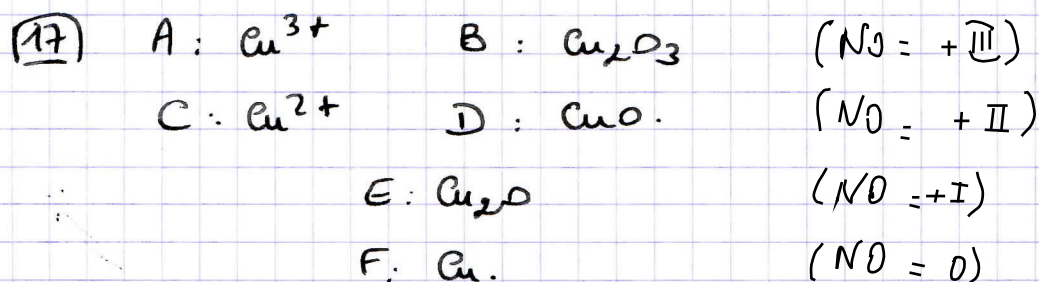


CORRECTION

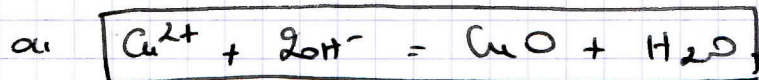
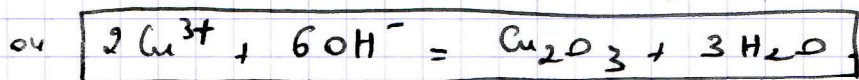
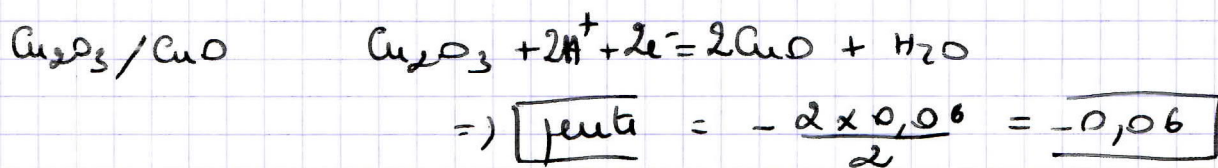
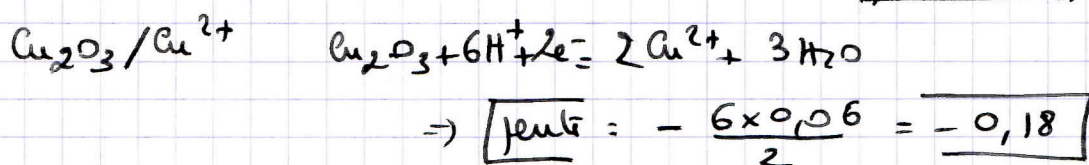
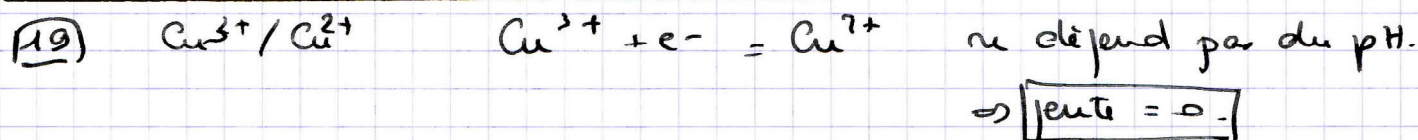
COMPOSITION D'UNE CÉRAMIQUE SUPRACONDUCTRICE



(18) Le domaine C est un domaine de PRÉDOMINANCE : $(\text{Cu}^{2+}) > (\text{Cu}^{3+})$
par exemple.

Dans les autres domaines Cu^{2+} est présent mais dans une quantité $<$ à la limite fixée par le choix des frontières.

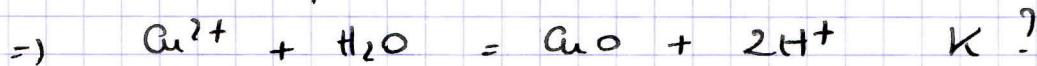
Le domaine B est un domaine d'EXISTENCE. Le solide Cu_2O_3 (comme tous les autres solides), N'EXISTENT PAS dans les autres domaines



Remarque: Cu_2O_3 est la forme deshydratée de $\text{Cu}(\text{OH})_3$.

CuO est la forme deshydratée de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

[21] La frontière verticale à $pH = 4$ marque la limite d'apparition de CuO à partir de Cu^{2+} .



EI $\begin{matrix} 1 & - & 0 & 10^{-4} \\ \text{(valeur à la frontière)} \end{matrix}$

EF $\begin{matrix} 1- & - & \varepsilon & 10^{-4} \end{matrix}$

$$\Rightarrow K = \frac{(10^{-4})^2 \times 1}{1 \times 1} \quad \text{soit} \quad \boxed{K_{H^+} = 10^{-8}}$$

(attendu: l'une ou l'autre des valeurs).

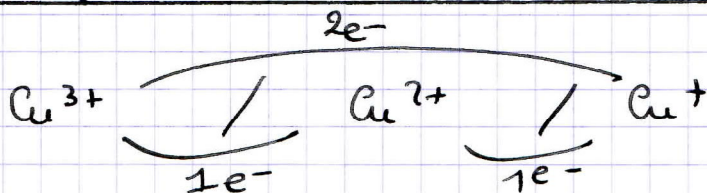


EI $\begin{matrix} 1 & 10^{-10} & 0 & - \end{matrix}$

EF $\begin{matrix} 1- & 10^{-10} & \varepsilon & - \end{matrix}$

$$K_{OH^-} = \frac{1}{(10^{-10})^2} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{K_{OH^-} = 10^{+20}}$$

[22]

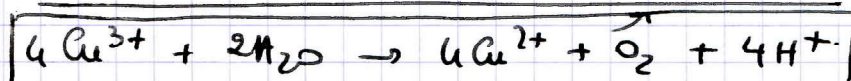
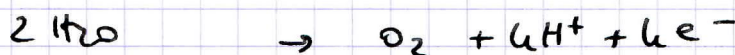
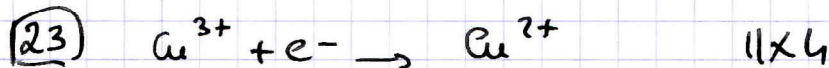


$$2 \tilde{E}_{Cu^{3+}/Cu^+} = E_{Cu^{3+}/Cu^{2+}} + E_{Cu^{2+}/Cu^+}$$

$$\Rightarrow \boxed{\tilde{E}_{Cu^{3+}/Cu^+} = \frac{E_{Cu^{3+}/Cu^{2+}} + E_{Cu^{2+}/Cu^+}}{2} = \frac{2,3 + 0,17}{2} = 1,235V}$$

22 bis

Voir page suivante



[24] La réaction est LENTE.

et accélérée par un chauffage puisque $k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$.

On rappelle que $E_a > 0 \Rightarrow$ Si on $\nearrow T \Rightarrow k \nearrow$ soit une accélération de toute (R) par $\nearrow$ de T

22. bis

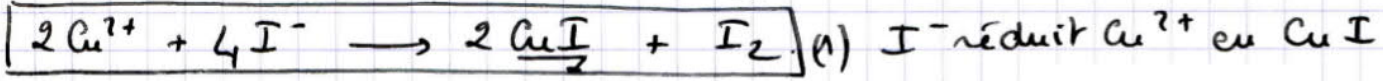
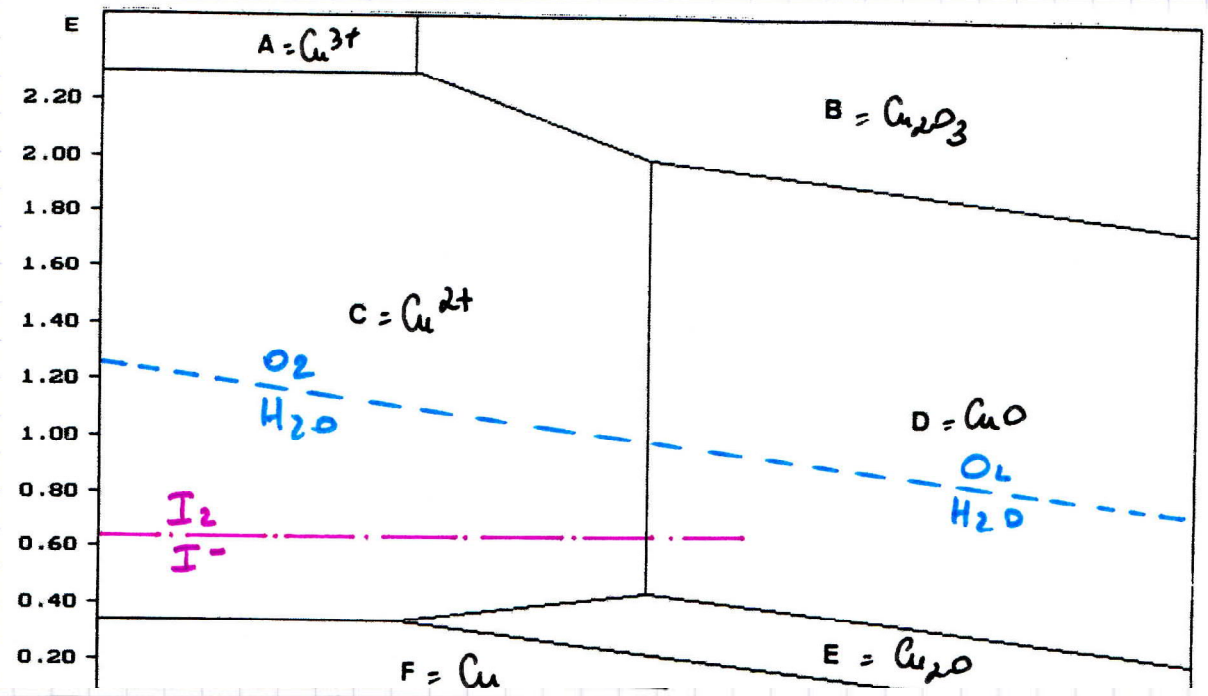


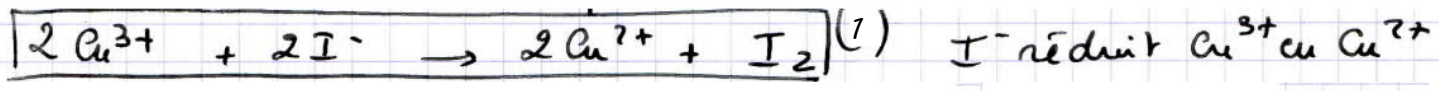
Figure 3
Diagramme potentiel pH du cuivre (ordonnée en Volt, abscisse en unité pH)

25) À chaud, $\text{Cu}^{3+} \xrightarrow[\text{O}_2]{\text{H}_2\text{O}} \text{Cu}^{2+}$ Cu^{3+} oxyde l'eau en O_2
 (exp 1) et Cu^{2+} nitact. } $\rightarrow$ tout le cuivre est sous forme Cu^{2+}
 $n_{\text{Cu}^{2+}} = n_3 + n_2$

À froid
 (exp 2) $\begin{matrix} \text{Cu}^{3+} \text{ nitact.} \\ \text{Cu}^{2+} \text{ nitact.} \end{matrix} \begin{matrix} n_3 \text{ moles} \\ n_2 \text{ moles} \end{matrix}$

26-a.

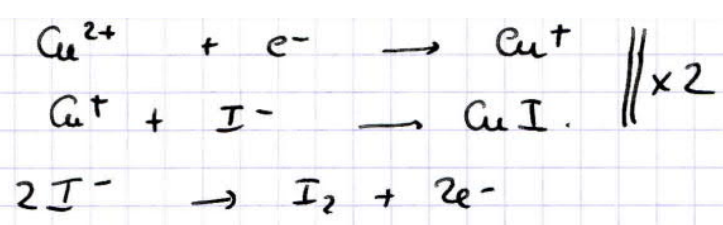
Le réducteur I^- et l'oxydant Cu^{3+} ont des domaines disjoints : ils réagissent l'un sur l'autre



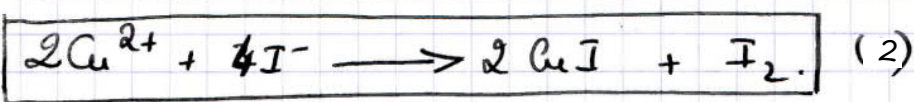
$K_1 = 10^{\frac{2}{0.06} (\text{E}_{\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}} - \text{E}_{\text{I}_2/\text{I}^-})} = 10^{\frac{2}{0.06} (2.3 - 0.62)} = 10^{+56}$

La réaction semble totale

26-b.



I^- réduit Cu^{2+} à l'état Cu^+ ET STABILISÉ Cu(I) sous forme CuI .

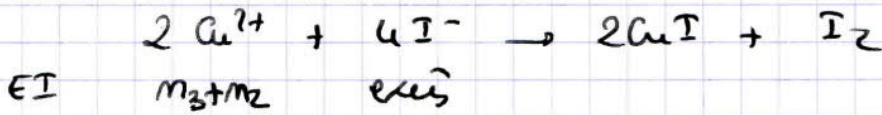


Le diagramme E/pH ne tient pas compte des espèces créées par la précipitation avec I^- qui modifie aussi les propriétés redox des espèces du cuivre.

