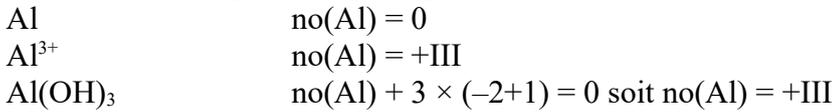


**DS n°1 – CORRECTION**  
**SOLUTIONS AQUEUSES – CRISTALLOGRAPHIE**

**Correction Problème n°1 : Titration de l'aluminium (III) dans un vaccin**

**Q1.**

Calcul de no(Al) pour chaque espèce :



Quand E augmente alors no(Al) augmente.

Quand le pH augmente, les espèces gagnent OH<sup>-</sup>.

Il vient :



**Q2.**

Les frontières entre deux espèces qui font intervenir un ou deux solides sont des frontières d'existence.

**Les trois frontières sont donc des frontières d'existence.**

**Q3.**



$$E = E^{\circ}_1 + 0,06/3 \cdot \log([Al^{3+}]/1)$$

à la frontière [Al<sup>3+</sup>] = C<sub>tra</sub> = 1,0 · 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup> et E = E<sub>A</sub> = - 1,72 V

Il vient **E<sup>o</sup><sub>1</sub> = -1,66 V**

**Q4.**

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> proviennent du CO<sub>2</sub> produit par les cellules lors de la respiration selon la réaction :



**Q5.**

Pour un mélange contenant l'acide et la base conjuguée (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), le pH est donné par :

$$pH = pK_a + \log([HCO_3^-]/[H_2CO_3])$$

$$pH = 6,2 + \log(0,027/0,0014)$$

**pH = 7,5**

D'après le diagramme E-pH, à pH = 7,5, **Al(+III) est sous forme de Al(OH)<sub>3(s)</sub>.**

**Q6.**

Un pH-mètre mesure une différence de potentiel U entre deux électrodes :

- **une électrode de mesure, l'électrode de verre dont le potentiel est une fonction affine du pH ;**
- **une électrode de référence, l'électrode au calomel saturé par exemple dont le potentiel est constant.**

$$U = a \times pH + b - E_{\text{réf}}$$

U est une fonction affine du pH.

**Il est nécessaire d'étalonner un pH-mètre car les valeurs de a et b dépendent de l'électrode de verre, de la température...**

U étant une fonction affine, il faut **étalonner sur 2 points grâce à deux solutions tampon**, l'une de pH = 7 et l'autre de pH = 4 ou 10 suivant le domaine de travail.

**Q7.**

la réaction de titrage est :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$

à l'équivalence  $n(\text{H}_3\text{O}^+)/1 = n(\text{OH}^-)/1$

soit  $C_1 \cdot V_0 = C \cdot V_{\text{eq}}$

D'après la courbe, le saut de pH donne  $V_{\text{eq}} = 10,0 \text{ mL}$

$C_1 = 0,100 \times 10 / 20$

$C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**Q8.**

Il faut que la zone de virage soit comprise dans le saut de pH afin que le changement de couleur se fasse sur une seule goutte.

Le **bleu de bromothymol (virage du jaune au bleu)** et la **phénolphtaléine (apparition d'une coloration rose)** conviennent.

L'indicateur coloré est une espèce acido-basique qui consomme des ions  $\text{OH}^-$  pour passer de la forme acide à la forme basique et donc permettre le changement de couleur. **Si on introduit beaucoup d'indicateur, on fausse le volume équivalent en le surestimant** (d'un volume correspondant à la quantité de titrant nécessaire à sa transformation en forme basique).

**Q9.**

Par correspondance avec la courbe du titrage 1, on commence par titrer les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , puis les ions  $\text{Al}^{3+}$ .

$0 < V < V_{e1} = 10,0 \text{ mL}$        $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$

$V_{e1} < V < V_{e2} = 25,0 \text{ mL}$        $\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$

**Q10.**

À la 2<sup>e</sup> équivalence :  $n(\text{Al}^{3+})/1 = n(\text{OH}^-)_{\text{versé}}/3$

$C_2 \cdot V_0 = C \cdot (V_{e2} - V_{e1})/3$

$C_2 = 0,100 \times (25 - 10) / (3 \times 20)$

$C_2 = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**Q11.**

Dans les 20 mL de solution (2),  $n(\text{Al}^{3+}) = C_2 \cdot V_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3}$

$n(\text{Al}^{3+}) = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$(\text{AlCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O})_{(s)} \rightarrow \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{Cl}^-_{(aq)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

donc  $n(\text{solide}) = n(\text{Al}^{3+})$

$m(\text{solide}) = n(\text{solide}) \times M(\text{solide})$

$M(\text{solide}) = 241,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**il vient  $m(\text{solide}) = 0,121 \text{ g}$**

