

DS n°3 – CORRECTION
CRISTALLOGRAPHIE – SOLUTIONS AQUEUSES

Correction Problème n°1 : Obtention de graphène par le procédé d'exfoliation « au Scotch® »

Q1.

À 0 °C = **273 K** et 1 bar = **10⁵ Pa**, d'après la figure 1, la forme stable du carbone est le **graphite**.

Q2.

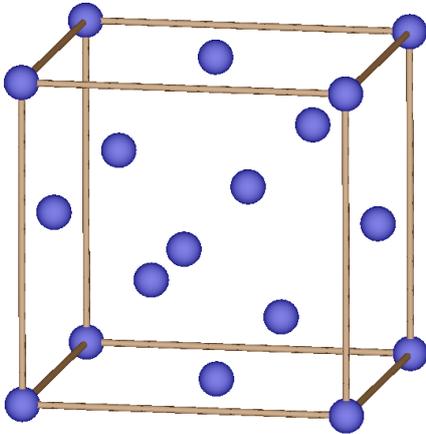
Pour se transformer en diamant, il faut **au minimum une pression de 10⁹ Pa**.
Une telle pression peut se retrouver dans **la croûte et le manteau terrestre**.

Q3.

Une fois le diamant formé dans le manteau terrestre, il remonte à la surface via le magma.
Une fois à la surface il est dans un **état métastable**. En effet à température et pression ambiante, **la transformation C_{diamant} → C_{graphite} est extrêmement lente**.
L'existence de diamant est due à un blocage cinétique.

Q4.

Maille diamant :



Q5.

Il y a tangence sur le quart de la grande diagonale du cube : $\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2R$.

Population en C : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 \times 1 = 8$

$$\text{Compacité : } C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

$$a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$$

Après simplification on obtient $C = \frac{\pi \sqrt{3}}{16}$.

La compacité vaut 0,34.

Q6.

$$\rho = \frac{8 \frac{M_C}{N_A}}{a^3}$$

Avec $a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$, on obtient après simplification $\rho = \frac{3\sqrt{3}M_C}{64 N_A R^3}$, soit $R = \left(\frac{3\sqrt{3}M_C}{64 N_A \rho} \right)^{\frac{1}{3}}$.

$$R = 77 \text{ pm}$$

$$d_{C-C} = 2R$$

La distance entre deux carbones vaut $d_{C-C} = 154 \text{ pm}$.

Q7.

population en C : $8 \times 1/8 + 2 \times 1/2 + 1 \times 1 = 4$

Il y a 4 atomes de C par maille.

Q8.

$$\rho = \frac{4 \frac{M_C}{N_A}}{V} = \frac{4M_C}{N_A \frac{3\sqrt{3}}{2} d_1^2 c}$$

$$c = \frac{4M_C}{\rho N_A \frac{3\sqrt{3}}{2} d_1^2}$$

Pour ρ compris entre 2090 et 2230 kg.m⁻³, on obtient c compris entre 739 pm et 692 pm.

On note d_2 la distance entre deux feuillets : $c = 2d_2$.

d_2 est comprise entre 346 et 370 pm.

Q9.

Au sein d'un feuillet, la distance entre deux atomes de C vaut $d_1 = 141 \text{ pm}$; entre deux feuillets la distance entre deux atomes de C vaut $d_2 = 346-370 \text{ pm}$.

La nature de la liaison C-C dans un feuillet est covalente tandis qu'elle est de Van der Waals entre les feuillets.

La liaison de Van der Waals est beaucoup plus faible que la liaison covalente d'où une longueur beaucoup plus élevée.

Q10.

