

Corrigé de l'épreuve de chimie

Problème IV	4,50 pts
Problème III	3,50 pts
Problème II	4,50 pts



Concours mathématiques et physique

Session Juin 2012

BARÈME

Problème I	5,75 pts
Problème II	6,25 pts
Problème III	3,50 pts
Problème IV	4,50 pts

INSTRUCTIONS

- Cette épreuve comporte 11 pages.
- Tout résultat devra être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Les résultats numériques sans unité ou avec unité fautive ne seront pas comptabilisés.

DONNÉES RELATIVES À L'ENSEMBLE DU SUJET

On supposera que :

- Les enthalpies et les entropies de la réaction sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.
- Les gaz sont parfaits et les solides sont purs.

DONNÉES NUMÉRIQUES :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Rayons ioniques (pm) : Ion sodium = 97 ; ion fluorure = 136.

Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : Na = 23,0 ; F = 19,0 et Zn = 65,4.

Enthalpie standard de fusion à la température de fusion standard de ZnF_2 pur : $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{ZnF}_2}^0 = 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

À 298 K :

$$HF_{(aq)} = F_{(aq)}^- + H_{(aq)}^+ \quad pK_1^0 = 3,18.$$

$$HF_{(aq)} + F_{(aq)}^- = HF_{2(aq)}^- \quad pK_2^0 = -0,67.$$

$$HF_{2(aq)}^- = 2F_{(aq)}^- + H_{(aq)}^+ \quad pK_3^0 = 3,85.$$

Les potentiels redox normaux (standard) :

$$E_a^0 (O_{2(g)} / H_2O) = 1,23 \text{ Volt}$$

$$E_b^0 (H_{(aq)}^+ / H_{2(g)}) = 0 \text{ Volt}$$

Conversions :

$$\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x) \quad \text{Volt (à 298 K)}$$

$$\theta(^{\circ}\text{C}) + 273 = T(\text{K})$$

PROBLÈME I : ÉTUDE DU FLUORURE DE SODIUM

PRÉLIMINAIRE :

1) Donner la structure électronique de F ($Z = 9$).

${}_9\text{F} : 1s^2 2s^2 2p^5 \leftarrow 1,0$

2) Comment appelle-t-on les éléments qui, dans la classification périodique, appartiennent à la même colonne (ou famille) que le fluor ?

Les halogènes $\leftarrow 0,5$

3) Citer un autre élément de la colonne du fluor.

Cl ou Br ou I ou At $\leftarrow 0,5$

5 4) Quel est le nombre d'oxydation (non nul) usuel des éléments de cette colonne ? Justifier la réponse.

(-1) , car ces éléments ont tendance à acquérir une couche de valence analogue à celle des gaz rares ($ns^2 np^6$).

5) Quel est le symbole du sodium ?

$\leftarrow 0,25$

☐ K

☐ S

☒ Na $\leftarrow 0,5$

6) Rappeler les positions et les nombres des sites octaédriques (O) et tétraédriques (T) dans une maille cubique à faces centrées.

$\leftarrow 0,25$

$\leftarrow 0,25$

$\leftarrow 0,25$

Sites (O) : milieux des arêtes et centre du cube ; nombre = 4

$\leftarrow 0,25$

Sites (T) : centres des huit petit cubes d'arête $a/2$; nombre = 8

5 7) Établir les expressions permettant le calcul des rayons de ces sites en fonction du rayon « r » de l'atome.

Maille cubique à face centrées : $a \times \sqrt{2} = 4 \times r \leftarrow 0,25$

Sites (O) : $a = 2 \times (r_{\text{Oct}} + r)$; $\frac{4 \times r}{\sqrt{2}} = 2 \times (r_{\text{Oct}} + r)$; $r_{\text{Oct}} = r \times (\sqrt{2} - 1) = 0,414 \times r \leftarrow 0,25$

Sites (T) : $\frac{a \times \sqrt{3}}{4} = r_{\text{Tet}} + r$; $\frac{\sqrt{3}}{2} \times r = r_{\text{Tet}} + r$; $r_{\text{Tet}} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right) \times r = 0,225 \times r \leftarrow 0,25$

STRUCTURE DU FLUORURE DE SODIUM :

Le fluorure de sodium est un cristal ionique cristallisant dans une structure de type chlorure de sodium.

8) Quels sont les sites occupés par l'ion sodium ?

Sites (O) $\leftarrow 0,5$

9) Préciser la coordinence de l'ion sodium par rapport à F^- .

