique.....

(5 points)



2°) KNiF_3

(5 points)

3°)

a) La coordinence du nickel est égale à 6 (Ni est entouré par 6 F^-)..... (3 points)

b) La coordinence du potassium est égale à 12. (K^+ est entouré par 12 F^-)... (4 points)

c) La coordinence du fluor est égale à 6 (F^- est entouré de 2 Ni^{2+} et de 4 K^+)... (4 points)

4°) $\rho = m/V = (39,102 + 58,71 + 3.19)/(6,02.10^{23} \text{ a}^3)$ (2 point)

Dans l'approximation d'une structure formée d'ions on peut proposer, deux types de contact:

- soit un contact $\text{Ni}^{2+} ; \text{F}^- ; \text{Ni}^{2+}$ donc $a = 2(r_{\text{Ni}^{2+}} + r_{\text{F}^-}) = 4,10\text{\AA}$ (2 points)

$\rho = 154,83/(6,02.10^{23} (4,1)^3) = 3,73 \text{ g/cm}^3$ (1 point)

ou

- soit un contact $\text{F}^- ; \text{K}^+ ; \text{F}^-$ donc $a = 2(r_{\text{K}^+} + r_{\text{F}^-})/\sqrt{2} = 3,80\text{\AA}$

$\rho = 154,83/(6,02.10^{23} (3,8)^3) = 4,687 \text{ g/cm}^3$

5°)

a) $a = 2(r_{\text{Ni}^{2+}} + r_{\text{F}^-}) = 4,10\text{\AA}$ (3 points)

b) $a = 2(r_{\text{K}^+} + r_{\text{F}^-})/\sqrt{2} = 3,80\text{\AA}$ (3 points)

6 °) Contact cation-anion avec le plus grand paramètre $a = 4,10\text{\AA}$ (3 points)