**Q12.**

Le point anguleux D correspond à l'apparition du précipité  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  selon :

$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$

Le système est à l'équilibre d'où  $Q_D = K_s$

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

En D, il n'y a qu'un grain de solide et une dilution d'où  $[\text{Al}^{3+}]_D = C_2 \cdot V_0 / (V_0 + V_D)$

$[\text{Al}^{3+}]_D = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 20 / (20 + 10) = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{pH}_D = 3,9$  soit  $\text{pOH}_D = 14 - 3,9 = 10,1$  d'où  $[\text{OH}^-]_D = 10^{-10,1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$K_s = 1,67 \cdot 10^{-2} \times (10^{-10,1})^3$

**$K_s = 8,4 \cdot 10^{-33} = 10^{-32,1}$**

**Correction Problème n°2 : Étude de la batterie d'une voiture électrique (CCINP Modélisation 2024)**

**Q1.**

Li  $Z = 3$  d'où la configuration électronique  $1s^2 2s^1$

**Le lithium est donc sur la 2<sup>e</sup> ligne ( $n = 2$ ) et la 1<sup>re</sup> colonne ( $s^1$ ).**

**Q2.**

Pour adapter la **configuration électronique stable d'un gaz rare** ( $\text{He } 1s^2$ ), le lithium doit **perdre un électron**. L'ion stable est donc  $\text{Li}^+$ .

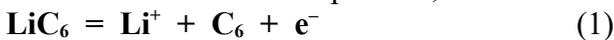
**Q3.**

équation de désinsertion :  $\text{LiC}_6 = \text{Li} + \text{C}_6$

demi-équation rédox :  $\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^-$

**Q4.**

En combinant les deux équations, il vient :



**Q5.**

Dans  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{no}(\text{Li}) = \text{no}(\text{Li}^+) = +\text{I}$

$\text{no}(\text{Li}) + \text{no}(\text{Ni}) + 2 \times \text{no}(\text{O}) = 0$

$\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$  (oxyde)

$1 + \text{no}(\text{Ni}) + 2 \times (-2) = 0$

**il vient  $\text{no}(\text{Ni}) = +\text{III}$  dans  $\text{LiNiO}_2$**

Dans  $\text{NiO}_2$  :  $\text{no}(\text{Ni}) + 2 \times \text{no}(\text{O}) = 0$

$\text{no}(\text{Ni}) + 2 \times (-2)$

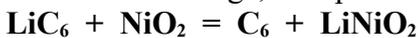
**il vient  $\text{no}(\text{Ni}) = +\text{IV}$  dans  $\text{NiO}_2$**

À la cathode, il se produit la réduction de  $\text{Ni}(+\text{IV})$  en  $\text{Ni}(+\text{III})$  :



**Q6.**

Lors de la décharge, il se produit (1) + (2) :



**Q7.**

$Q = n(\text{e}^-) \cdot F$

avec  $n(\text{e}^-)/1 = n(\text{NiO}_2)/1$  d'après (2)

$Q = n(\text{NiO}_2) \cdot F = m(\text{NiO}_2) \cdot F/M$

$Q_m = Q/m(\text{NiO}_2) = F/M$

$Q_m = 96500 / 90,7 = 1064 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$

$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$

$1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3600 \text{ A} \cdot \text{s}$

$Q_m = 1064/3600$

**$Q_m = 0,296 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$**

**Q8.**

Un module est constitué de 46 cellules placées en parallèle donc la tension aux bornes d'un module est celle d'une cellule, soit 3,7 V.

Une batterie est constituée de 96 modules placés en série donc la tension aux bornes de la batterie est de  $96 \times 3,7 \text{ V}$  soit **355 V**.

**Q9.**

La maille est un cube d'arête  $a$ .

Les ions  $\text{O}^{2-}$  sont situés aux **8 sommets du cube et aux centres des 6 faces**.

Les sites tétraédriques sont situés **aux centres des 8 petits cubes d'arête  $a/2$** .

Les sites octaédriques sont situés **aux milieux des 12 arêtes et au centre du cube**.

**Q10.**

Population en  $\text{O}^{2-}$  :  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

**Il y a 4 ions  $\text{O}^{2-}$  par maille.**

**Q11.**

Dans  $\text{LiNiO}_2$ , il y a deux fois moins d'ions lithium et d'ions nickel que d'ions  $\text{O}^{2-}$ .

