

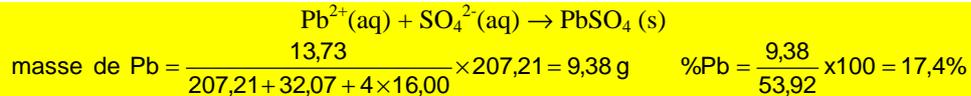
DEUG SM1-MIAS1 : Module EF1-ED2

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 ?

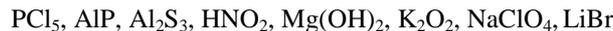


masses molaires (g mole⁻¹) : Na : 22,99 Pb : 207,21 S : 32,07 O : 16,00

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 :



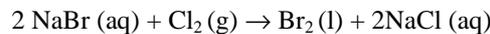
Nommer ces composés.

P^{+V}Cl₅ pentachlorure de phosphore, Al^{+III}P^{-III} phosphure d'aluminium, Al₂^{+III}S₃^{-II} sulfure d'aluminium

H^{+I}N^{+III}O^{-II} acide nitreux, Mg^{+II}(O^{-II}H^{+I})₂ hydroxyde de magnésium,

K^{+I}₂O^{-I} peroxyde de potassium, Na^{+I}Cl^{+VII}O^{-II}₄ perchlorate de sodium, Li^{+I}Br^{-I} bromure de lithium

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.

$\chi_{\text{F}} > \chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{Br}} > \chi_{\text{I}}$. Cl₂ peut donc oxyder les ions Bromure.

Quelle masse de dibrome obtiendra-t-on si 25,0g de NaBr et 25,0g de Cl₂ sont mis en présence ?

On a 0,243 mole de NaBr et 0,353 mole de Cl₂. **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 ₃₃As, la configuration électronique réduite du Chrome ₂₄Cr 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.

As Z=33 : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p³ As^{-III} As^{+V} l'oxyde est As₂O₅ + H₂O → 2 HAsO₃ (oxacide)

Cr Z=24 [Ar] 4s¹ 3d⁵ Cr⁰ Cr^{+VI} CrO₃ + H₂O → H₂CrO₄

I : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² 4d¹⁰ 5p⁵ Z=53 I^{-I} I^{+VII} I₂O₇ + H₂O → 2HIO₄

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

Ti [Ar] 4s² 3d² 2 électrons 4s n=4 l=0 m=0 s=+1/2 et n=4 l=0 m=0 s=-1/2

2 électrons 3d n=3 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.

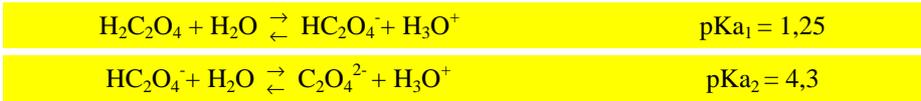
Les métaux alcalins réduisent l'eau, ils forment uniquement des cations au degré +I

9. /1 Citer trois ions qui sont isoélectroniques à F⁻. N³⁻ O²⁻ Na⁺ Mg²⁺ Al³⁺

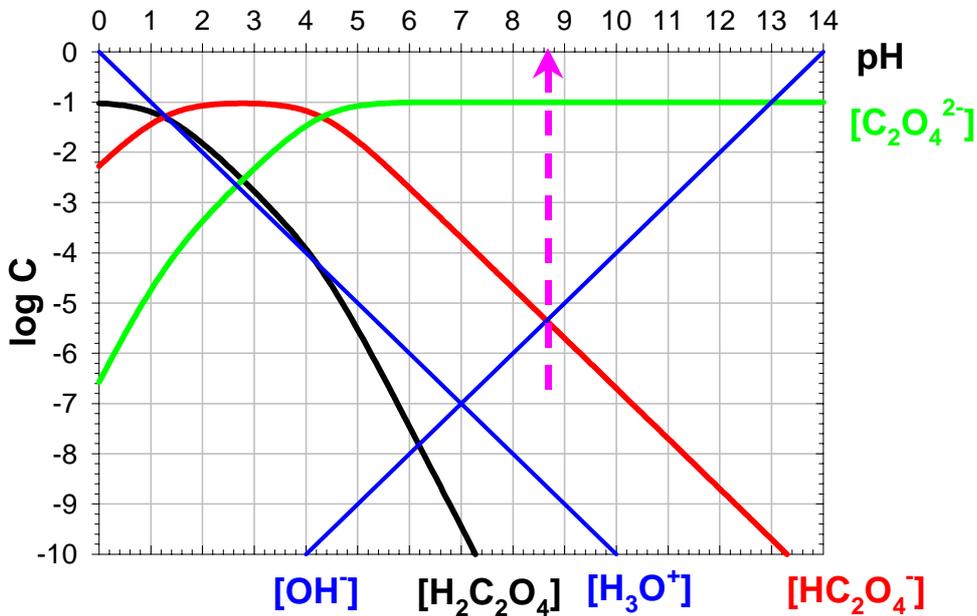
10. /1 Quels ions des métaux de transition du bloc d porteurs d'une charge +2 ont 4 électrons d ? Cr, Mo, W