$K_2 = 10^{\frac{2}{0.06} (\text{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - \text{E}_{\text{I}_2/\text{I}^-})} \times \frac{1}{K_s^2} = 10^{\frac{2}{0.06} (0.17 - 0.62)} \times \frac{1}{(10^{-12})^2} = 10^9$

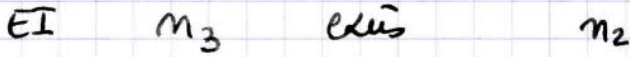
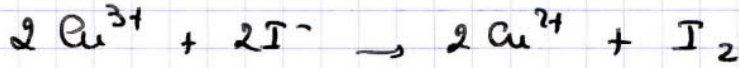
La réaction est donc totale aussi.

27 Échantillon 1 : contient $(m_3 + m_2)$ moles de Cu^{2+} .
après dissolution à chaud

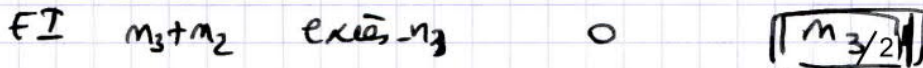
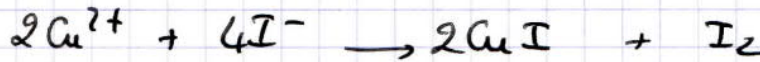


EF_{total} 0 (ξ = $\frac{m_3+m_2}{2}$) exès = $2(m_3+m_2) - m_3+m_2$ $\frac{m_3+m_2}{2} = n(\text{I}_2)$ en solution

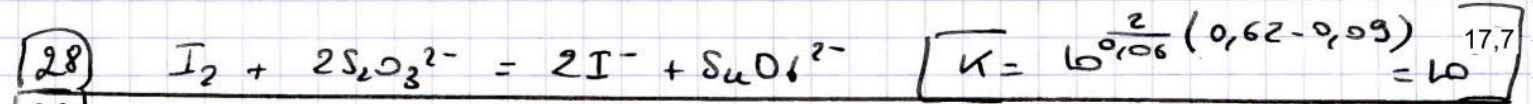
Échantillon 2 : contient m_3 moles de Cu^{3+}
et m_2 moles de Cu^{2+} . après dissolution à froid



EF_{total} 0 (ξ = $\frac{m_3}{2}$) exès = m_3 m_3+m_2 $\boxed{m_3/2}$ ← clé de la $\neq$ entre les 2 dosages.



EF_{total} 0 (ξ = $\frac{m_3+m_2}{2}$) exès = $m_3 - 2(m_3+m_2)$ m_3+m_2 $\boxed{\frac{m_3}{2} + \frac{m_3+m_2}{2}} = n(\text{I}_2)$ en solution



29 La réaction est totale (et rapide).

On détecte l'équivalence grâce à la couleur bleue intense de traces de I_2 en présence d'amidon ou de rhodine. À l'équivalence le virage se traduit donc par une transition colorimétrique du bleu à l'incolor.

30 Expérience 1, dissolution à chaud :

À l'équivalence du dosage $\frac{m_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = \frac{m_3+m_2}{2}$

$$\Rightarrow \frac{26.7 \times 0.03 \cdot 10^{-3}}{2} = \frac{m_3+m_2}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{m_3+m_2 = 8.01 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}}$$

31 Expérience 2, dissolution à froid :

À l'équivalence du dosage $\frac{m_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = \frac{m_3}{2} + \frac{m_3+m_2}{2}$

$$\Rightarrow \frac{35.6 \times 0.03 \cdot 10^{-3}}{2} = \frac{m_3}{2} + \frac{8.01 \cdot 10^{-4}}{2} \Rightarrow \boxed{m_3 = 2.67 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}}$$

32 On en déduit que $m_2 = (m_3+m_2) - m_3 = (8.01 - 2.67) \cdot 10^{-4} = 5.33 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$

(33) Ainsi $m_3 = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 $\Rightarrow m_2 = 5,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ } $\Rightarrow n_{\text{Cu}^{2+}} = 2 n_{\text{Cu}^{3+}}$
 $\Rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_1^{\text{3+}}\text{Cu}_2^{\text{2+}}\text{O}_x$

Or le cristal doit être neutre $\Rightarrow 0 + 3 + 2x + 2 + 1 \times 3 + ? \times 2 + x \times -2$
 $\Rightarrow \boxed{x = 7}$

Raisonnons via la masse molaire:

178 mg contiennent n moles de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

$\Rightarrow$ contiennent $3n$ moles de Cu.

Or $3n = m_3 + m_2 = 8,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

$\Rightarrow n = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

$\Rightarrow M_{\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x} = \frac{178 \cdot 10^{-3}}{2,67 \cdot 10^{-4}} = 666,7 \text{ g}$.

$\Rightarrow 666,7 = 88,9 + 2 \times 137,3 + 3 \times 63,5 + x \times 16 \Rightarrow \boxed{x = 7}$.

cohérent.

$\boxed{\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7}$ est la formule de la céramique.