

--	--

I) Solubilité d'une espèce chimique ionique :**(page / 12)**

On introduit 2,15 g de chlorure de cuivre (solide anhydre de formule brute CuCl_2) dans une fiole jaugée de 200 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche la fiole, on agite. On obtient une solution homogène appelée S_1 .

Données : La solubilité du chlorure de cuivre anhydre est dans l'eau, à 25 °C : $C_{(\text{max})} = 757 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données recueillies sur http://en.wikipedia.org/wiki/Copper%28II%29_chloride

A) Tableau d'avancement et prédiction des concentrations obtenues pour les ions.

1) Déterminer, à l'état initial, la quantité de matière n_1 de solide initialement (introduite ou) apportée en solution.

Document autorisé : classification périodique.

(13)

2) Compléter l'équation de réaction dans le tableau d'avancement en précisant les états physiques des espèces.

Equation chimique		$\rightarrow 1 \text{ Cu}^{2+} (\dots) +$			/1
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat initial	0				/0,25
Etat en cours de transformation	x				
Etat final	x (max)	/0,25	/0,25		/0,25

3) a) Compléter le tableau d'avancement ci-dessus en utilisant seulement les symboles : n_1 , x, X_{max} , sans aucune valeur chiffrée (sauf la valeur zéro) :

b) On réalisera le calcul de l'avancement maximal :

(1)

4) Quelle est la quantité de matière de chacun des ions obtenus en solution ?

(2)

5) Quelle est la concentration molaire de chacun des ions obtenus en solution ?

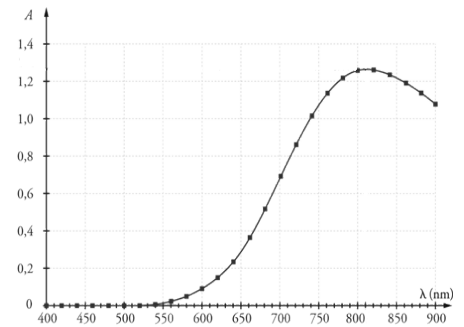
(2)**B) Vérification expérimentale de la concentration en ions cuivre (II).**

Données : On considèrera, dans le cas étudié, que la couleur d'une solution aqueuse de chlorure de cuivre est exclusivement due ici à l'ion cuivre (II).

1) Énoncez par une phrase la loi de Beer Lambert.

(2)

On a représenté, (voir courbe de droite), le spectre d'absorption pour une solution de chlorure de cuivre (II) de concentration molaire apportée en soluté $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, de 400 à 900 nm, pour un trajet optique de 1,0 cm, dans l'eau distillée, à $\text{pH} = 7$, à 25°C .



2) Quelle est la valeur de l'absorbance maximale A_0 ($\text{Cu}^{2+}/\text{eau}$) pour une solution de chlorure de cuivre (II) de concentration molaire apportée en soluté $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$?

La valeur sera donnée avec 3 chiffres significatifs.

On laissera les tracés nécessaires sur la courbe correspondante.

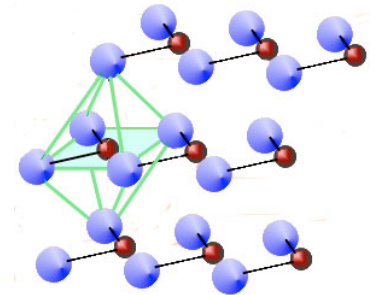
(/2)

3) On mesure, pour une application expérimentale optimale de la loi de Beer Lambert, une absorbance de valeur 1,00 pour la solution S_1 . Montrer qu'on a la valeur de la concentration prévue ?

(/4)

C) Interaction entre ions dans un solide ionique, interaction ions-molécules en solution.

1) Voici un dessin représentatif de la disposition spatiale des ions cuivre et chlorure dans le solide cristallin appelé chlorure de cuivre (II). On considérera que les liaisons sont ioniques à l'intérieur de ce solide. La distance entre les ions chlorure et les ions cuivre (II) est dans ce cas : $d = 295 \text{ pm}$.



Déterminer la valeur de la force électrique (ou coulombienne) exercée par un ion cuivre sur un ion chlorure.

Rappel : $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$, la valeur de la charge élémentaire est : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, la constante de Coulomb a pour valeur : $k = 9,0 \cdot 10^9 \text{ N.m}^2.\text{C}^{-2}$.