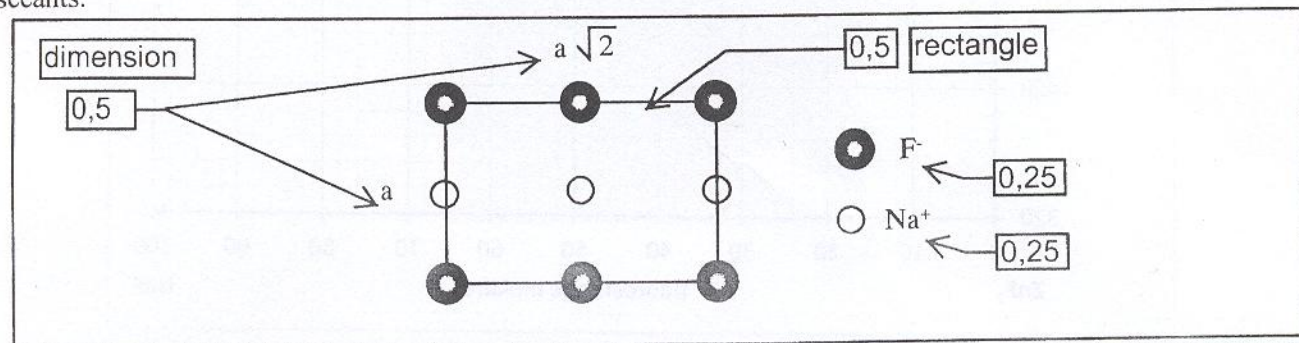
Coordinence = 6 $\leftarrow 0,5$

10) Donner les coordonnées réduites des ions sodium dans cette structure.

$(1/2, 0, 0)$; $(0, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 0)$; $(1/2, 1/2, 1/2)$

$\leftarrow 0,25 \leftarrow 0,25 \leftarrow 0,25 \leftarrow 0,25$

11) En se limitant à une seule maille, représenter la trace des ions sur un plan contenant deux axes A_3 sécants.



12) Donner l'expression puis calculer :

12-a) le paramètre « a » de la maille en supposant que les anions et les cations sont tangents.

$$a = 2 \times (r_{Na^+} + r_{F^-}) \leftarrow 0,5$$

Application numérique :

$$a = 2 \times (0,97 + 1,36) = 4,66 \text{ \AA} \leftarrow 0,5$$

12-b) la compacité de ce cristal.

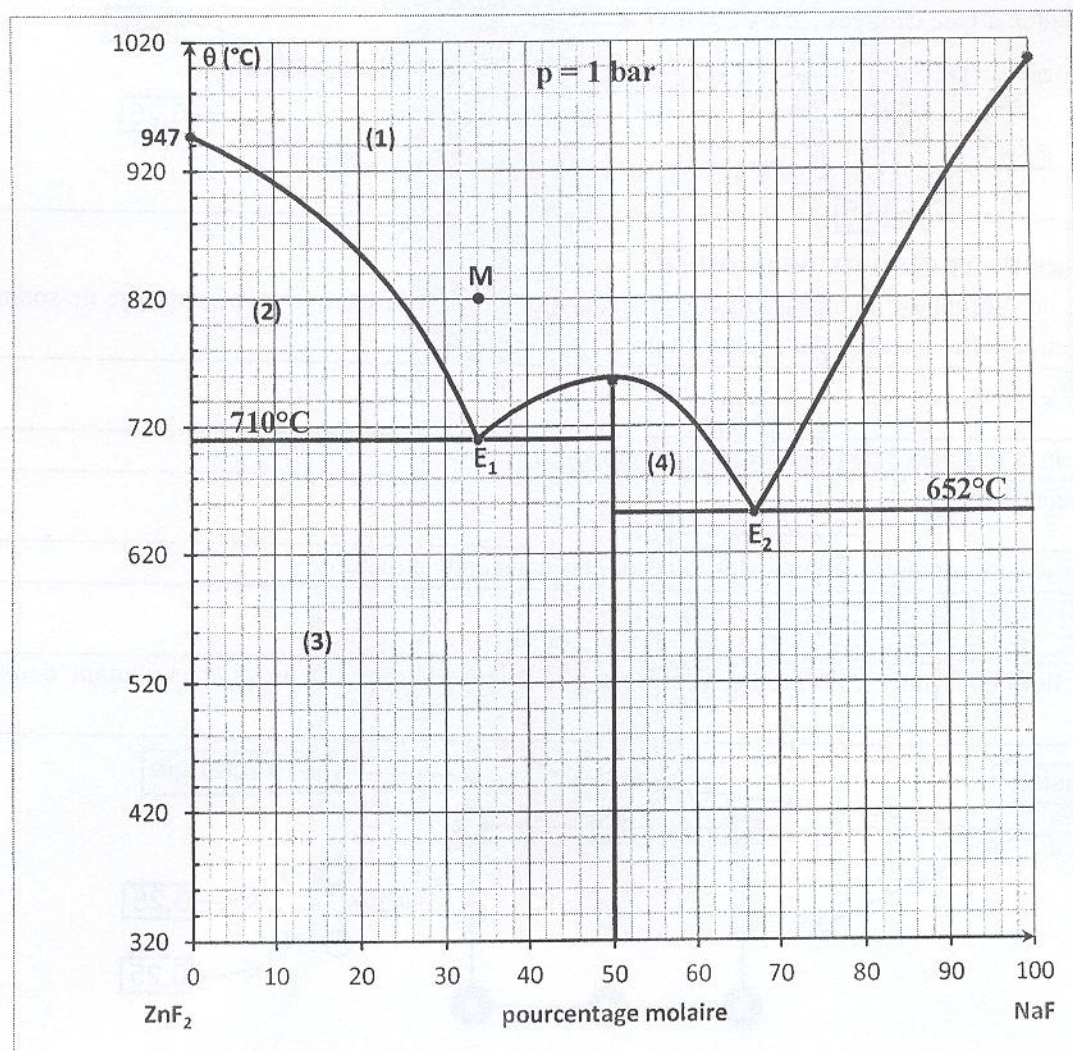
$$\zeta = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (r_{Na^+}^3 + r_{F^-}^3)}{a^3} \leftarrow 0,5$$