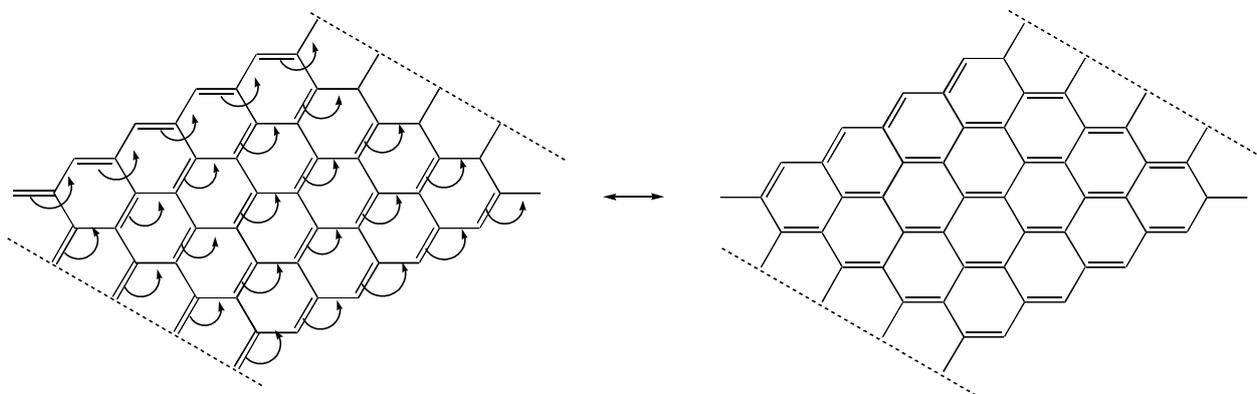
Étape 1 : le ruban adhésif réalise des liaisons de Van der Waals avec des couches de graphite, en retirant le ruban adhésif, certaines couches de graphite vont rester coller sur le ruban adhésif. **Cela est possible car les forces entre feuillets et entre ruban adhésif et feuillet sont de même nature et d'intensité comparable.**

Étape 2 : Avec un autre morceau de ruban adhésif il est possible d'enlever des feuillets jusqu'à n'avoir plus qu'un seul feuillet sur le premier ruban.

Étape 3 : Là encore, **l'unique feuillet peut être déposé sur une plaque de silicone car il réalise des interactions de Van der Waals avec le silicone d'intensité comparable à celles qu'il réalise avec le ruban adhésif.**

Q11.

On peut considérer le graphène comme **un système conjugué plan dans lequel les électrons sont délocalisables** ce qui explique les propriétés conductrices.



Correction Problème n°2 : Extraction du lithium des saumures (Agro-Véto TB 2021 Partie B)**B1.**

Dans 100 g de saumure, il y a 1,0 g de LiCl.

$$n(\text{LiCl}) = m(\text{LiCl})/M(\text{LiCl}) = 1,0/(35,5+6,9) = 0,0236 \text{ mol}$$

soit pour l'élément lithium : $n(\text{Li}) = n(\text{LiCl}) = 0,0236 \text{ mol}$

$$m(\text{Li}) = n(\text{Li}).M(\text{Li}) = 0,0236 \times 6,9 = 0,163 \text{ g}$$

Le pourcentage massique d'élément lithium vaut donc $0,163/100 \times 100 = 0,16 \%$

La saumure contient 0,16 % de lithium en masse (en accord avec le texte introductif).

B2.

Dans 75,0 g d'eau, il y a 24,0 g de NaCl et 1,0 g de LiCl.

Ramené à 100 g d'eau, cela donne $24/75 \times 100 = 32,0 \text{ g}$ de NaCl et $1,0/75 \times 100 = 1,3 \text{ g}$ de LiCl.

Ces deux valeurs sont inférieures à la solubilité : 36 g pour NaCl et 90 g pour LiCl.

Donc NaCl et LiCl sont totalement dissociés.

B3.

solubilité de NaCl : 36 g pour 100 g d'eau.

Avec 24,0 g de NaCl, la limite de solubilité est atteinte pour $100 \times 24/36 = 66,7 \text{ g}$ d'eau.

Il faut donc évaporer $75,0 - 66,7 = 8,3 \text{ g}$ d'eau.

B4.

Dans 1,3 g d'eau, la masse de NaCl dissoute vaut $36/100 \times 1,3 = 0,47 \text{ g}$.

Il reste 0,47 g de NaCl en solution.

Or il y avait initialement 24,0 g de NaCl.

On a donc retiré $24,0 - 0,47 = 23,53 \text{ g}$ de NaCl, ce qui correspond à $23,53/24 \times 100 = 98 \%$.

On a retiré 98 % du NaCl initialement présent.

B5.

Dans 1,3 g d'eau, on peut dissoudre au maximum $90/100 \times 1,3 = 1,17 \text{ g}$ de LiCl.