**Il y a 2 ions lithium et 2 ions nickel par maille.**

Population des sites octaédriques :  $12 \times 1/4 + 1 \times 1 = 4$

**Les ions nickel occupent 50 % des sites octaédriques.**

Population des sites tétraédriques :  $8 \times 1 = 8$

**Les ions lithium occupent 25 % des sites tétraédriques.**

**Q12.**

La tangence entre les ions  $\text{O}^{2-}$  et les ions nickel a lieu sur une demi-arête :

$$a/2 = r(\text{O}^{2-}) + r(\text{Ni})$$

il vient  **$a = 408 \text{ pm}$**

**Q13.**

La tangence entre les ions  $\text{O}^{2-}$  et le cation dans un site tétraédrique a lieu sur la demi-diagonale d'un petit cube d'arête  $a/2$  :

$$1/2 \times a\sqrt{3}/2 = r(\text{O}^{2-}) + r(\text{T})$$

il vient  **$r(\text{T}) = 37 \text{ pm}$**

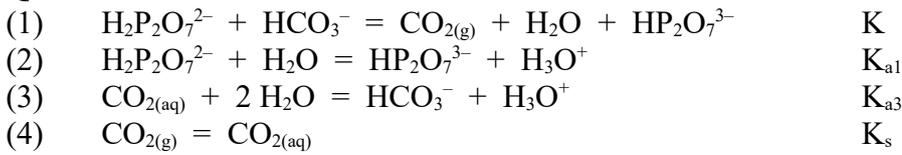
$$r(\text{Li}^+) = 60 \text{ pm} > r(\text{T})$$

**L'insertion des ions  $\text{Li}^+$  déforme donc le cristal.**

Cela reste possible car seul 25 % des sites tétraédriques sont occupés.

**Correction Problème n°3 : La préparation du pastis landais (CCINP MP 2024)**

**Q1.**



(1) = (2) – (3) – (4)

$K = K_{a1}/(K_{a3} \cdot K_s)$

$K = 10^{-6,7} / (10^{-6,3} \times 2,8 \cdot 10^{-2})$

$K = 14$

**Q2.**

Dans le sachet de 15 g, il y a 4 g d'amidon d'où  $m_d + m_b = 11$ .

Pour assurer la stœchiométrie de la réaction (1) :  $n(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-})/1 = n(\text{HCO}_3^-)/1$ .

Or  $n(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)$  et  $n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{NaHCO}_3)$

$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7) = m_d/M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7) = m_d/222$

$n(\text{NaHCO}_3) = m_b/M(\text{NaHCO}_3) = m_b/84$

cela donne  $m_d/222 = m_b/84$

$m_d = 11 - m_b$

$(11 - m_b)/222 = m_b/84$

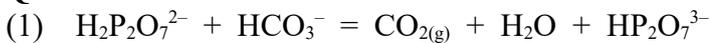
cela donne  $m_b = 11 \times 84 / (222 + 84)$

$m_b = 3,02 \text{ g}$

$m_d = 11 - m_b = 7,98 \text{ g}$

**Il y a donc  $m_d = 8,0 \text{ g}$  de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et  $m_b = 3,0 \text{ g}$  de  $\text{NaHCO}_3$ .**

**Q3.**



$n(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7) = m_d/M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 7,98/222 = 3,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

La réaction (1) est totale donc on forme  $n = 3,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ .

Le  $\text{CO}_2$  est considéré comme un gaz parfait d'où  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$V = n \cdot R \cdot T / P = 3,59 \cdot 10^{-2} \times 8,31 \times (170 + 273) / 1.10^5$

$V = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

**Le sachet de levure peut libérer 1,3 L de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ .**

**Q4.**

**a)**

$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

donc  $\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{pH}$

**la courbe 4 correspond à  $\text{H}_3\text{O}^+$**

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$

$\log[\text{OH}^-] = -\text{pOH} = \text{pH} - 14$

**la courbe 5 correspond à  $\text{OH}^-$**

Quand le pH l'augmente, l'espèce prédominante perd  $\text{H}^+$ , d'où



**b)**

Quand une espèce prédomine, par lecture graphique sur une partie horizontale  $\log(C_p) = -0,4$ .

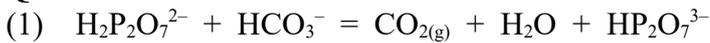
$$C_p = 0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

**c)**

Pour un mélange acide-base conjugué :  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log([\text{base}]/[\text{acide}])$

**Pour P :  $[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}]$  ce qui correspond à  $\text{pH} = \text{pK}_{a1} = 6,7$  (cohérent avec abscisse)**

**Pour Q :  $[\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}] = [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$  ce qui correspond à  $\text{pH} = \text{pK}_{a2} = 9,3$  (cohérent avec abscisse)**

**Q5.**

La réaction (1) étant totale et les réactifs dans les proportions stoechiométriques, on forme  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  et  $\text{CO}_{2(g)}$  qui s'échappe du milieu.