Application numérique :

$$\zeta = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times ((0,97)^3 + (1,36)^3)}{(4,66)^3} = 0,57 \leftarrow 0,5$$

PROBLÈME II : DIAGRAMME BINAIRE

Le diagramme binaire liquide-solide du mélange ZnF_2 -NaF, sous la pression $p = 1$ bar, est représenté sur la figure ci-dessous.



1) Déterminer la formule du composé intermédiaire apparaissant dans ce diagramme et préciser son comportement à la fusion.

NaZnF_3 ← 0,5
fusion congruente ← 0,5

2) Donner la nature des phases dans les domaines numérotés de (1) à (4) sur le diagramme.

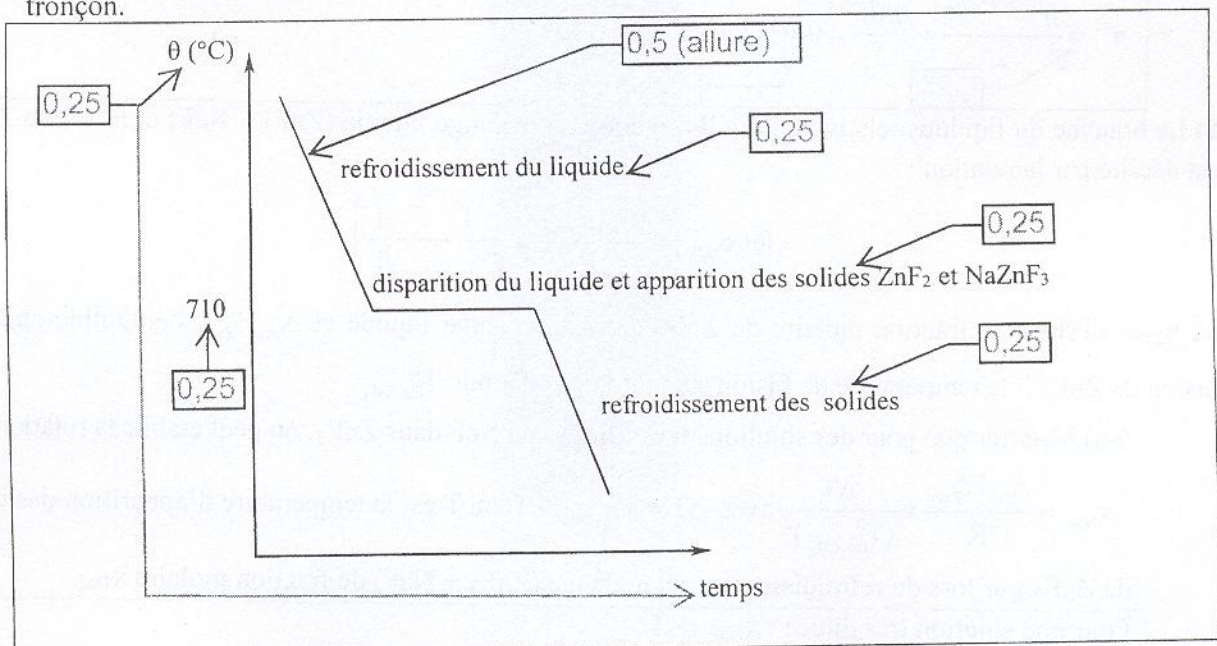
Domaine (1) : liquide ← 0,5
Domaine (2) : liquide et $\text{ZnF}_{2(\text{sd})}$ ← 0,5
Domaine (3) : $\text{ZnF}_{2(\text{sd})}$ et $\text{NaZnF}_{3(\text{sd})}$ ← 0,5
Domaine (4) : liquide et $\text{NaZnF}_{3(\text{sd})}$ ← 0,5

3) Il apparaît sur le diagramme un point E_1 .

