

**DS n°3 – CORRECTION**  
**CRISTALLOGRAPHIE – SOLUTIONS AQUEUSES**

**Correction Problème n°1 : Étude d'une source laser à solide: le saphir dopé titane : Ti-saphir (Centrale-Sup'Elec MP 2014)**

**1.1.**

L'aluminium étant dans le 13<sup>e</sup> colonne, en perdant ses trois électrons de valence, le cation  $\text{Al}^{3+}$  a la configuration d'un gaz rare (Ne).

**L'aluminium forme  $\text{Al}^{3+}$ .**

**1.2.**

$\text{Al}_p\text{O}_3$ , l'électroneutralité donne  $3 \times p - 3 \times (-2) = 0$  soit  $p = 2$ .

**$p = 2$ , le corindon est  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

**1.3.**

dans une maille :

population en  $\text{O}^{2-}$  :  $2 (= 8 \times 1/8 + 1)$

population des sites octaédriques :  $2 (= 2 \times 1)$

raisonnons sur 3 mailles :

il y a 6  $\text{O}^{2-}$  et 6 sites O

6  $\text{O}^{2-}$  nécessite 4  $\text{Al}^{3+}$

donc sur 6 sites octaédriques, 4 sont occupés par  $\text{Al}^{3+}$

**La proportion de sites octaédriques occupés est de 2/3 soit 67 %.**

**1.4.**

raisonnons sur 3 mailles

$$\rho = \frac{6M(\text{O}) + 4M(\text{Al})}{N_A \times 3V} \quad \text{avec } V = a^2c \cdot \sin(120^\circ)$$

on obtient  **$\rho = 3,96 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$**

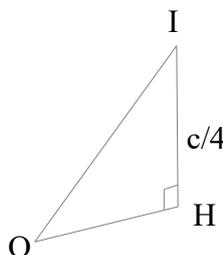
**1.5.**

$$d_{\text{Al-O}} = \text{OI} \quad \text{avec } \text{OI}^2 = (c/4)^2 + (2/3 \cdot a \cdot \sqrt{3}/2)^2$$

soit  **$d_{\text{Al-O}} = 192 \text{ pm}$**

contact anion/cation :  $\text{OI} = R(\text{O}^{2-}) + R(\text{Al}^{3+})$

soit  **$R(\text{Al}^{3+}) = 66 \text{ pm}$**



H est le projeté orthogonal de I sur OAB, OH représente 2/3 de la hauteur du triangle OAB.

La hauteur vaut  $a \cdot \cos(30^\circ)$ .

**2.1.**

**Plus le cation titane perd d'électron, plus il est petit** ce qui est normal puisqu'on enlève un électron externe à chaque fois.

**2.2.**

$\text{Al}^{3+}$  ne peut être substitué que par un ion dont le rayon est de  $66 \text{ pm} + 15 \%$ , c'est à dire qui n'excède pas  $76 \text{ pm}$ .

$\text{Ti}^{2+}$  est trop gros,  $\text{Ti}^{4+}$  convient bien mais ne possède pas la même charge que  $\text{Al}^{3+}$ .

**$\text{Ti}^{3+}$  convient et possède la même charge. Les laser Ti-saphir sont des corindon dopés par  $\text{Ti}^{3+}$ .**

### Correction Problème n°2 : Synthèse du cyanure de potassium (CCINP PC 2023)

Q1.

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu à l'ajout modéré d'acide ou de base ou à la dilution.

Q2.

Le pH étant de 12,0 c'est le couple  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$  de  $\text{p}K_a = 12,3$  qui doit être utilisé.

On a donc :

$$\begin{aligned}K_{a3} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \\[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] &= C \text{ avec } C = 1,0 \text{ mol.L}^{-1} \\[\text{PO}_4^{3-}] &= K_{a3} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_3\text{O}^+] \\ \text{soit } [\text{HPO}_4^{2-}] + K_{a3} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_3\text{O}^+] &= C \\ [\text{HPO}_4^{2-}] &= C / (1 + K_{a3} / [\text{H}_3\text{O}^+])\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[\text{HPO}_4^{2-}] &= 1 / (1 + 10^{-12,3} / 10^{-12}) = 0,666 \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{HPO}_4^{2-}] &= \mathbf{0,666 \text{ mol.L}^{-1}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[\text{PO}_4^{3-}] &= C - [\text{HPO}_4^{2-}] \\ [\text{PO}_4^{3-}] &= \mathbf{0,334 \text{ mol.L}^{-1}}\end{aligned}$$

Le volume de la solution est de 1 L donc :

$$n(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,666 \text{ mol et } n(\text{PO}_4^{3-}) = 0,334 \text{ mol}$$

$\text{HPO}_4^{2-}$  provient de la dissolution de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  selon  $\text{Na}_2\text{HPO}_{4(s)} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$

$$\begin{aligned}n(\text{Na}_2\text{HPO}_{4(s)}) &= n(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,666 \text{ mol} \\ m(\text{Na}_2\text{HPO}_{4(s)}) &= n(\text{Na}_2\text{HPO}_{4(s)}) \times M(\text{Na}_2\text{HPO}_{4(s)}) \\ m(\text{Na}_2\text{HPO}_{4(s)}) &= 0,666 \times 142 = 94,6 \text{ g} \\ \mathbf{m(\text{Na}_2\text{HPO}_{4(s)})} &= \mathbf{94,6 \text{ g}}\end{aligned}$$

$\text{PO}_4^{3-}$  provient de la dissolution de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  selon  $\text{Na}_3\text{PO}_{4(s)} \rightarrow 3 \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

$$\begin{aligned}n(\text{Na}_3\text{PO}_{4(s)}) &= n(\text{PO}_4^{3-}) = 0,334 \text{ mol} \\ m(\text{Na}_3\text{PO}_{4(s)}) &= n(\text{Na}_3\text{PO}_{4(s)}) \times M(\text{Na}_3\text{PO}_{4(s)}) \\ m(\text{Na}_3\text{PO}_{4(s)}) &= 0,334 \times 164 = 54,8 \text{ g} \\ \mathbf{m(\text{Na}_3\text{PO}_{4(s)})} &= \mathbf{54,8 \text{ g}}\end{aligned}$$

**Protocole :**

A l'aide d'une **balance, de sabots de pesée et d'une spatule**, on pèse 94,6 g de  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  et 54,8 g de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  que l'on introduit dans une **fiolle jaugée de 1 L**.

On la remplit au 1/3 avec de l'eau distillée, puis on agite pour dissoudre entièrement les solides.

**On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée**, en terminant au compte-goutte.

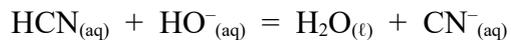
On homogénéise.

**Q3.**

On souhaite 1 kg de KCN, soit  $n(\text{KCN}) = m(\text{KCN})/M(\text{KCN}) = 1000 / 65,1 = 15,36 \text{ mol}$

KCN provient de  $\text{K}^+ + \text{CN}^-$

$$n(\text{CN}^-) = n(\text{KCN}) = 15,36 \text{ mol}$$



$\text{HO}^-$  étant en excès et la réaction quantitative :  $n(\text{CN}^-)_{\text{formé}}/1 = n(\text{HCN})_0/1$

$$n(\text{HCN})_0 = 15,36 \text{ mol}$$

$$n(\text{HCN})_0 = C_a \cdot V_a$$

$$V_a = 15,36 / 1,75 = 8,78 \text{ L}$$

**Il faut un volume de 8,78 L de la solution de HCN.**

### Correction Problème n°3 : L'élément soufre en solution aqueuse (Banque PT 2012)

#### A1.

Pour une solution saturée en  $\text{H}_2\text{S}$ , on a  $[\text{H}_2\text{S}] = k_{\text{H}} \cdot P(\text{H}_2\text{S})$  avec ici  $P(\text{H}_2\text{S}) = P^\circ = 1,0 \text{ bar}$ .  
Il vient  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Si  $P(\text{H}_2\text{S})$  augmente, comme  $k_{\text{H}}$  ne dépend que de la température et qu'elle est fixée,  $[\text{H}_2\text{S}]$  augmente.  
**Plus  $P(\text{H}_2\text{S})$  est élevée, plus la concentration de  $\text{H}_2\text{S}$  dissous est grande.**

#### A2.

$\text{H}_2\text{S}$  réagit avec  $\text{H}_2\text{O}$  selon :



$[\text{H}_2\text{S}]$  est maintenue constante à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  par l'équilibre  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} = \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ .

On a  $[\text{HS}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$  par la réaction.

À l'équilibre :  $K_{\text{a}1} = [\text{HS}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_2\text{S}]$

$$\text{soit } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{\text{a}1} \cdot [\text{H}_2\text{S}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{\text{a}1} \cdot [\text{H}_2\text{S}])^{1/2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4,0$$

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

$$\text{soit } [\text{S}^{2-}] = K_{\text{a}2}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_{\text{e}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{e}} / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-4} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

**La solution a un pH égal à 4,0.**

**Composition :**

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{HS}^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{S}^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

#### A3.

$$k_{\text{H}} \cdot P^\circ = [\text{H}_2\text{S}] \text{ car } P(\text{H}_2\text{S}) = P^\circ$$

$$K_{\text{a}1} = [\text{HS}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_2\text{S}]$$

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

en multipliant les 3 expressions, il vient :  $k_{\text{H}} \cdot P^\circ \cdot K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{a}2} = [\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

$$\text{soit } [\text{S}^{2-}] = (k_{\text{H}} \cdot P^\circ \cdot K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{a}2}) / [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\log([\text{S}^{2-}]) = \log(k_{\text{H}} \cdot P^\circ) - \text{p}K_{\text{a}1} - \text{p}K_{\text{a}2} + 2 \cdot \text{pH}$$

#### B1.

$$\text{MS}_{(\text{s})} = \text{M}^{2+} + \text{S}^{2-}$$

$$K_{\text{s}} = [\text{M}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$$

$$\text{p}K_{\text{s}} = -\log([\text{M}^{2+}]) - \log([\text{S}^{2-}])$$

$$\text{p}K_{\text{s}} = -\log([\text{M}^{2+}]) - \log(k_{\text{H}} \cdot P^\circ) + \text{p}K_{\text{a}1} + \text{p}K_{\text{a}2} - 2 \cdot \text{pH}$$

**B2.**

L'expression devient :

$$\text{pH} = (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} - \text{pK}_s - \log([M^{2+}]) - \log(k_H \cdot P^\circ))/2$$

Cette expression est valable en présence du précipité  $MS_{(s)}$  considéré.

À l'apparition du précipité (1 grain), on a  $[M^{2+}] = [M^{2+}]_0$ .

Quand la précipitation est considérée totale, on a  $[M^{2+}] = [M^{2+}]_0/100$ .

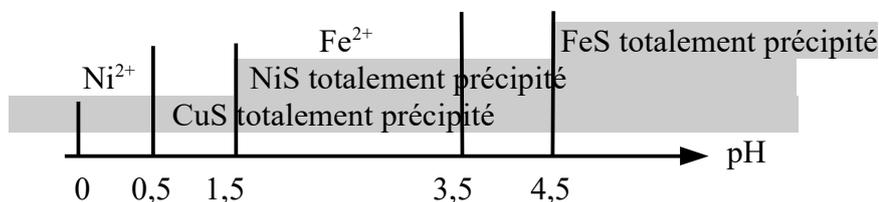
$$[Cu^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Fe^{2+}]_0 = [Cu^{2+}]_0/R_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Ni^{2+}]_0 = [Cu^{2+}]_0/R_2 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On calcule pour chaque précipité grâce à la formule :

précipité	pH d'apparition du précipité	pH de fin de précipitation
<b>CuS</b>	<b>-5,5</b>	<b>-4,5</b>
<b>FeS</b>	<b>3,5</b>	<b>4,5</b>
<b>NiS</b>	<b>0,5</b>	<b>1,5</b>



rem : Dans le cadre des solutions diluées, on reste à  $\text{pH} > 0$ , on peut considérer que  $Cu(+II)$  est toujours sous forme de  $CuS_{(s)}$ .

**B3.**

**On commence par se placer à un  $\text{pH} < 0,5$ .  $Ni^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  sont en solution, **CuS précipite, on le sépare par filtration.****

**Ensuite on porte le pH entre 1,5 et 3,5, NiS précipite mais  $Fe^{2+}$  reste en solution, on sépare NiS par filtration.**

**Enfin on se place à un  $\text{pH} > 4,5$  pour précipiter FeS et le récupérer par filtration.**

**B4.**

A chaque fois le pH est fixée à l'aide d'une **solution tampon.**

**Correction Problème n°4 : Étude de l'alimentation électrique de Philae (Agro-Véto TB 2016)**

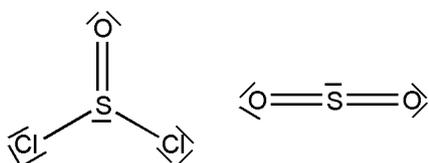
1.

Le soufre et l'oxygène (16<sup>e</sup> colonne) ont 6 électrons de valence, le chlore (17<sup>e</sup> colonne) 7.

$\text{SOCl}_2$  :  $n(e^-) = 26$  (13 doublets)

$\text{SO}_2$  :  $n(e^-) = 18$  (9 doublets)

formules de Lewis :



2.

Position relative :



Dans la classification, l'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut.

$\chi(\text{O}) > \chi(\text{S})$

$\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{S})$

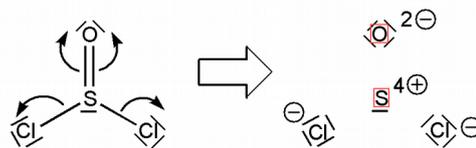
3.

$\text{S}$   $\text{no}(\text{S}) = 0$

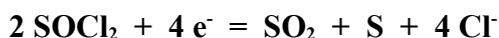
$\text{SO}_2$   $\text{no}(\text{S}) = +\text{IV}$

$\text{SOCl}_2$   $\text{no}(\text{S}) = +\text{IV}$

$$x + 2 \times (-2) = 0, x = 4$$



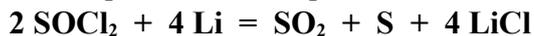
Le couple redox est donc  $\text{SOCl}_2/\text{S}$ .



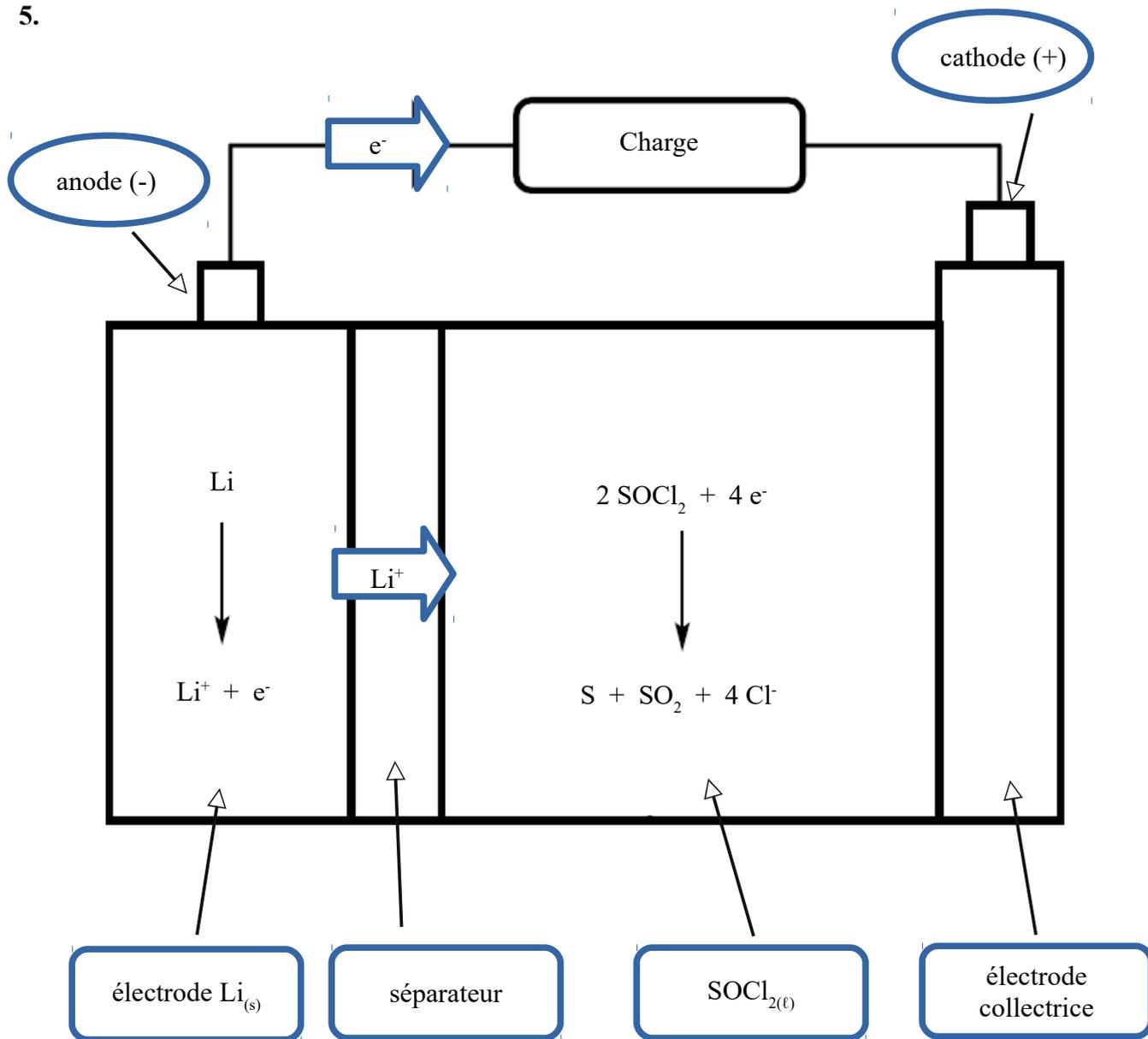
4.

à l'autre électrode :  $\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$

On combine pour obtenir l'équation de fonctionnement :



5.



6.

$$fem = E_+ - E_-$$

On ne peut pas calculer les potentiels par la loi de Nernst car on ne connaît que l'activité des différentes espèces.

On l'estime qualitativement à l'aide des potentiels standard.

$$fem \approx E^\circ(\text{SOCl}_2/\text{S}) - E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li})$$

$$fem = 3,69 \text{ V}$$

7.

$$\text{pour l'ensemble : } E = 1000 \text{ W.h} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J} \quad (1 \text{ W.h} = 3600 \text{ W.s} = 3600 \text{ J})$$

$$\text{pour une cellule : } E' = E/32$$

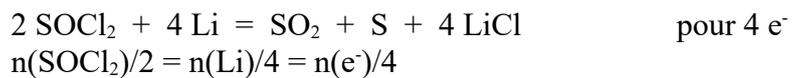
$$E' = 1,13 \cdot 10^5 \text{ J}$$

$$E' = P.t = U.I.t = U.Q$$

$$Q = E'/U = 1,13 \cdot 10^5 / 3$$

$$Q = 37500 \text{ C}$$

$$Q = n(e^-) \cdot N_A \cdot e$$
$$n(e^-) = 0,389 \text{ mol}$$



$$n(\text{SOCl}_2) = n(e^-)/2 = 0,195 \text{ mol}$$
$$M(\text{SOCl}_2) = 119,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\mathbf{m(\text{SOCl}_2) = 23,2 \text{ g}}$$

$$n(\text{Li}) = n(e^-) = 0,389 \text{ mol}$$
$$M(\text{Li}) = 6,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\mathbf{m(\text{Li}) = 2,70 \text{ g}}$$