

**DEUG SM1-MIAS1 : Module EF1-ED2**

**Epreuve de Chimie /40 (2 heures)**  
(aucun document n'est autorisé)

1. /2 L'acétylène est produit en versant de l'eau sur du carbure de calcium.
- Equilibrer la réaction :  $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$
  - On fait réagir 100g d'eau avec 100g de carbure de calcium ; on obtient 38g d'acétylène. Quel est le rendement de la réaction à 1% près?

On a  $\frac{100}{18} = 5,55$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\frac{100}{64} = 1,56$  moles de  $\text{CaC}_2$ .  $\text{CaC}_2$  est le **réactif limitant**.

Le rendement est :  $\frac{38}{1,56 \times 26} = 94\%$

masses molaires ( $\text{g.mol}^{-1}$ ): H : 1 C : 12 O : 16 Ca : 40

2. /3 Le bore a une masse atomique de 10,811 uma ; il est composé de 2 isotopes de masses atomiques 10,01294 et 11,00931 uma.

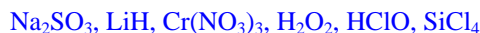
- Donner la formule des 2 isotopes sous la forme  ${}_Z^A\text{B}$ . A quoi correspondent Z et A ?

Z est le nombre de **protons** et A le nombre de **nucléons** ( protons + neutrons) dans le noyau . Les masses d'un proton et d'un neutron sont proches de 1 uma; les 2 isotopes du bore (Z=5) sont donc  ${}_{5}^{10}\text{B}$  et  ${}_{5}^{11}\text{B}$

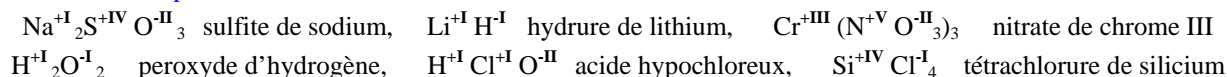
- Déterminer l'abondance relative en % molaire de ces isotopes dans l'élément naturel.

Soit y l'abondance en  ${}_{5}^{10}\text{B}$ , on a  $10,811 = y \times 10,01294 + (1-y) \times 11,00931 \Rightarrow y = \frac{10,811 - 11,00931}{10,01294 - 11,00931} = 19,9\%$  de  ${}_{5}^{10}\text{B}$

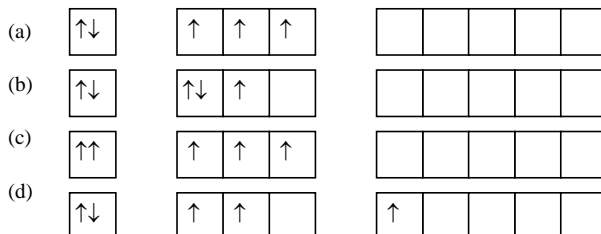
3. /3 Déterminer les nombres d'oxydation des éléments dans les composés suivants :



Nommer ces composés.

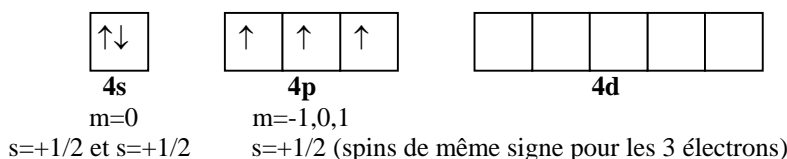


4. /3 Parmi les représentations suivantes de la couche de valence de l'arsenic :



- Laquelle correspond à l'état fondamental (le plus stable) de l'élément? Donner le nom des orbitales occupées et les nombres quantiques associés à chacun des électrons de valence.

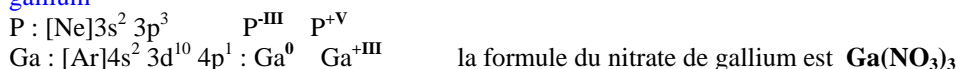
(a) On remplit les orbitales par énergie croissante et on applique **la règle de Hund** (répartition des électrons à spins parallèles sur le maximum d'orbitales de même énergie).



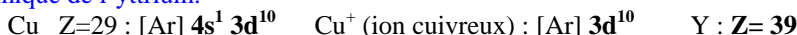
- Laquelle viole le principe d'exclusion de Pauli?

(c) car les électrons 4s ont des spins parallèles ; on ne peut avoir 2 électrons ayant le même jeu de nombres quantiques.