3-a) Quel est le nom de ce point ?

Il s'agit du point eutectique ← 0,5

3-b) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique lors du refroidissement de 820°C à 620°C , du mélange liquide représenté par le point M. Préciser les phénomènes observés sur chaque tronçon.



4) Soit un mélange solide constitué par 7,39 g de ZnF_2 et 2,00 g de NaF. Ce mélange est porté à la fusion puis refroidi à $\theta = 720^\circ\text{C}$.

4-a) Préciser la nature des phases en équilibre à cette température.

$$x_{\text{NaF}} = \frac{n_{\text{NaF}}}{n_{\text{NaF}} + n_{\text{ZnF}_2}} = \frac{\frac{m_{\text{NaF}}}{M_{\text{NaF}}}}{\frac{m_{\text{NaF}}}{M_{\text{NaF}}} + \frac{m_{\text{ZnF}_2}}{M_{\text{ZnF}_2}}} \quad 0,5$$

$$x_{\text{NaF}} = \frac{m_{\text{NaF}}}{m_{\text{NaF}} + m_{\text{ZnF}_2} \times \frac{M_{\text{NaF}}}{M_{\text{ZnF}_2}}} \quad 0,5$$

Application numérique :

$$x_{\text{NaF}} = \frac{2}{2 + 7,39 \times \frac{42,00}{103,4}} = 0,4 \quad 0,25$$

Les phases en équilibre à cette température sont : liquide et $\text{NaZnF}_{3(\text{sd})}$.

↑ 0,25
↑ 0,25

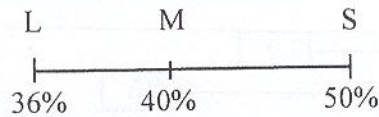
4-b) Déterminer la composition et la quantité de matière de chacune des phases en équilibre à 720°C.

La composition :

La phase liquide : $\%x_{NaF}^L = 36\%$

La phase solide : $\%x_{NaF}^{sd} = 50\%$

En appliquant la règle des segments inverses on obtient :



$$\frac{n^{(ZnF_2 + NaF)}}{n^{liq}} = \frac{LM}{MS} = \frac{x_{NaF}^{glob} - (x_{NaF}^L)}{(x_{NaF}^{sd}) - x_{NaF}^{glob}} = \frac{40 - 36}{50 - 40} = 0,4$$

$$n^{(ZnF_2 + NaF)} + n^{liq} = \frac{m_{NaF}}{M_{NaF}} + \frac{m_{ZnF_2}}{M_{ZnF_2}} = 0,2 \text{ mol}$$

$$n^{(ZnF_2 + NaF)} = 0,06 \text{ mol} \text{ et } n^{liq} = 0,14 \text{ mol}$$

$$n^{sd} = \frac{n^{(ZnF_2 + NaF)}}{2} = \frac{0,06}{2} = 0,03 \text{ mol}$$

5) La branche du liquidus relative à l'équilibre entre un mélange liquide ($ZnF_2 + NaF$) et le solide ZnF_2 pur est décrite par la relation :

$$\ln(x_{ZnF_2}) = \frac{\Delta_{fus} H_{ZnF_2}^0}{R} \left(\frac{1}{T_{fus(ZnF_2)}^0} - \frac{1}{T} \right)$$

où x_{ZnF_2} désigne la fraction molaire de ZnF_2 dans le mélange liquide et $\Delta_{fus} H_{ZnF_2}^0$ l'enthalpie standard de fusion de ZnF_2 à la température de fusion standard de ZnF_2 pur T_{fus, ZnF_2}^0 .

5-a) Montrer que pour des solutions **très diluées** de NaF dans ZnF_2 , on peut établir la relation :

$$x_{NaF} = \frac{\Delta_{fus} H_{ZnF_2}^0}{R} \times \frac{\Delta T}{(T_{fus, ZnF_2}^0)^2} \text{ avec } \Delta T = T_{fus, ZnF_2}^0 - T \text{ où } T \text{ est la température d'apparition des cristaux}$$

de ZnF_2 pur lors du refroidissement du mélange ($ZnF_2 + NaF$) de fraction molaire x_{NaF} .

Pour une solution très diluée : $x_{NaF} \ll 1$.

$$x_{ZnF_2} = 1 - x_{NaF}$$

$$\ln(x_{ZnF_2}) \approx -x_{NaF}$$

$$T \approx T_{fus, ZnF_2}^0$$

$$\text{D'où } x_{NaF} = \frac{\Delta_{fus} H_{ZnF_2}^0}{R} \times \frac{\Delta T}{(T_{fus, ZnF_2}^0)^2}$$

5-b) Montrer que, lorsqu'il s'agit d'une solution diluée de NaF dans ZnF_2 , la molalité de NaF (m_{NaF}) s'écrit en fonction de la fraction molaire x_{NaF} .

$$m_{\text{NaF}} = \frac{x_{\text{NaF}} \times 1000}{M_{\text{ZnF}_2}}$$

La fraction molaire s'écrit :

$$x_{\text{NaF}} = \frac{n_{\text{NaF}}^{\text{liq}}}{n_{\text{NaF}}^{\text{liq}} + n_{\text{ZnF}_2}^{\text{liq}}} \quad \leftarrow 0,25$$

Pour une solution très diluée $n_{\text{ZnF}_2} \gg n_{\text{NaF}}$ la relation devienne :

$$x_{\text{NaF}} = \frac{n_{\text{NaF}}^{\text{liq}}}{n_{\text{ZnF}_2}^{\text{liq}}} \quad \leftarrow 0,25$$

La molalité s'écrit :

$$m_{\text{NaF}} = \frac{n_{\text{NaF}}^{\text{liq}}}{m_{\text{ZnF}_2}^{\text{liq}} \times 10^{-3}} \quad \leftarrow 0,25$$

$$n_{\text{NaF}}^{\text{liq}} = m_{\text{NaF}} \times m_{\text{ZnF}_2}^{\text{liq}} \times 10^{-3}$$

$$x_{\text{NaF}} = \frac{m_{\text{NaF}} \times m_{\text{ZnF}_2}^{\text{liq}} \times 10^{-3}}{\frac{m_{\text{ZnF}_2}^{\text{liq}}}{M_{\text{ZnF}_2}}} \quad \leftarrow 0,25$$

$$m_{\text{NaF}} = \frac{x_{\text{NaF}} \times 1000}{M_{\text{ZnF}_2}} \quad \leftarrow 0,25$$

5-c) Donner l'expression puis calculer la valeur de la constante cryoscopique K_{cr} du solvant ZnF_2 définie par $\Delta T = K_{\text{cr}} \times m_{\text{NaF}}$.

$$\Delta T = \frac{R \times (T_{\text{fus}, \text{ZnF}_2}^0)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{ZnF}_2}^0} \times x_{\text{NaF}}$$

$$\Delta T = \frac{R \times (T_{\text{fus}, \text{ZnF}_2}^0)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{ZnF}_2}^0} \times \left(\frac{m_{\text{NaF}} \times M_{\text{ZnF}_2}}{1000} \right) \quad \leftarrow 0,25$$

$$\Delta T = \left(\frac{R \times (T_{\text{fus}, \text{ZnF}_2}^0)^2 \times M_{\text{ZnF}_2}}{1000 \times \Delta_{\text{fus}} H_{\text{ZnF}_2}^0} \right) \times m_{\text{NaF}} \quad \leftarrow 0,25$$

$$\Delta T = K_{\text{cr}} \times m_{\text{NaF}}$$

D'où

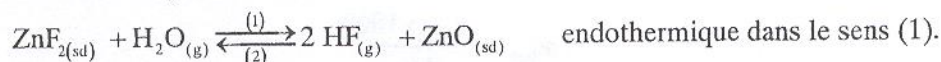
$$K_{\text{cr}} = \left(\frac{R \times (T_{\text{fus}, \text{ZnF}_2}^0)^2 \times M_{\text{ZnF}_2}}{1000 \times \Delta_{\text{fus}} H_{\text{ZnF}_2}^0} \right) \quad \leftarrow 0,5$$

Application numérique :

$$K_{\text{cr}} = \left(\frac{8,314 \times 10^{-3} \times (947 + 273)^2 \times 103,4}{1000 \times 40} \right) = 13,15 \text{ K.kg.mol}^{-1} \quad \leftarrow 0,25$$

PROBLÈME III :

On considère la réaction d'équation bilan :



1) Dans quel sens évolue le système initialement à l'équilibre lors :

1-a) d'une augmentation de température à pression constante ?

Le système répond par la réaction qui tend à diminuer T, c'est-à-dire la réaction endothermique.

La réaction évolue dans le sens direct.

0,5

1-b) d'une compression à température constante ?

Si on augmente la pression du système à l'équilibre, alors il évolue dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz. La réaction évolue dans le sens inverse.

0,5

1-c) d'une faible addition de $\text{ZnF}_{2(s)}$ à température et volume constants ?

L'ajout de ZnF_2 augmente n_{ZnF_2} ; mais comme il s'agit d'un solide pur, $a_{\text{ZnF}_2} = 1$, ne change pas et l'équilibre n'est pas déplacé (V étant constant et V_{ZnF_2} augmente ; V_g diminue légèrement, mais cela n'a pas d'effet sur la réaction).

1,0

2) En précisant la signification de chaque terme, donner l'expression puis calculer la variance d'un système contenant seulement les substances écrites dans l'équation chimique ci-dessus ?

L'expression de la variance : $\varpi = C + 2 - \phi - k - r$

0,25

avec :

C : nombre de constituants.

ϕ : nombre de phases.

k : nombre d'équilibres chimiques.

r : nombre de relations imposées entre les paramètres intensifs.

0,5

$$\varpi = 4 + 2 - 3 - 1 - 0 = 2$$

0,25

3) Peut-on choisir arbitrairement pour ce système :

3-a) le volume, la température et la pression partielle de HF ? Justifier.

Oui, car T, p_{HF} sont deux grandeurs intensives indépendantes et V c'est une grandeur extensive.

0,25

0,25

3-b) la pression partielle de HF (p_{HF}) et la fraction molaire d'eau en phase vapeur ($y_{\text{H}_2\text{O}}$) ? Justifier.

Non, car ils sont dépendants : $p_{\text{HF}} = y_{\text{HF}} \times p = (1 - y_{\text{H}_2\text{O}}) \times p$

0,25

0,25

4) Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cet équilibre.

$$\text{À l'équilibre : } Q = K_T^0 = \left[\frac{(p_{\text{HF}}/p^0)^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0} \right]_{\text{eq}} = \left(\frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} \times p^0} \right)_{\text{eq}}$$

0,5

5)

5-a) Montrer que l'expression donnant la constante d'équilibre en fonction de la température s'écrit sous la forme :

$$\ln(K_T^0) = A - \frac{B}{T}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0 = -R \times T \times \ln(K_T^0)$$

$$\ln(K_T^0) = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{R \times T}$$

5-b) Déterminer les valeurs de A et B, sachant que $K_{842K}^0 = 0,61$ et $\Delta_r H^0 = 109,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$$B = \frac{\Delta_r H^0}{R} = \frac{109,1}{8,314 \times 10^{-3}} = 1,31 \times 10^4$$

$$\ln(K_T^0) = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{1,31 \times 10^4}{T}$$

$$\ln(0,61) = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{1,31 \times 10^4}{842}$$

$$A = \frac{\Delta_r S^0}{R} = \ln(0,61) + \frac{1,31 \times 10^4}{842} = 15,06$$

$$\ln(K_T^0) = 15,06 - \frac{1,31 \times 10^4}{T}$$

5-c) Sous la pression de 1 bar et à $T = 842 \text{ K}$, la phase vapeur contient 46% molaire d'eau. Déterminer la température pour laquelle on enrichit la phase vapeur en eau jusqu'à la composition 70% molaire.

$$Q = K_T^0 = \left[\frac{(p_{\text{HF}}/p^0)^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0} \right]_{\text{eq}} = \left(\frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} \times p^0} \right)_{\text{eq}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}} \times p = 0,7 \text{ bar}$$

$$p_{\text{HF}} = p - p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3 \text{ bar}$$

$$K_T^0 = \left(\frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} \times p^0} \right)_{\text{eq}} = \left(\frac{0,3^2}{0,7 \times 1} \right) = 0,13$$

$$\ln(0,13) = 15,06 - \frac{1,31 \times 10^4}{T}$$

$$T = \frac{1,31 \times 10^4}{15,06 - \ln(0,13)} = 766 \text{ K}$$

PROBLÈME IV : DIAGRAMME E-pH

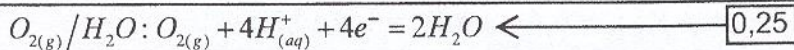
Les conventions adoptées pour le tracé du diagramme de prédominance sont :

- La concentration totale en élément fluor dissous est égale à $C_{tra} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- À la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément fluor dans chacune des espèces sont les mêmes.

Dans l'eau, le fluor existe sous les trois espèces suivantes : $\text{HF}_{(aq)}$, $\text{F}_{(aq)}^-$ et $\text{HF}_{2(aq)}^-$.