Il ne reste que  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  qui se dissocie légèrement selon (a) :  $2 \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} = \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

ce qui impose  $[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ .

L'état final correspond un point d'intersection des courbes 1 et 3.

On lit l'abscisse : **pH = 8,0.**

**Correction Problème n°4 : Dosage du plomb contenu dans une peinture (Mines-Ponts MP 2013)**

**Q1.**

Il se produit  $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^- = \text{PbI}_{2(s)}$   $K = 1/K_s$

À l'apparition du précipité  $Q = K$ , avec  $Q = 1/([\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2)$  et  $K = 1/K_s$ .

Il vient  $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = K_s$

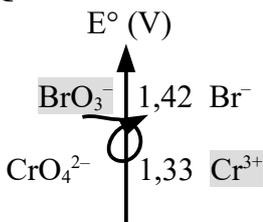
I<sup>-</sup> a été dilué :  $[\text{I}^-] = [\text{I}^-]_0 \cdot V/(V+V') = 1 \times 0,5 / (0,5 + 5) = 0,0909 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$K_s = 1,3 \cdot 10^{-8}$

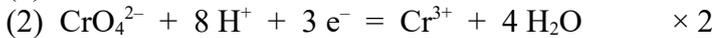
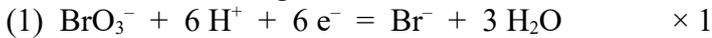
On obtient  $[\text{Pb}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

**La concentration minimale détectée est de  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .**

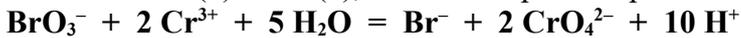
**Q2.**



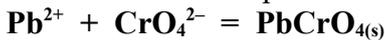
Les ions bromate réagissent avec les ions  $\text{Cr}^{3+}$ .



On réalise  $1 \times (1) - 2 \times (2)$ , on obtient après simplification :

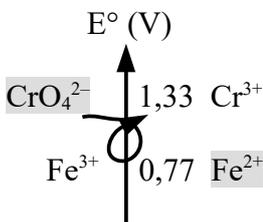


Les ions chromates produits réagissent avec les ions  $\text{Pb}^{2+}$  pour former le précipité selon :

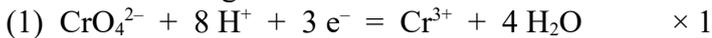


**Q3.**

Le précipité de  $\text{PbCrO}_{4(s)}$  est dissous en milieu acide pour redonner les ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ .



Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  réagissent avec les ions  $\text{CrO}_4^{2-}$ .



On réalise  $1 \times (1) - 3 \times (2)$ , on obtient :



$$\log K = 3/0,06 \times (E^\circ(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})) = 3/0,06 \times (1,33 - 0,77) = 28$$

$$K = 10^{28}$$

**$K > 10^4$  la réaction de dosage est bien quantitative**

**Q4.**

à l'équivalence du dosage :  $n(\text{CrO}_4^{2-})/1 = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{versé}}/3 = [\text{Fe}^{2+}] \cdot V_e/3$

$$n(\text{CrO}_4^{2-}) = 0,10 \times 12,0 \cdot 10^{-3} / 3 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

C'est la quantité dans 100 mL de  $S_1$ .

Dans les 200 mL de  $S_1$ ,  $n(\text{CrO}_4^{2-})_{S_1} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$\text{CrO}_4^{2-}$  de  $S_1$  provient de la dissolution de  $\text{PbCrO}_{4(s)}$ .

$$n(\text{CrO}_4^{2-})_{S_1} = n(\text{PbCrO}_4)$$

$\text{PbCrO}_{4(s)}$  provient de la précipitation de  $\text{Pb}^{2+}$  par l'excès de  $\text{CrO}_4^{2-}$  formé lors de la réaction entre  $\text{BrO}_3^-$  et  $\text{Cr}^{3+}$ .

$$n(\text{Pb}^{2+}) = n(\text{PbCrO}_4)$$

Il y a donc  $n(\text{Pb}^{2+}) = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  dans les 10 mL de la solution S.

$$[\text{Pb}^{2+}] = 8,0 \cdot 10^{-4} / 10 \cdot 10^{-3}$$

**Dans la solution S :  $[\text{Pb}^{2+}] = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .**