

DEUG SM1-MIAS1 : Module EF1-ED2

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

1. /3 Un oxyde d'azote gazeux contient 30,51% en masse d'azote et sa masse volumique, mesurée à 0°C et 101,3 kPa, vaut 4,085 g.L⁻¹. La formule chimique de ce gaz est :



Toute réponse non justifiée sera considérée comme nulle.

pour une mole de gaz : $\rho = \frac{M}{V}$ et $PV = RT \Rightarrow M(g) = \frac{\rho RT}{P} = \frac{4,085 \times 1000 \times 8,315 \times 273}{101300} = 91,5 \text{ g.mol}^{-1}$

dans une mole de gaz : $n(N) = \frac{0,3051 \times 91,5}{140,1} = 2$ et $n(O) = \frac{(1 - 0,3051) \times 91,5}{16} = 4 \Rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

masses molaires (g.mol⁻¹): N : 14,01 O : 16,00

2. /2 On veut préparer 50 mL d'une solution de concentration 0,2M de sulfate de cuivre. Sur le flacon contenant le produit servant à préparer la solution, on peut noter les informations suivantes :

formule chimique : CuSO₄ · 5H₂O
pureté : 99,9%

Calculer la masse à peser pour réaliser cette solution. Indiquer le matériel de pesée et de volumétrie à utiliser pour obtenir le résultat le plus précis. Comment s'exprime l'incertitude sur la concentration?

$m = C \times V \times M = 0,2 \frac{50}{1000} \times 249,72 = 2,4972 \text{ g}$, on pèse avec une balance analytique (précision 10⁻⁴g) et on utilise un jaugé.

$$\Delta C = \left[\frac{\Delta M}{M} (\text{impureté}) + \frac{\Delta m}{m} (\text{balance}) + \frac{\Delta V}{V} (\text{jauge}) \right] \times C$$

données : masses molaires (g.mol⁻¹) Cu : 63,55 S : 32,07 O : 16,00 H : 1,01

3. /4 L'expérience de Rutherford a montré que la plus grande partie de la masse d'un atome est concentrée dans le noyau dont le rayon est à peu près le 1/100 000 du rayon de l'atome.

- Décrire en quelques lignes en quoi consistait l'expérience de Rutherford.

L'expérience consistait à bombarder une mince feuille d'or avec des particules α (noyaux d'Hélium He²⁺). La plupart des particules traversaient la feuille d'or sans être déviées.

Les autres étaient déviées (ce qui a permis de montrer que le noyau était chargé positivement) ou réfléchies.

- Quelle est la masse volumique du noyau de carbone, sachant que le rayon atomique du carbone vaut 0,77 Å et que la masse molaire du carbone est de 12,01 g.mol⁻¹?

pour un atome $\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{N_{\text{avogadro}} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{r_{\text{atome}}}{10^5}\right)^3} = \frac{12,01 \text{ g}}{6,023 \times 10^{23} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{0,77 \times 10^{-8} \text{ cm}}{10^5}\right)^3} = 10^{16} \text{ g.cm}^{-3}$

- Quel serait le rayon de la Terre si la matière était comprimée jusqu'à cette même masse volumique ? (le rayon de la Terre est 6,4 × 10³ km et sa masse volumique moyenne 5,5 g.cm⁻³).

on veut : $\rho = 10^{16} = \frac{m}{V} = \frac{\rho_{\text{Terre}} \times V_{\text{Terre}}}{V} = \rho_{\text{Terre}} \left(\frac{r_{\text{Terre}}}{r}\right)^3 \Rightarrow r = r_{\text{terre}} \sqrt[3]{\frac{\rho_{\text{Terre}}}{\rho}} = 0,0518 \text{ km} = 51,8 \text{ m}$

données : 1 Å = 10⁻¹⁰ m masse molaire de C : 12,01 g.mol⁻¹ Nombre d'Avogadro : 6,023 × 10²³

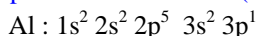
4. /4 Déterminer les nombres d'oxydation des éléments dans les composés suivants . Nommer ces composés.

Li^{+I}Br^{-I} bromure de lithium, H^{+I}2O^{-I}2 peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée), Cr^{+III}(N^{+V}O^{-II}3)₃ nitrate de chrome III, Cl^{+III}F^{-I}3 trifluorure de chlore, K^{+I}H^{+I}2P^{+V}O^{-II}4 dihydrogénophosphate de potassium, Na^{+I}2O^{-II} oxyde de sodium

5. /2 Donner les désignations des orbitales atomiques (c'est-à-dire 1s, 3p...) qui correspondent aux électrons caractérisés par les jeux de nombres quantiques suivants:

	n	l	m	s	orbitale
(a)	3	1	-1	-1/2	3p
(b)	4	3	1	1/2	4f
(c)	5	0	0	1/2	5s

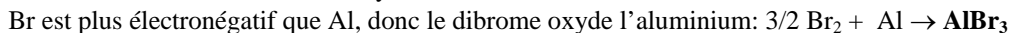
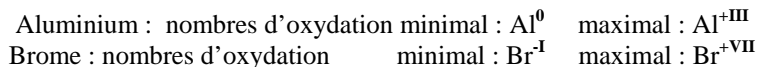
6. /4 a) Etablir la configuration électronique complète de l'aluminium (Z = 13)



b) Etablir les configurations électroniques réduites du brome (Z = 35) et de l'élément situé juste en dessous du cuivre dans la classification périodique.



c) Prédire les nombres d'oxydation minimum et maximum de l'aluminium et du brome. En déduire la formule chimique du composé formé lorsque l'on fait agir du dibrome sur de l'aluminium métallique.