Diagramme de stabilité de l'eau :

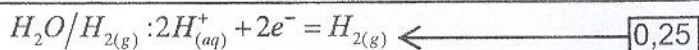
1) Écrire l'équation de réduction de $\text{O}_{2(g)}$ en H_2O et déduire le potentiel E_a du couple correspondant en fonction du pH, pour $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.



$$E_a = E_a^0 + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left([\text{H}^+]^4 \right)$$

$$E_a = 1,23 - 0,06 \times \text{pH} \quad \leftarrow 0,25$$

2) Écrire l'équation de réduction de H_2O en $\text{H}_{2(g)}$ et déduire le potentiel E_b du couple correspondant en fonction du pH, pour $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$.



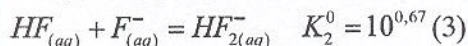
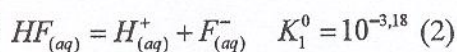
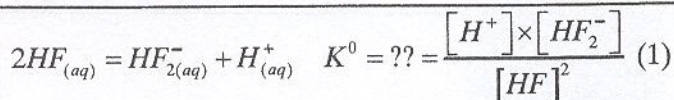
$$E_b = E_b^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left([\text{H}^+]^2 \right)$$

$$E_b = -0,06 \times \text{pH} \quad \leftarrow 0,25$$

Diagramme de prédominance

3) Établir en fonction de la concentration C_{tra} , l'expression de la frontière :

3-a) entre les domaines de prédominance de $\text{HF}_{2(aq)}^-$ et $\text{HF}_{(aq)}$?



$$(1) = (2) + (3)$$

$$K^0 = K_1^0 \times K_2^0 \quad \leftarrow 0,25$$

$$K^0 = 10^{-3,18} \times 10^{0,67} = 10^{-2,51} \rightarrow \text{p}K^0 = 2,51. \quad \leftarrow 0,25$$

$$\text{pH} = \text{p}K^0 - \log_{10} \left(\frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}]^2} \right) = 2,51 - \log_{10} \left(\frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}]^2} \right) \quad \leftarrow 0,25$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \times [\text{HF}_2^-] + [\text{HF}] = C_{tra} \\ [\text{HF}] = 2 \times [\text{HF}_2^-] \end{array} \right. \quad \leftarrow 0,25$$

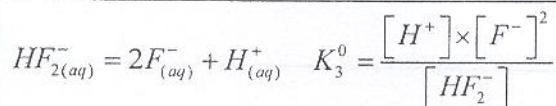
$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \times [\text{HF}_2^-] + [\text{HF}] = C_{tra} \\ [\text{HF}] = 2 \times [\text{HF}_2^-] \end{array} \right. \quad \leftarrow 0,25$$

$$[\text{HF}] = \frac{C_{tra}}{2}$$

$$[\text{HF}_2^-] = \frac{C_{tra}}{4}$$

$$\text{pH}_{lim1} = 2,51 - \log_{10} (C_{tra}) \quad \leftarrow 0,25$$

3-b) entre les domaines de prédominance de $\text{HF}_2^-(\text{aq})$ et $\text{F}^-(\text{aq})$?



$$\text{pH} = \text{p}K_3^0 - \log_{10} \left(\frac{[\text{F}^-]^2}{[\text{HF}_2^-]} \right) = 3,85 - \log_{10} \left(\frac{[\text{F}^-]^2}{[\text{HF}_2^-]} \right) \leftarrow 0,25$$

$$2 \times [\text{HF}_2^-] + [\text{F}^-] = C_{\text{tra}} \leftarrow 0,25$$

$$[\text{F}^-] = 2 \times [\text{HF}_2^-] \leftarrow 0,25$$

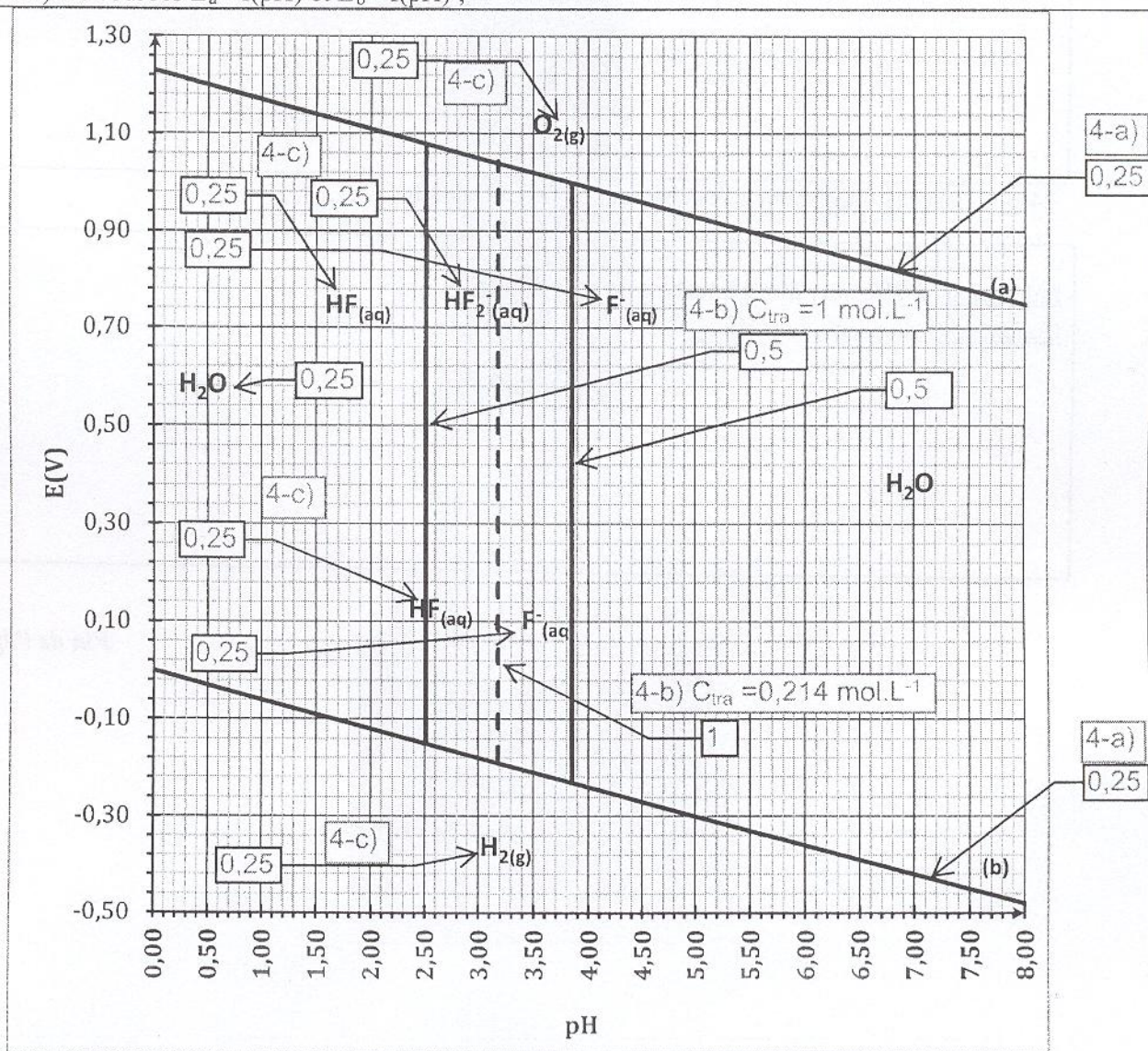
$$[\text{F}^-] = \frac{C_{\text{tra}}}{2}$$

$$[\text{HF}_2^-] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$$

$$\text{pH}_{\text{lim}2} = 3,85 + \log_{10}(C_{\text{tra}}) \leftarrow 0,25$$

4) Représenter sur le même diagramme :

4-a) les courbes $E_a = f(\text{pH})$ et $E_b = f(\text{pH})$;



4-b) les frontières entre les espèces fluorées dans les cas $C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C'_{\text{tra}} = 0,214 \text{ mol.L}^{-1}$.
Adopter une couleur pour chacun des cas.

Pour $C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$:

$$pH_{\text{lim}1} = 2,51 - \log_{10}(C_{\text{tra}}) = 2,51$$

Une frontière verticale à $pH = 2,51$ (voir diagramme).

$$pH_{\text{lim}2} = 3,85 + \log_{10}(C_{\text{tra}}) = 3,85$$

Une frontière verticale à $pH = 3,85$ (voir diagramme).

Pour $C'_{\text{tra}} = 0,214 \text{ mol.L}^{-1}$:

$$pH_{\text{lim}1} = 2,51 - \log_{10}(C'_{\text{tra}}) = 3,18 \leftarrow \boxed{0,25}$$

$$pH_{\text{lim}2} = 3,85 + \log_{10}(C'_{\text{tra}}) = 3,18 \leftarrow \boxed{0,25}$$

On remarque que $pH_{\text{lim}1} = pH_{\text{lim}2} = 3,18$, cette valeur de pH correspond à $pK_1^0(\text{HF}_{(\text{aq})} / \text{F}_{(\text{aq})}^-)$

Une seule frontière verticale à $pH = 3,18$ (voir diagramme).

4-c) Indexer le diagramme dans chacun des cas et conclure.

Indexation : à effectuer directement sur le diagramme.

Conclusion : disparition de $\text{HF}_{2(\text{aq})}^-$

$\leftarrow \boxed{0,5}$

Fin de l'épreuve