(/5,5)

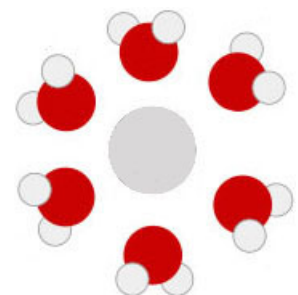
2) La molécule d'eau est polaire. Cela est dû au fait que :

(/1)

- les liaisons sont polarisées
- l'atome d'hydrogène porte un excès de charge négative
- la molécule d'eau est chargée
- la molécule d'eau n'est pas linéaire
- l'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène

Choisir la (ou les) meilleure(s) réponse(s), on ne demande aucune argumentation.

3) Les ions (symbolisés par une sphère) sont solvatés par l'eau. Quel est le cas ici représenté, celui de l'ion cuivre (II) ou de l'ion chlorure ? On complètera le dessin avec les symboles des charges nécessaires utilisés. (On ne considérera que la molécule d'eau est polaire mais on ne le démontrera pas).



On ne demande aucune argumentation !

(/3)

II) Solubilité d'une espèce chimique moléculaire :

(page sur

/14,5)

Le diiode est une molécule de formule brute I_2 .

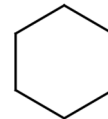
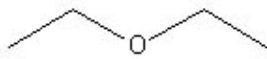
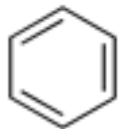
La solubilité du diiode dans l'eau (à 25 °C) est de $330 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Données recueillies sur <http://fr.wikipedia.org/wiki/Diiode>)

Le diiode est soluble dans les solvants moléculaires liquides suivants :

Benzène , éthanol, éther diéthylique, cyclohexane, heptane

pour lesquels les densités respectives sont : 0,88 - 0,79 - 0,71 - 0,78 - 0,68

Ci dessous, sont données les formules topologiques correspondant à 3 de ces molécules :



A) Molécule et solvants polaires ou apolaires ?

1) La molécule de diiode est-elle polaire ou apolaire ? Argumenter.

(/2,5)

2) Dessiner les formules topologiques de :

a) l'éthanol :

b) l'heptane :

(/1)

3) Parmi les 3 molécules dont on vous a donné la formule topologique, seul l'éther diéthylique est une molécule polaire. Expliquer pourquoi cette molécule est polaire. On pourra utiliser la formule topologique correspondante représentée plus haut et compléter celle ci avec les symboles nécessaires utilisés dans l'argumentation.

(/6)

4) En dessous des 3 formules topologiques proposées plus haut, donner le nom correspondant pour ces molécules. On ne demande pas d'argumenter.

(/1)

B) Couleur de la molécule de diiode suivant un des solvants utilisés.

On a représenté, ci dessous, le spectre d'absorption pour une solution de diiode de concentration molaire apportée en soluté $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, de 250 à 750 nm, pour un trajet optique de 1,0 cm, dans le cyclohexane.

L'absorbance est portée en ordonnée.

1) Cette solution apparaît-elle plutôt :

bleue verte rouge

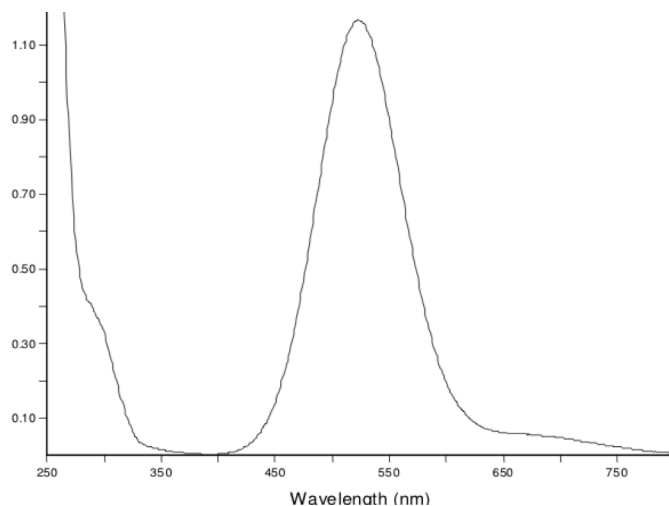
jaune magenta cyan ?

Choisir la meilleure réponse

(/0,5)

2) Justifier en fonction des couleurs non absorbées.

(/1,5)



3) Quelle est la valeur de l'absorbance maximale A_0 (I_2/cyclo) pour cette solution de diiode dans le cyclohexane ? La valeur sera donnée avec 3 chiffres significatifs.

On laissera les tracés nécessaires sur la courbe correspondante.

(/2)

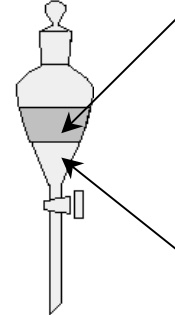
C) Concentrations des espèces suivant le solvant, après agitation.

Etape 1 : Dans une ampoule à décanter, on verse 20 mL d'une solution aqueuse contenant seulement des ions cuivre (II) de concentration $[Cu^{2+}_{aq}] = 80 \text{ mmol.L}^{-1}$, des ions chlorure et des molécules de diiode de concentration molaire $[I_{2,aq}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. La couleur de la solution ainsi obtenue est verte.

Etape 2 : Dans l'ampoule à décanter, on ajoute 20 mL de cyclohexane.

1) a) Donner une explication au fait que ces 2 phases ne soient pas miscibles. Argumenter.

(/2)



b) Compléter le dessin de l'ampoule à décanter ci joint, en indiquant où se trouvent : la phase aqueuse et la phase organique, après agitation et décantation. On argumentera.

(/2)



Après agitation et décantation, on cherche à savoir où se trouvent les différentes espèces chimiques.

Pour cela, on récupère la phase aqueuse :

- la mesure de l'absorbance à 810 nm pour cette solution donne : $A = 1,00$

Pour cela, on récupère la phase organique :

- la mesure de l'absorbance à 520 nm pour cette solution donne : $A = 1,04$

2) a) Donner un argument simple montrant que les ions se trouvent en totalité dans la phase aqueuse.

(/3)

b) Déterminer la concentration approximative en molécules de diiode dans chacune des phases. On argumentera ci-dessous.

(/5)

I) Solubilité d'une espèce chimique ionique :

Enoncé 1 : 2,15 g de CuCl₂ dans fiole jaugée de 200 mL.

A) Tableau d'avancement et prédiction des concentrations obtenues pour les ions.

1) Déterminer, à l'état initial, la quantité de matière n₁ de solide initialement (introduite ou) apportée en solution. (/3)

n_1 (-0,25 si pas d'indice ou pas de formule) = m₁ / M₁ (1) ou
 n (CuCl₂) = m (CuCl₂) / M (CuCl₂) = 2,15 / 134,5 (1 si pas unité -0,5) = 16 * 10⁻³ mol (1) = 16 mmol
 n (CuBr₂) = m (CuBr₂) / M (CuBr₂) = 4,46 / 223,3 = 20 * 10⁻³ mol = 20 mmol

2) Compléter l'équation de réaction dans le tableau d'avancement en précisant les états physiques des espèces.

Equation chimique		Exemple noncé 1 : CuCl ₂ solide → Cu ²⁺ aq + 2 Cl ⁻ aq		
		1		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
Etat initial	0	n ₁	0 0,25	0
Cours transformation	x	n ₁ - x	x	2x
Etat final	x (max)	n ₁ - x (max) 0,25	x (max) = 0,25	2x (max) = 0,25

3) a) Compléter le tableau avec les symboles : n₁, x, x_{max}, sans aucune valeur chiffrée (sauf la valeur zéro) :

b) On réalisera le calcul de l'avancement maximal :

Le solide étant totalement soluble (+ 0,5) dans l'eau : n₀ - x (max) = 0 (/0,5)

d'où n₀ = x (max) (/0,25) = 16 mmol valeur (/0,25) si pas unité (-0,25)

4) Quelle est la quantité de matière de chacun des ions obtenus en solution ? (/2)

n (Cu ²⁺ aq) fin (/0,25) = x (max) (/0,5) = 16 mmol valeur (/0,25) si pas unité (-0,25)	n (Cu ²⁺ aq) fin = x (max) = 20 mmol (1) n (Br ⁻ aq) fin = 2 x (max) = 40 mmol (1)
n (Cl ⁻ aq) fin = 2 x (max) = 32 mmol idem (1)	

5) Quelle est la concentration de chacun des ions obtenus en solution ? (/2)

[Cu²⁺ aq] (notation 0,25) = C (CuCl₂) = n (Cu²⁺ aq) fin / V sol (/0,25) = x(max)/V sol = 16/0,200 (/0,5) = 0,080 mol.L⁻¹ (/0,25)

[Cl⁻ aq] = 2 C (CuCl₂) = n (Cl⁻ aq) fin / V sol = 2x (max) / V sol = 160 mmol.L⁻¹ = 0,160 mol.L⁻¹ (1)

B) Vérification expérimentale de la concentration en ions cuivre (II).

1) Énoncez par une phrase la loi de Beer Lambert. (/2)

L'absorbance (0,5) d'une solution (0,5) est proportionnelle (0,5) à la concentration (0,5) de l'espèce (-0,25) (colorée) qui absorbe. Rem : Le coeff de propor dépend de du coeff d'extinction molaire (de l'espèce) et de la largeur de la cuve k = ε * l

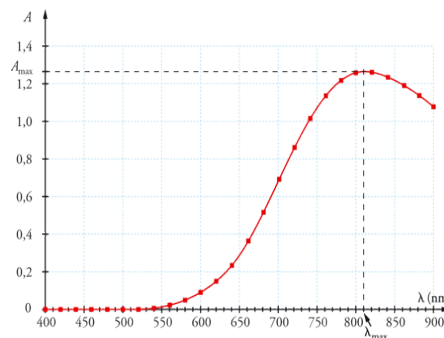
Spectre d'absorption pour une solution (page sur /16)

d'ions cuivre (II), de concentration molaire 1,0 * 10⁻¹ mol/L.

2) Valeur absorbance maximale A₀ (Cu²⁺/eau) pour une solution d'ions cuivre (II) de concentration molaire C₀ = 1,0 * 10⁻¹ mol/L ? (/2)

On laissera les tracés nécessaires sur la courbe correspondante (1)

A₀ (Cu²⁺/eau) = 3,1 / 2,5 = 1,24 (1) à 0,02 (1) près (ou - 0,5)



3) **Enoncé 2 bromure uniquement :** Cette solution apparaît cyan (/0,5)

4) On mesure, pour une application expérimentale optimale de la loi de Beer Lambert, une absorbance de valeur 1,00

pour la solution S₁. Retrouve-t-on la valeur de la concentration prévue ? (/4)

Pour une concentration C₀ = 1,0 * 10⁻¹ mol/L, l'absorbance est A₀ = 1,24. Or A₁ = k * C₁ pour déterminer un coeff directeur besoin de 2 points (ici l'autre point est l'origine) d'où k = A₀ / C₀

Pour une concentration C₁ = A₁ / k = A₁ * C₀ / A₀ = 1,00 * 1,0 * 10⁻¹ / 1,24 = 8,0 * 10⁻² mol/L valeur trouvée en I)A)5
 (1) prop (0,5) (1) valeur (0,5) unité (0,5) (0,5)

C) Interaction entre ions dans un solide ionique, interaction ions-molécules en solution.

1) Voici un dessin représentatif de la disposition spatiale des ions dans le solide cristallin (/5,5)

bromure de cuivre (II). dans ce cas : d = 240 pm F _{Cu²⁺ / Cl⁻} = 8,0 * 10 ⁻⁹ N résultat (1) unité (0,5)	chlorure de cuivre (II). dans ce cas : d = 295 pm. F _{Cu²⁺ / Cl⁻} = 5,2 * 10 ⁻⁹ N (1)
---	--

Exemple de calcul attendu : La force électrique F_{Cu²⁺ / Cl⁻} exercée par l'ion cuivre sur un l'ion chlorure est identique en norme à celle par l'anion sur l'ion cuivre : F_{Cu²⁺ / Cl⁻} = F_{Cl⁻ / Cu²⁺} = k * q (Cu²⁺) * q (Cl⁻) / d² (1)

F_{Cu²⁺ / Cl⁻} = 9,0 * 10⁹ * (2 * 1,6 * 10⁻¹⁹) * (1,6 * 10⁻¹⁹) / (295 * 10⁻¹²)² charges (2*0,5) distance au carré (1)
 = 46 * 10⁻²⁹ / (87 * 10³ * 10⁻²⁴) calcul (1) = 0,52 * 10⁻⁸ N = 5,2 * 10⁻⁹ N

2) La molécule d'eau est polaire. Cela est dû au fait que : 0,75 si 1 oublié -0,5 par réponse fausse (/1)

Enoncé 1 les liaisons sont polarisées la molécule d'eau n'est pas linéaire O est plus électronégatif que H

3) Les ions (symbolisés par une sphère) sont solvatés par l'eau.

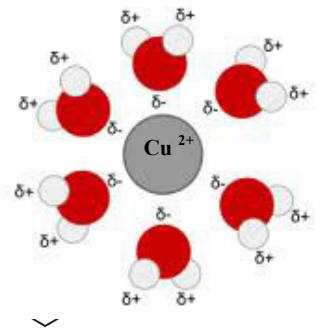
Enoncé 1 Quel est le cas ici représenté, celui de l'ion cuivre (II) ou de l'ion chlorure ?

On complètera le dessin avec les symboles des charges nécessaires utilisés.

(On ne considèrera que la molécule d'eau est polaire mais on ne le démontrera pas).