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

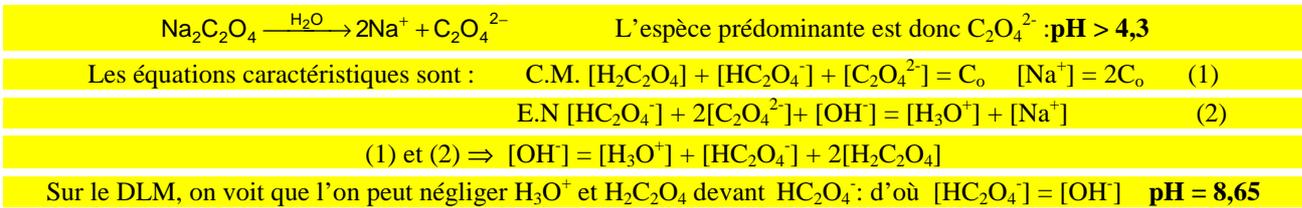
a) Ecrire les équilibres acido-basiques de l'acide oxalique dans l'eau et exprimer les constantes d'équilibre.



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.



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

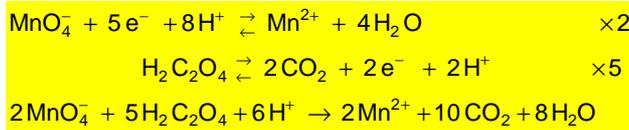
	jaune de méthyle	bleu de bromothymol	bleu de thymol
pK _i	3,5	6,9	8,8
forme acide	rouge	jaune	jaune
forme basique	jaune	bleu	bleu

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 CO₂ 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.

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) < E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ les ions MnO₄⁻ oxydent l'eau (mais la réaction est lente)

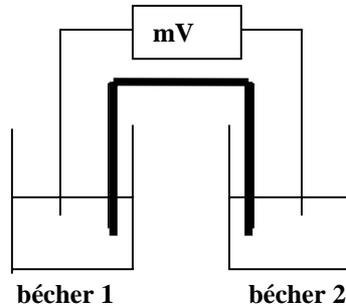
données : incertitude : burette ± 0,1 mL
: pipette de 10 mL : ± 0,02 mL

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 250 mL de solution avec les concentrations initiales :



- dans le bécher 1 : [Fe²⁺] = 0,200 M [Fe³⁺] = 0,100 M
- dans le bécher 2 : [Fe²⁺] = 0,100 M [Fe³⁺] = 0,200 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 ?

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

On en déduit $E_1 = 0,752 \text{ V} = E^{(-)}$ et $E_2 = 0,788 \text{ V} = E^{(+)}$ 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.

bécher 1 : anode = oxydation $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$
bécher 2 : cathode = réduction $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

c) On constate que la pile s'arrête de débiter quand les concentrations en Fe³⁺ et Fe²⁺ atteignent 0,15 M dans les deux béchers. Justifier quantitativement ce résultat.

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 Fe³⁺ réduits dans le bécher 2 ou au nombre de moles de Fe²⁺ 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 Faraday = 96500 C $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77 \text{ V}$