Or il y a 1,0 g de LiCl dans la solution.

LiCl ne précipite pas.

La solution finale contient : 1,3 g d'eau, 0,47 g de NaCl et 1,0 g de LiCl, soit une masse de saumure de 2,77 g.

1,0 g de LiCl correspond à $n(\text{LiCl}) = 1/(6,9+35,5) = 0,0236 \text{ mol}$.

$$n(\text{Li}) = n(\text{LiCl}) = 0,0236 \text{ g soit } m(\text{Li}) = 0,0236 \times 6,9 = 0,163 \text{ g}$$

Cela correspond à une pourcentage massique de $0,163/2,77 \times 100 = 5,9 \%$.

La solution finale contient 5,9 % de lithium en masse (en accord avec le texte introductif).

B6.

Les chlorures vont précipiter par ordre croissant de la solubilité.

NaCl va donc précipiter en premier.

B7.

A l'apparition du précipité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, l'équilibre $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ est atteint.

$$\text{D'où } K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

A l'apparition du précipité on a encore $[\text{Mg}^{2+}] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{OH}^-] = (K_s / [\text{Mg}^{2+}])^{1/2}$$

$$[\text{OH}^-] = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 5,4$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH} = 14 - 5,4 = 8,6$$

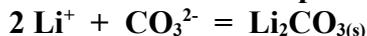
$\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ commence à précipiter à $\text{pH} = 8,6$.

B8.

On ajoute du carbonate de sodium relativement soluble dans l'eau (21,5 g pour 100 g d'eau), il se produit :



Les ions carbonates apportés vont alors réagir avec les ions lithium pour former du carbonate de lithium relativement peu soluble (1,33 g pour 100 g d'eau) selon :

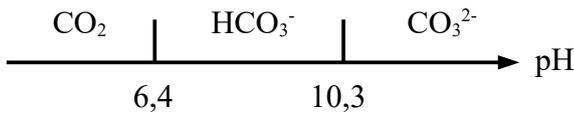


Le carbonate de lithium est alors récupérer par **filtration**.

Le carbonate de magnésium est encore moins soluble que le carbonate de lithium (0,04 g pour 100 g contre 1,33 g), il est donc indispensable d'éliminer les ions Mg^{2+} afin d'éviter de précipiter MgCO_3 en même temps que Li_2CO_3 .

Correction Problème n°3 : Étude de l'eau d'un spa (Agro Vétô B 2017)

A1.

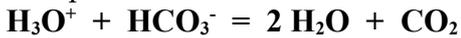


A2.

À un pH de 7,2, HCO_3^- est l'espèce qui prédomine.

A3.

Il se produit :



A4.

Initialement, le pH est de 7,2, en présence d'hélianthine, la solution est donc jaune (teinte basique). Après le dosage, CO_2 prédomine donc le pH est bien inférieur à 6,4, l'hélianthine est rouge (teinte acide). **Dès que la solution n'est plus jaune (elle n'a même pas besoin de virer au rouge), on a atteint l'équivalence.**

A5.

à l'équivalence $n(\text{H}^+) = n(\text{HCO}_3^-)$

$$[\text{HCO}_3^-] \times 100 = 0,02 \times 15$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A6.

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu :

- si on ajoute un acide ou une base ;
- si on la dilue.

A7.

La sueur des baigneurs, les déchets organiques sont en général des produits acides, **la dilution par l'eau de pluie** (elle-même légèrement acide) sont responsables de la variation du pH de l'eau.

A8.

Un ajout de 17 g de NaHCO_3 ($M = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) représente $n(\text{NaHCO}_3) = 17/84 = 0,202 \text{ mol}$

d'où $n(\text{HCO}_3^-) = 0,202 \text{ mol}$

Pour $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$, cela correspond à une élévation de la concentration en HCO_3^- de

$$0,202/1000 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{HCO}_3^-] =$$

Pour neutraliser cet ajout d'acide, il faut introduire un volume V de H_3O^+ donné par :

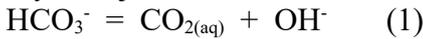
$$2,0 \cdot 10^{-4} \times 100 = 0,020 \times V$$

$$\text{soit } V = 1,0 \text{ mL}$$

Cela va donc augmenter le TAC de 1°F. La valeur de la notice est donc correcte.

A9.

Il y a toujours du CO_2 dissous dans l'eau qui provient de l'équilibre :

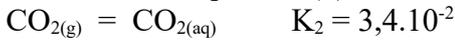


grâce au $\text{p}K_{\text{a}1}$: $K_{\text{a}1} = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CO}_2]$

$$[\text{CO}_2] = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{\text{a}1} = 3,0 \cdot 10^{-3} \times 10^{-7,2} / 10^{-6,3}$$

$$[\text{CO}_2] = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

considérons l'équilibre (2) :



$$Q = [\text{CO}_2] / P(\text{CO}_2)$$

$$\text{or } P(\text{CO}_2) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$$

$$Q = 3,8 \cdot 10^{-4} / 4 \cdot 10^{-4} = 0,95$$

$Q > K_2$ donc le système évolue dans le sens indirect de (2).

Le CO_2 dissous passe à l'état gazeux.

Ce processus a lieu à la surface eau/air. **En agitant vigoureusement, cette surface est augmentée ce qui facilite le passage de CO_2 de l'eau à l'air.**

$\text{CO}_{2(\text{aq})}$ disparaissant, cela déplace l'équilibre (1) dans le sens direct.

On enlève ainsi des ions hydrogénocarbonate par dégazage du CO_2 .

A10.

$$\text{pH} = 6,8 \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,8} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{TAC} = 15^\circ\text{F} \text{ donc } [\text{HCO}_3^-] = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

voir A5.

$$K_{\text{a}1} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_{2(\text{aq})}]$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / K_{\text{a}1}$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{\text{a}2} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{a}2} \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 9,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A11.

Initialement, il y a présence de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ et de HCO_3^- (CO_3^{2-} est présent à l'état de traces).

Les ions carbonate CO_3^{2-} (base) vont donc consommer le CO_2 (acide) selon :



$$\log K^\circ = \text{p}K_{\text{a}}(\text{base}) - \text{p}K_{\text{a}}(\text{acide}) = 10,3 - 6,4 = 3,9$$

$$K^\circ = 10^{+3,9}$$

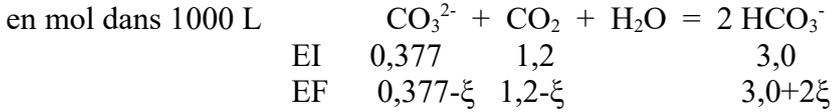
À la vue de la valeur ($> 10^3$), on peut considérer cette **réaction comme totale.**

A12.

Il faut donc ajouter 40 g de Na_2CO_3 ($M = 106 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour augmenter le pH de 0,4 unité.

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 40/106 = 0,377 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_3^{2-}) = 0,377 \text{ mol}$$



réaction totale d'où $\xi = 0,377 \text{ mol}$

$$n(\text{CO}_{2(\text{aq})}) = 0,823 \text{ mol}$$

$$n(\text{HCO}_3^-) = 3,75 \text{ mol}$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 8,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K^\circ = [\text{HCO}_3^-]^2 / ([\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{CO}_{2(\text{aq})}])$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-]^2 / (K^\circ \cdot [\text{CO}_{2(\text{aq})}])$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 2,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Rem :

On peut vérifier que l'hypothèse d'une réaction totale est correcte car $2,15 \cdot 10^{-6} < 3,77 \cdot 10^{-4} / 10$.

A13.

Le pH est imposé par le couple $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$:

$$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_{2(\text{aq})}]$$

$$\text{ce qui donne } [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{soit } \mathbf{pH = 7,1}$$

La masse de Na_2CO_3 n'est donc pas suffisante.

En toute rigueur, la masse à ajouter dépend du pH initial, **la valeur de 10 g indiquée sur la notice est une valeur moyenne.**

A14.

$$[\text{HCO}_3^-] = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La valeur de TAC est donnée par :

$$3,75 \cdot 10^{-3} \times 100 = 0,020 \times V \quad \text{d'après A5}$$

$$V = 18,8 \text{ mL}$$

Le nouveau TAC est de 19°F (soit une augmentation de 4°F).