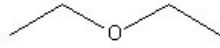
Voir dessin, compté juste même si pas δ^- sur atome oxygène (3)

Ion et sa charge (1) δ^- (-0,5 si pas δ) sur oxygène (1) δ^+ sur hydrogène (1)



II) Solubilité d'une espèce chimique moléculaire : (page sur /14)

1^{ère} : Benzène
cyclohexane



éther diéthylique

A) Molécule et solvants polaires ou apolaires ?

1) **Enoncé 1** : La molécule de diiode est-elle polaire ou apolaire ? Argumenter. (2,5)

Dans cette molécule n'existe qu'une seule liaison I-I. Ces 2 atomes ont une électronégativité identique (1)

la liaison n'est pas polarisée (1), cette molécule est apolaire. (0,5) si polaire car solvant eau polaire compter 0,5

2) Formules topologiques de : a) l'éthanol : b) l'heptane : (1) (2*0,5)

3) Parmi les 3 molécules dont on vous a donné

la formule topologique, seul l'éther diéthylique est une molécule polaire. Expliquer pourquoi cette molécule est polaire. On pourra utiliser la formule topologique correspondante représentée et compléter celle ci avec les symboles nécessaires utilisés dans l'argumentation. (6) **La molécule polaire est celle qui fait intervenir 2 liaisons C-O.**

Ces 2 atomes ont une différence d'électronégativité importante (1) : l'atome d'oxygène attire plus les électrons de la liaison covalente (1) et porte un excès de charge négative $2\delta^-$ (δ^- admis) sur oxygène (1 écrit ou sur dessin),

l'atome de carbone en conséquence port un excès de charge positive, ces liaisons C-O sont polarisées (1), Le barycentre des charges positives n'est pas confondu avec le barycentre des charges négatives. (1 écrit ou sur dessin) Car la molécule est « coudée » (1) au niveau de la partie C-O-C. Cette molécule est donc polaire. (1)

4) En dessous des 3 formules topologiques proposées plus haut, donner le nom de ces molécules. (1) (-0,5 par erreur)

B) Couleur de la molécule de diiode suivant un des solvants utilisés.

Enoncé 1 : 1) Cette solution apparaît plutôt magenta (0,5) 2) Justifier en fonction des couleurs non absorbées.

(1,5) Les couleurs non absorbées sont la gamme Violet/ bleu (0,5) et Orange/Rouge (0,5): la solution apparaîtra Magenta (M = B+R) (en synthèse additive 0,5)

3) Valeur de l'absorbance maximale $A_0(I_2/cyclo) = 5,8 / 5,0 = 1,16$ (1,5) tracé sur courbe correspondante (0,5) (2)

C) Concentrations des espèces suivant le solvant, après agitation. (page sur /12)

1) a) Donner une explication au fait que ces 2 phases ne soient pas miscibles. Argumenter. (2)

Un solvant polaire (0,5) (l'eau) (0,25) est insoluble (0,5) dans un solvant apolaire (0,5) (le cyclohexane) ((0,25)

b) Indiquer où se trouvent : la phase aqueuse et organique, après agitation et décantation. On argumentera. (2)

La phase aqueuse (0,5) (solvant = eau) est plus dense (0,5) ($d(eau) = 1,00$) que la phase organique (0,5) (solvant = cyclohexane) pour lequel $d(cyclo) = 0,78$ (si seulement dessin 1) 0,5 pour valeurs densités (sur dessin acceptées)

Pour cela, on récupère la phase aqueuse : - la mesure de l'absorbance à 810 nm pour cette solution donne : $A = 1,00$

- la mesure de l'absorbance à 475 nm pour cette solution donne : $A = 0,15$

Pour la phase organique : - la mesure de l'absorbance à 520 nm pour cette solution donne : $A = 0,90$

2) a) Donner un argument simple montrant que les ions se trouvent en totalité dans la phase aqueuse. (3)

On retrouve la même valeur d'absorbance que celle trouvée en I) B) 3), (2) la concentration en ions cuivre (II) est donc $[Cu^{2+}_{aq}] = 80 \text{ mmol.L}^{-1}$ (1) donc tous les ions cuivre (et halogénure) se trouvent encore dans la phase aqueuse (si explication solubilité dans solvant polaire sans utilisation valeur de A : 1)

b) Déterminer la concentration approximative en molécules de diiode dans chaque phase. On argumentera. (5)

Enoncé 1 : Si pour la phase organique, à 520 nm, $A = 1,04$ alors $A \approx A_0(I_2/eau) * 1,04 / 1,16 \approx 0,9 * A_0(I_2/eau)$

Vu que le volume des phases est identique, 9/10 des molécules de I_2 ont passés dans la phase organique 1/10 des molécules de I_2 se trouvent encore dans la phase aqueuse, d'où $[Cu^{2+}_{aq}] \approx C_1 / 10$.