

DEUG SM1-MIAS1 : Module EF1-ED2 première session 2002-03

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

1. /5 Préparation industrielle de l'acide sulfurique

Le produit de base pour la préparation industrielle de l'acide sulfurique est le sulfure d'hydrogène qui est présent dans les gisements de gaz naturel. Les différentes étapes sont :

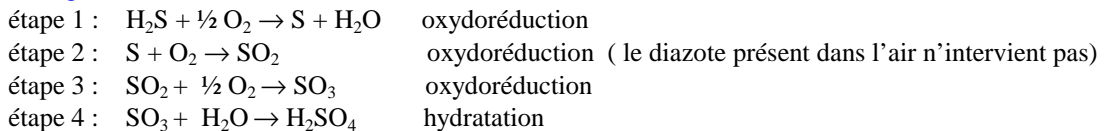
étape 1 : le sulfure d'hydrogène est mis en présence de dioxygène dans un réacteur vers 220°C ; on obtient du soufre.

étape 2 : le soufre liquide est injecté vers 200°C dans un brûleur en présence d'un excès d'air. Pour faire réagir la totalité du soufre, la température est élevée à 1000°C. Les produits de la réaction sont gazeux : dioxyde de soufre, dioxygène et diazote en excès.

étape 3 : le dioxyde de soufre est à nouveau traité pour obtenir du trioxyde de soufre. Cette réaction, lente, est catalysée par un oxyde de vanadium et réalisée sous une pression de 1 à 5 bar; le rendement de cette étape est de 96%.

étape 4 : on réalise l'hydratation du trioxyde de soufre gazeux pour obtenir l'acide sulfurique.

- Pour chacune des étapes de la préparation, écrire les réactions chimiques correspondantes. Préciser de quel type de réaction il s'agit.



- Le traitement de 150L (dans les conditions normales de température et de pression : 1 bar et 0°C) de gaz naturel a permis d'obtenir 54,02g de soufre. Quel est le pourcentage molaire de sulfure d'hydrogène dans le gaz naturel ?

$$n(S) = \frac{54,02}{32,06} = 1,68 \text{ mole}, \text{ le volume d'une mole de gaz est } V = \frac{RT}{P} = \frac{273 \times 8,315}{10^5} m^3 = 22,7L \text{ dans les CNTP}$$

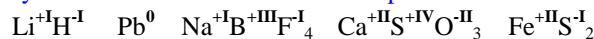
$$\% \text{molaire de } H_2S = \frac{1,68 \times 22,7}{150} = 25,5\%$$

- Quelle est la masse d'acide sulfurique préparé ?

$$m(H_2SO_4) = n(S) \times 96\% \times M(H_2SO_4) = 1,69 \times 0,96 \times 98,09 = 159,1g$$

données : masses molaires : H = 1,01 g mole⁻¹ S = 32,06 g mole⁻¹ O = 16,00 g mole⁻¹ R = 8,315 J.K⁻¹.mol⁻¹

2. /3 Déterminer les nombres d'oxydation des éléments dans les composés suivants :

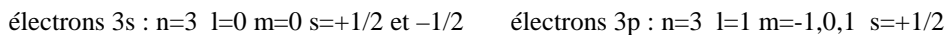
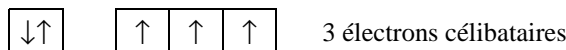
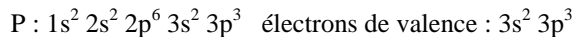


Quels sont les composés interhalogénés BrX₃ (avec X = F, Cl, I) qui ne peuvent être obtenus ?

dans Br^{+III}X^{-I}₃, seuls les éléments plus électronégatifs que Br peuvent donner X^{-I}. Donc **BrI₃ ne peut exister.**

3. /4 On considère l'atome du phosphore (Z = 15).

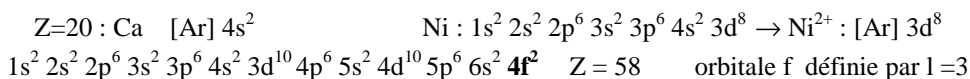
- Donner la configuration électronique complète du phosphore et les valeurs des 4 nombres quantiques pour les électrons de valence du phosphore à l'état fondamental. Combien y a-t-il d'électrons célibataires ?



- Quels sont les nombres d'oxydation minimal et maximal du phosphore ? Donner la formule et le nom du composé obtenu en faisant réagir du phosphore et de l'oxygène.

nombre d'oxydation minimal : P^{-III}, maximal : P^{+V} : oxyde de phosphore P^{+V}O^{-II}₅ (O est plus électronégatif que P)

4. /3 Etablir les configurations électroniques réduites de l'élément de numéro atomique Z=20 et de l'ion Ni²⁺. Déterminer la valeur de Z de l'élément qui possède deux électrons f ; quel est le nombre quantique (et sa valeur) qui caractérise un électron dans une orbitale f ?



/2 Sur la classification périodique donnée en annexe, faire apparaître la limite entre les métaux et les non-métaux, la famille des alcalins et des gaz rares. Quelle est la terminaison électronique des éléments de cette dernière famille ?

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.5											B 1.9	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.5	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.7	Cd 1.4	In 1.7	Sn 1.	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	Ln 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np-Lr 1.3											

alcalins (H n'est pas un métal ! !) les **gaz rares** sont caractérisés par la terminaison $ns^2 np^6$

5. /2 L'uranium $^{238}_{92}\text{U}$, qui est un radio-isotope naturel, se transmute via une séquence de processus en plomb $^{206}_{82}\text{Pb}$ avec émission de particules α et d'électrons. Ecrire l'équation globale de ce processus.



6. /3 Redonner la définition des potentiels de première et deuxième ionisation IE1 et IE2 d'un élément. A partir des données ci-dessous, estimer l'énergie qu'il faut fournir (en eV) pour arracher deux électrons d'un atome de magnésium gazeux.

définition de IE1: énergie à fournir pour arracher l'électron le plus externe d'un élément à l'état gazeux



$$\text{pour } \text{Mg} (\text{g}) \rightarrow \text{Mg}^{2+} (\text{g}) + 2\text{e}^- \quad E = \text{IE1} + \text{IE2} = \frac{(740 + 1450) \times 10^3}{6,023 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 22,7 \text{ eV}$$

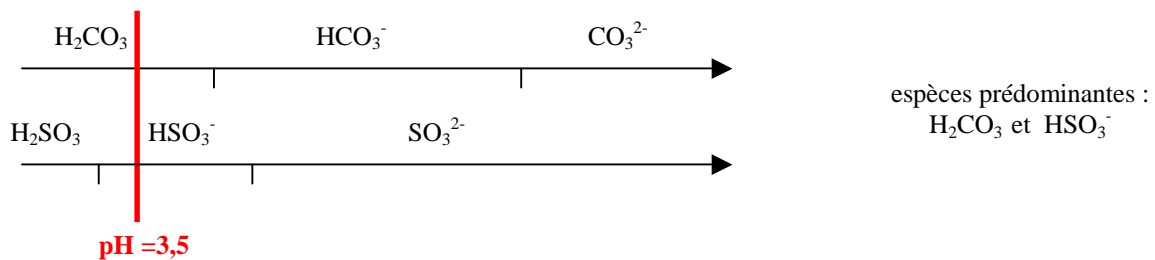
données pour Mg: IE1 = 740 kJ.mol⁻¹ IE2 = 1450 kJ.mol⁻¹ q(e-) = -1,6 × 10⁻¹⁹ C

7. /10 Acidimétrie

D'après la réglementation européenne, l'acidité totale d'un vin se mesure en équivalent d'acide tartrique qui est un diacide que l'on notera H₂A. Classiquement, l'acidité totale d'un vin de table est comprise entre 4,5 et 12,2g d'acide tartrique par litre. L'acidité totale est la somme des acidités dosables lorsqu'on amène le pH du vin à 7,0 par addition de soude.

remarque : les questions qui suivent peuvent être traitées indépendamment

a) Parmi les acides faibles que peut contenir le vin, on trouve aussi l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. Donner en fonction du pH, le domaine de prédominance des espèces relatives à ces deux acides. Pour le vin étudié, on mesure un pH de 3,5. En déduire, pour les couples précédents, les espèces chimiques prédominantes dans ce vin.

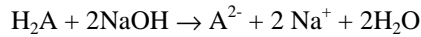


b) La norme législative s'appliquant à la mesure de l'acidité totale d'un vin ne tient pas compte de l'acide carbonique éventuellement présent. Quelle opération préliminaire doit-on effectuer pour déterminer l'acidité d'un vin selon la norme ?



c) Le dosage de 20mL de vin de table exempt d'acide carbonique, à l'aide d'une solution de soude 0,1 M, donne le résultat suivant : $pH = 7,0$ $v(NaOH) = 15,0 mL$

-Ecrire l'équation bilan de la réaction, supposée totale, entre l'acide tartrique et la soude.



- Quelle relation existe-t-il entre la quantité d'ions hydroxyde nécessaire à la neutralisation et la quantité d'acide tartrique ? En déduire la concentration du vin en acide tartrique C_x , en mole.L⁻¹ puis en g.L⁻¹.

$$n(OH^-) = 2n(H_2A) \quad C_x = \frac{C_b V_b}{2V_a} = \frac{0,1 \times 15}{2 \times 20} = 0,0375 M \quad \text{soit } 0,0375 \times 150 = 5,6 gL^{-1}$$

d) A l'aide du DLM fourni, déterminer le pH du vin analysé en supposant que l'acidité provient uniquement de l'acide tartrique. Comparer à la valeur mesurée expérimentalement. Conclusion ?

Pour la détermination du pH, on procédera comme suit :

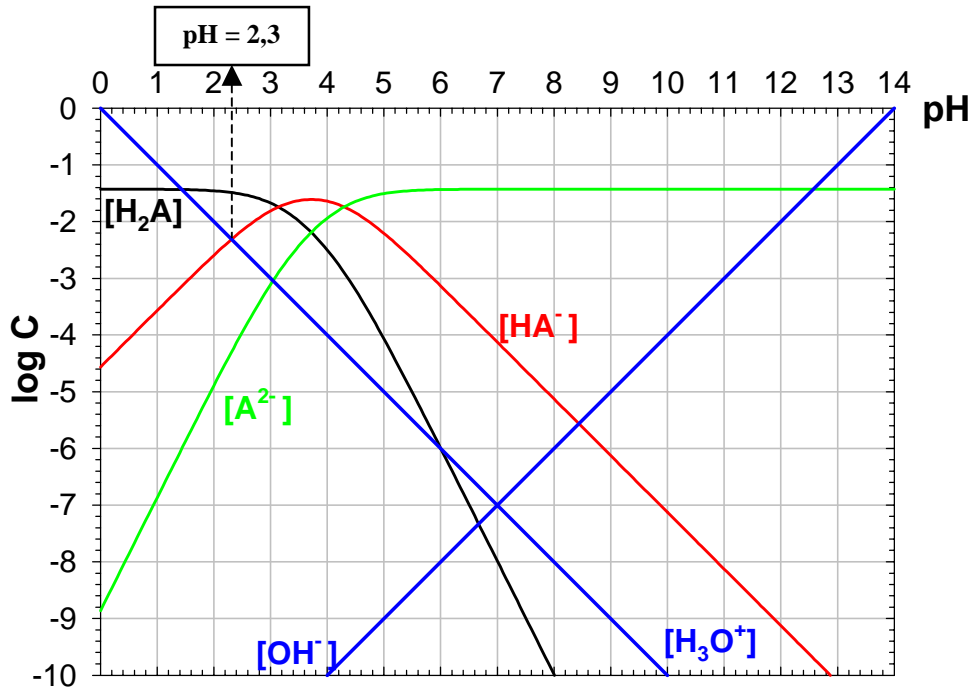
- identifier les courbes du DLM et tracer celles correspondant à H_3O^+ et OH^- .
- écrire les équations caractéristiques de la solution.

Les équations caractéristiques de la solution de H_2A sont : C.M. $[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = C_x$ (1)

E.N $[HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] = [H_3O^+]$ (2)

Sur le DLM, on voit que l'on peut négliger OH^- et A^{2-} devant HA^- : d'où $[HA^-] = [H_3O^+]$ **pH = 2,3 < 3,5**

L'acidité du vin n'est pas uniquement due à l'acide tartrique ; il y a d'autres acides, plus faibles (HSO_3^- par exemple..)



données : constantes d'acidité

acide sulfureux : H_2SO_3 / HSO_3^- $pK_a = 1,9$	HSO_3^- / SO_3^{2-} $pK_a = 7,2$
acide carbonique: H_2CO_3 / HCO_3^- $pK_a = 6,4$	HCO_3^- / CO_3^{2-} $pK_a = 10,3$
acide tartrique : H_2A / HA^- $pK_a = 3,1$	HA^- / A^{2-} $pK_a = 4,3$

8. /8 Electrochimie

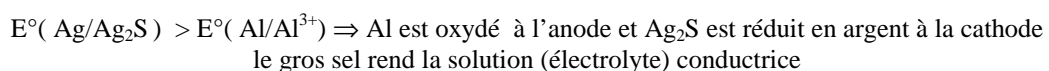
Le dépôt noir observé sur les pièces d'argenterie est essentiellement dû au sulfure d'argent Ag_2S . Le nettoyage de l'argenterie noircie est très simple à mettre en œuvre. Il nécessite :

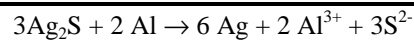
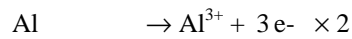
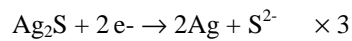
- une cuvette en plastique ou un grand cristalliseur.
- du gros sel.
- un rouleau de papier aluminium.

On place un morceau de papier aluminium dans le fond de la cuvette. On ajoute une poignée de gros sel et on verse de l'eau tiède pour dissoudre le sel. On place alors les objets en argent noirci dans l'eau.

Après quelques minutes, l'objet retrouve son éclat !

a) La méthode proposée consiste en fait à réaliser une pile. Ecrire les demi-réactions correspondant à chaque couple rédox puis la réaction de fonctionnement de la pile. Quel est le métal qui joue le rôle d'anode ? de cathode ? A quoi sert le gros sel ?



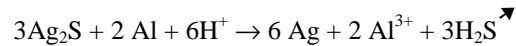


- b) Exprimer à l'aide de l'équation de Nernst le potentiel de chacune des électrodes à 25°C. Quelle différence de potentiel mesurerait-on entre les 2 électrodes si l'électrolyte contenait 10⁻³M de sulfure d'aluminium?

$$\text{anode : } E^{(-)} = E^\circ(\text{Al} / \text{Al}^{3+}) + \frac{0,06}{3} \log[\text{Al}^{3+}] \quad \text{cathode : } E^{(+)} = E^\circ(\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{S}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{S}^{2-}]}$$

$$E^{(+)} - E^{(-)} = -0,69 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[3 \cdot 10^{-3}]} - (-1,68 + \frac{0,06}{3} \log[2 \cdot 10^{-3}]) = 1,12\text{V} \quad \text{avec } [\text{Al}_2\text{S}_3] = 10^{-3}\text{M}$$

- c) Lors de l'expérience, on perçoit une odeur d'œufs pourris caractéristique de la présence de sulfure d'hydrogène. Ecrire la réaction correspondante.



données : $E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}) = -0,69\text{V}$ $E^\circ(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) = -1,68\text{V}$ $\frac{RT}{F} \ln(c) = 0,06 \log(c)$ à 25°C