5. /2 Prédire les nombre d'oxydation minimal et maximal du phosphore et du gallium. Donner la formule du nitrate de gallium



6. /3 Donner la configuration électronique complète du cuivre (Z=29), la configuration réduite de l'ion cuivreux et enfin le numéro atomique de l'yttrium.



7. /2 Sur la classification donnée en annexe, faire apparaître la famille des alcalins et les métaux de transition 4d.

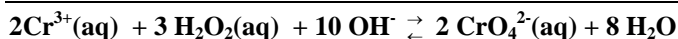
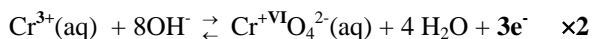
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-Lr											

**alcalins** ( H n'est pas un métal !!!)

**métaux de transition 4d**

8. /3 Equilibrer la réaction redox en milieu basique : Cr<sup>3+</sup>(aq) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) → CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq) + OH<sup>-</sup>

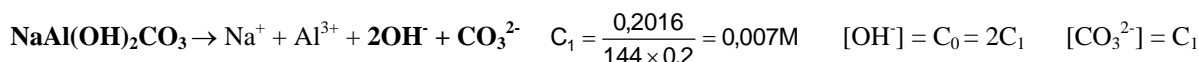
On écrira les demi-réactions associées à chaque couple redox.



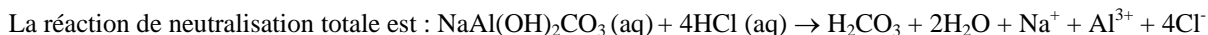
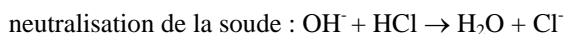
9. /8 Les dosages acide-base

Les aigreurs d'estomac sont l'un des troubles digestifs les plus fréquents et sont occasionnés par un reflux de l'acide gastrique dans l'œsophage, que l'on peut assimiler à une solution d'acide chlorhydrique 0,14M. Pour éliminer ce problème, on peut ingérer un composé anti-acide de formule NaAl(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

a) Ecrire la réaction de dissolution de NaAl(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans l'eau. Calculer les concentrations en ions hydroxyde et carbonate si l'on dissout 0,2016g de ce composé dans 200mL d'eau.



b) Ecrire les réactions de neutralisation de la soude et de l'ion carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> par l'acide chlorhydrique. Combien faut-il de moles de HCl pour neutraliser totalement une mole d'anti-acide NaAl(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>? En déduire le volume de HCl nécessaire pour neutraliser la totalité de l'anti-acide.



$$n(\text{HCl}) = 4n(\text{anti-acide})$$

$$\Rightarrow V(\text{HCl}) = \frac{4 \times V(\text{anti-acide}) \times C_1}{C(\text{HCl})} = \frac{4 \times 200 \times 0,007}{0,14} = 40\text{mL}$$

c) A l'aide du DLM de l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> donné en annexe, calculer le pH d'une solution de NaHCO<sub>3</sub> de concentration C<sub>1</sub>.

- Identifier les courbes du DLM et tracer celles correspondant à H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>.

- Ecrire les équations caractéristiques de la solution.

Quel volume de HCl 0,14M devrait-on ajouter à la solution d'anti-acide pour obtenir cette solution?

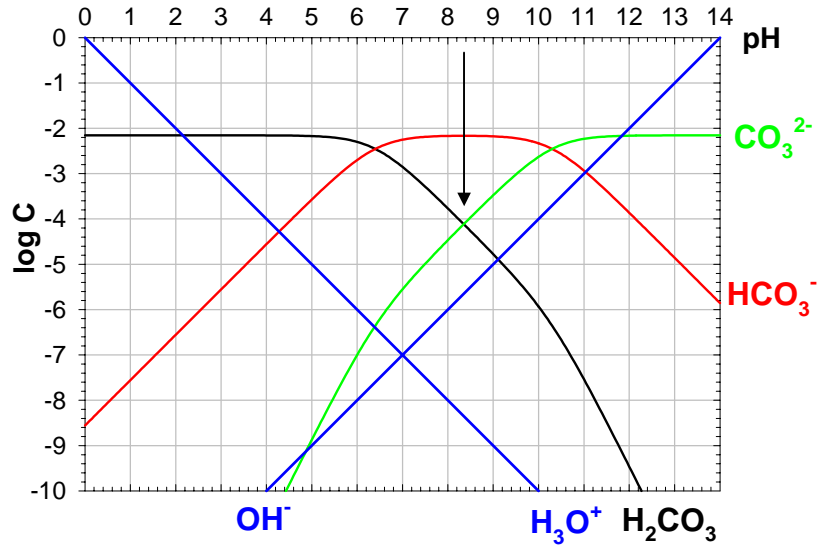
L'espèce prédominante est HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> donc : 6,4 < pH < 10,3