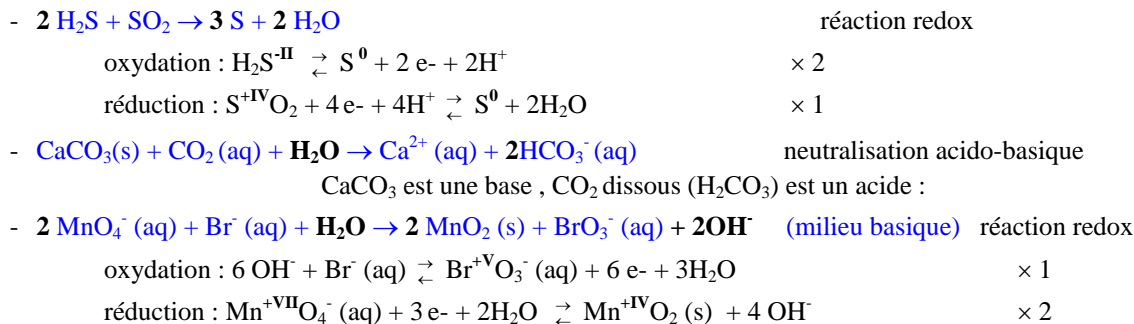
7. /3 Le "lait de magnésie" qui est vendu comme anti-acide est une suspension aqueuse d'hydroxyde de magnésium qui contient environ 80 mg Mg(OH)₂ par mL. Quel volume de suc gastrique (acide de l'estomac), qui contient à peu près 0,17 mol.L⁻¹ de HCl, peut être neutralisé par une cuillerée à table (15 mL) de "lait de magnésie"?

$$n(\text{OH}^-) = 2 n(\text{Mg}(\text{OH})_2) = n(\text{HCl}) \Rightarrow 2 \frac{80 \times 10^{-3} \times 15}{58,33} = 0,17 \times V(\text{HCl}) \Rightarrow V(\text{HCl}) = 242 \text{ mL}$$

données : masses molaires (g.mol⁻¹) Mg : 24,31 O : 16,00 H : 1,01

8. /5 Equilibrer les réactions suivantes :

Préciser le type de réaction dans chacun des cas. Ecrire les 1/2 réactions pour les réactions redox.



9. /6 Etude d'une courbe de dosage acido-basique

La courbe donnée en annexe correspond au dosage de 50mL d'une solution d'un acide inconnu par une solution 0,5M de soude.

a) S'agit-il d'un mono ou d'un polyacide ? Lire les valeurs de pK_a sur la courbe.

il y a 2 sauts de pH visible (V_{eq2} = 2V_{eq1} = 16 mL); on a donc un polyacide

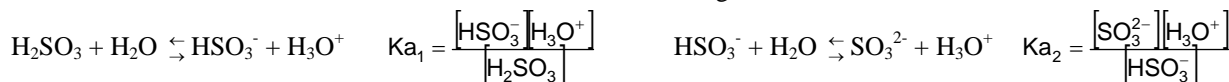
On lit à V = V_{eq1}/2 pK_{a1} = 2 V = 3/2 V_{eq1} pK_{a2} = 7,25

b) Calculer la concentration de la solution d'acide initial.

$$C_a = \frac{C_b V_{eq1}}{V_a} = \frac{0,5 \times 8}{50} = 0,08 \text{ M}$$

c) En se basant sur les valeurs du tableau ci-dessous, donner le nom de l'acide qui a été dosé. Ecrire les équilibres de dissociation de cet acide et donner l'expression des constantes d'équilibre

K_{a1} = 10⁻² K_{a2} = 5,6 × 10⁻⁸ il s'agit de l'acide sulfureux



Nom	Formule	K _{a1}	K _{a2}	K _{a3}
acide phosphorique	H ₃ PO ₄	7,5 × 10 ⁻³	6,2 × 10 ⁻⁸	4,8 × 10 ⁻¹³
acide arsenique	H ₃ AsO ₄	5,0 × 10 ⁻³	8,0 × 10 ⁻⁸	6,0 × 10 ⁻¹⁰
acide carbonique	H ₂ CO ₃	4,3 × 10 ⁻⁷	5,6 × 10 ⁻¹¹	
acide sulfureux	H₂SO₃	1,5 × 10⁻²	6,3 × 10⁻⁸	
acide oxalique	H ₂ C ