

DEUG SM1-MIAS1 : Module EF1-ED2**Epreuve de Chimie**

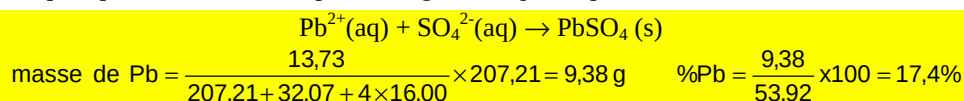
(aucun document n'est autorisé)

1. /1 Quel volume d'acétone présente la même masse que 10mL de mercure ? les densités de l'acétone et du mercure valent respectivement 0,792 et 13,560.

$$d = \frac{m}{V} \text{ en g.cm}^{-3} \quad V_{\text{acétone}} = \frac{d_{\text{mercure}}}{d_{\text{acétone}}} V_{\text{mercure}} = 171,2 \text{ mL}$$

2. /2 Un minerai de plomb est analysé afin de déterminer sa teneur en métal. On procède comme suit : l'échantillon de minerai, de masse égale à 53,92g, est dissous dans l'eau, puis on ajoute à la solution du sulfate de sodium afin de faire précipiter du sulfate de plomb II ; on obtient 13,73g de précipité.

Ecrire la réaction de précipitation. Quel est le pourcentage massique de plomb dans le minerai ?

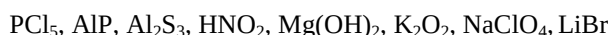


masses molaires (g mole⁻¹) : Na : 22,99 Pb : 207,21 S : 32,07 O : 16,00

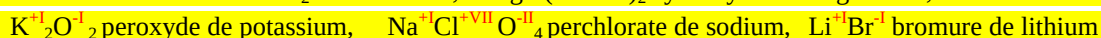
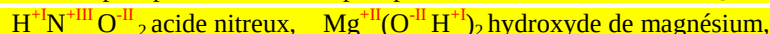
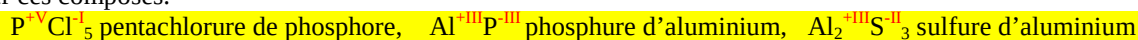
3. /1 Identifier l'élément pour lequel un de ces atomes a une masse atomique de 20 uma et contient 11 neutrons.

L'atome possède 20 nucléons : soit 11 neutrons et 9 protons : **Z=9 c'est le Fluor**

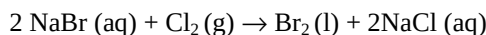
4. /3 Déterminer les nombres d'oxydation des éléments dans les composés suivants :



Nommer ces composés.



5. /3 Comment évolue l'électronégativité dans une famille ? En déduire le classement des halogènes par pouvoir oxydant croissant. Justifier alors la réaction :



L'électronégativité diminue dans une famille quand Z croît. Le pouvoir oxydant augmente avec l'électronégativité.

$\chi_F > \chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{Br}} > \chi_{\text{I}}$. Cl_2 peut donc oxyder les ions Bromure.

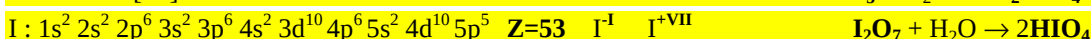
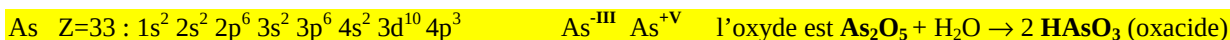
Quelle masse de dibrome obtiendra-t-on si 25,0g de NaBr et 25,0g de Cl_2 sont mis en présence ?

On a 0,243 mole de NaBr et 0,353 mole de Cl_2 . **NaBr est le réactif limitant.**

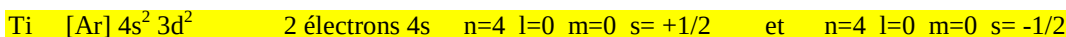
$$\text{masse de Brome} = 0,243 \times 79,9 = 19,4 \text{ g}$$

masses molaires (g mole⁻¹) : Na : 22,99 Cl : 35,45 Br : 79,90

6. /3 Donner la configuration électronique complète de l'arsenic $_{35}\text{As}$, la configuration électronique réduite du Chrome $_{24}\text{Cr}$ et le numéro atomique de l'iode. Quels sont les nombres d'oxydation minimum et maximum des ces éléments ? Donner alors la formule des oxydes, puis des oxacides formés à partir de ces éléments.



7. /2 Donner les jeux des 4 nombres quantiques pour les électrons de valence du Scandium (Sc).



2 électrons 3d $n=3 \quad l=2$. D'après la règle de Hund, les 2 électrons se placent dans des orbitales d différentes : on choisit des valeurs de m différentes parmi $m=-2, -1, 0, 1, 2$. Ils ont des spins parallèles. $s=1/2$ ou $s=-1/2$

8. /1 Citer une propriété chimique caractéristique des métaux alcalins.

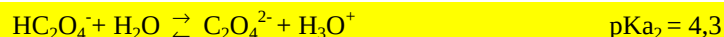
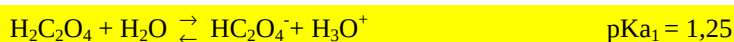
Les métaux alcalins réduisent l'eau, ils forment uniquement des cations au degré +I

9. /1 Citer trois ions qui sont isoélectroniques à F^- . N^{3-} O^{2-} Na^+ Mg^{2+} Al^{3+}

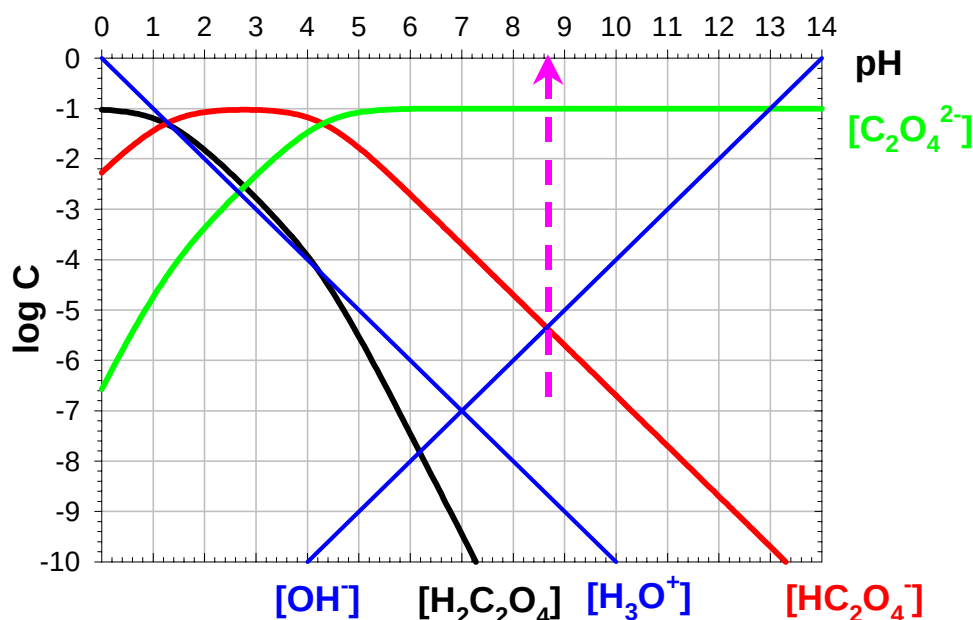
10. /1 Quels ions des métaux de transition du bloc d porteurs d'une charge +2 ont 4 électrons d ? **Cr, Mo, W**

11. /7 On donne en annexe le DLM de l'acide oxalique.

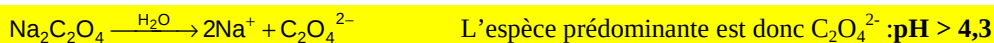
a) Ecrire les équilibres acido-basiques de l'acide oxalique dans l'eau et exprimer les constantes d'équilibre.



b) Identifier les courbes sur le DLM et tracer celles correspondant aux ions H_3O^+ et OH^- .



c) Estimer le pH d'une solution d'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M à l'aide du DLM fourni. On aura soin d'écrire les équations d'électroneutralité et de conservation de la matière de la solution étudiée.



Les équations caractéristiques sont : C.M. $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = C_0$ $[\text{Na}^+] = 2C_0$ (1)

E.N $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$ (2)

(1) et (2) $\Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$

Sur le DLM, on voit que l'on peut négliger H_3O^+ et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ devant HC_2O_4^- : d'où $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{OH}^-]$ **pH = 8,65**

d) Donner la couleur des indicateurs colorés suivants dans cette solution.

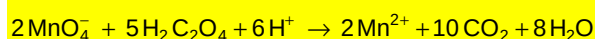
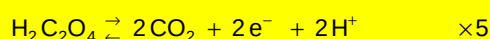
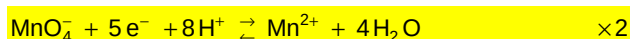
	jaune de méthyle	bleu de bromothymol	bleu de thymol
pK _i	3,5	6,9	8,8
forme acide	rouge	jaune	jaune
forme basique	jaune	bleu	bleu

12. /8 Etalonnage d'une solution de permanganate par l'acide oxalique.

Le protocole de dosage (extrait du polycopié de TP de Chimie) est le suivant :

- Prélever 10mL de solution d'acide oxalique fournie de concentration $C=0,0500 (\pm 0,0002)$ M Ajouter environ 15mL d'acide sulfurique 2M et compléter à 50mL avec de l'eau distillée puis chauffer cette solution à 60-70°C.
- Placer la solution de permanganate dans la burette. Ajouter du permanganate jusqu'à persistance de la coloration rose. Le volume à l'équivalence vaut 9,35 mL.

a) Ecrire la réaction redox entre les ions permanganate et l'acide oxalique.



b) Pourquoi chauffe-t-on la solution ?

On chauffe pour éliminer le CO_2 formé de la solution et ainsi augmenter la cinétique de la réaction

c) Calculer la concentration en permanganate de la solution. Faire le calcul d'erreur associé.

$$\text{A l'équivalence : } 5 n(\text{MnO}_4^-) = 2 n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \text{ soit } \text{MnO}_4^- = \frac{2 \times 0,05 \times 10}{5 \times 9,35} = 0,0214 (\pm 0,0004) \text{ M}$$

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta C_{\text{oxalique}}}{C_{\text{oxalique}}} + \frac{\Delta V_{\text{burette}}}{V_{\text{burette}}} + \frac{\Delta V_{\text{pipette}}}{V_{\text{pipette}}} = \frac{0,0002}{0,05} + \frac{0,1}{9,35} + \frac{0,02}{10} = 0,017$$

d) Les solutions de permanganate ne sont pas stables dans le temps ; il est donc nécessaire de les étalonner avant utilisation. Expliquer pourquoi à l'aide des potentiels standard.

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) < E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) \text{ les ions } \text{MnO}_4^- \text{ oxydent l'eau (mais la réaction est lente)}$$

données : incertitude : burette $\pm 0,1\text{mL}$

: pipette de 10mL : $\pm 0,02 \text{ mL}$

potentiels standards :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V à pH} = 0$$

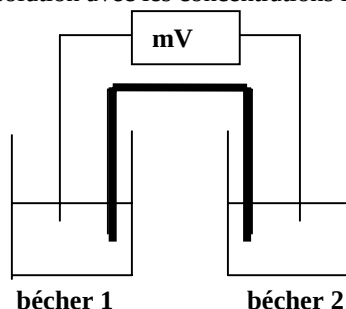
$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V à pH} = 0$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{CO}_2) = -0,48\text{V à pH} = 0$$

13. /7 Etude d'une pile

On considère le montage suivant :

Chaque bécher contient 250mL de solution avec les concentrations initiales :



- dans le bécher 1 : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,200 \text{ M}$ $[\text{Fe}^{3+}] = 0,100 \text{ M}$

- dans le bécher 2 : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,100 \text{ M}$ $[\text{Fe}^{3+}] = 0,200 \text{ M}$

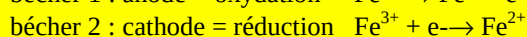
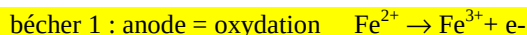
a) Calculer le potentiel redox des deux demi-piles à 25°C . En déduire le sens de passage des électrons. Quelle est la fem de cette pile ?

$$\text{Le potentiel est donné par l'équation de Nernst : } E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{On en déduit } E_1 = 0,752\text{V} = E^{(-)} \text{ et } E_2 = 0,788\text{V} = E^{(+)} \text{ La fem de la pile vaut : } E_{\text{fem}} = 0,036\text{V}$$

Les électrons vont du pôle (-) au pôle (+)

b) Donner les équations traduisant les réactions aux électrodes et nommer les électrodes.



c) On constate que la pile s'arrête de débiter quand les concentrations en Fe^{3+} et Fe^{2+} atteignent $0,15\text{M}$ dans les deux béchers. Justifier quantitativement ce résultat.

$$\text{Quand la pile s'arrête de débiter, il y a équilibre : } E_1 = E_2 = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77\text{V}$$

d) Calculer la quantité d'électricité Q fournie par la pile.

Le nombre de moles d'électrons qui ont circulé est égal au nombre de moles de Fe^{3+} réduits dans le bécher 2 ou au nombre de moles de Fe^{2+} oxydés dans le bécher 1.

$$Q = C \times V \times F = (0,15 - 0,1) \times 0,250 \times 96500 = 1206 \text{ C}$$

données :

$$1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ C} \quad E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77\text{V}$$