Les équations caractéristiques sont : (1) C.M. [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] + [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] = C<sub>1</sub> = [Na<sup>+</sup>]

(2) E.N [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + 2[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] + [OH<sup>-</sup>] = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] + [Na<sup>+</sup>]

(2) - (1) ⇒ [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] + [OH<sup>-</sup>] = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] + [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]

Sur le DLM, on voit que  $[CO_3^{2-}] \gg [OH^-]$  et  $[H_3O^+] \ll [H_2CO_3]$ ; d'où  $[CO_3^{2-}] = [H_2CO_3]$  **pH = 8,35**



On obtient la solution de  $NaHCO_3$  à partir de la solution d'anti-acide en neutralisant les ions hydroxydes et la première fonction basique de l'ion carbonate soit :  $NaAl(OH)_2CO_3(aq) + 3HCl(aq) \rightarrow HCO_3^- + Na^+ + 2H_2O + Al^{3+} + 3Cl^-$

$$\Rightarrow V(HCl) = \frac{3 \times V(\text{anti-acide}) \times C_1}{C(HCl)} = 30 \text{ mL}$$

Données : masse molaire de  $NaAl(OH)_2CO_3$  :  $144,00 \text{ g.mol}^{-1}$   
 $pK_{a1}(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,4$   $pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$

**10. /9 Construction d'une pile**

On considère la pile schématisée par :  $Cu | Cu^{2+} (C_1) || Fe^{2+} (C_2), Fe^{3+} (C_2) | Pt$

Les concentrations initiales sont :  $C_1 = 0,01M$  et  $C_2 = 0,05M$

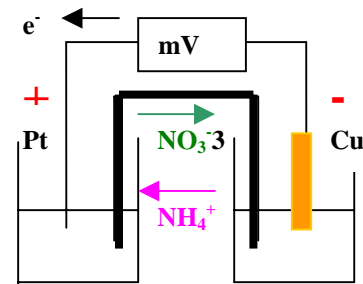
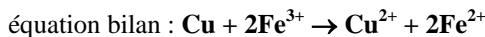
- a) Déterminer à l'aide de l'équation de Nernst le potentiel d'électrode à  $25^\circ C$  de chacune des électrodes ; en déduire la polarité de la pile et sa f.e.m initiale.

$$\text{couple } Cu/Cu^{2+} \quad E_1 = E^\circ(Cu/Cu^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log[Cu^{2+}] = 0,28 \text{ V}$$

$$\text{couple } Fe^{2+}/Fe^{3+} \quad E_2 = E^\circ(Fe^{2+}/Fe^{3+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 \text{ V}$$

L'électrode de **cuivre** est l'**anode** (pôle -) ; l'électrode de **platine** est la **cathode** (pôle +) :  $E_{fem} = E_2 - E_1 = 0,49 \text{ V}$

- b) Ecrire l'équation bilan de fonctionnement de cette pile. Faire un schéma de la pile sur lequel on indiquera l'anode, la cathode, le sens de passage des électrons, le déplacement des porteurs de charge dans le pont salin, constitué d'un papier filtre imbibé d'une solution de  $NH_4NO_3$ .



- c) Montrer par le calcul de la constante d'équilibre que la pile débitera jusqu'à temps qu'il n'y ait plus d'ions ferriques dans la solution, le cuivre étant en large excès.

$$\text{La constante d'équilibre est donnée par : } \ln K = \frac{n}{0,06} (E^\circ_2 - E^\circ_1) = \frac{2}{0,06} (0,77 - 0,34) = 14,3 \Rightarrow K \gg \gg \gg 1$$

La pile va débiter tant qu'il y aura des ions  $Fe^{3+}$  à réduire, l'agent réducteur  $Cu$  étant en large excès.

Données :  $E^\circ(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = 0,77V$   $E^\circ(Cu/Cu^{2+}) = 0,34V$

$$1F = 96500 \text{ C} \quad \frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x \quad \text{à } 25^\circ C$$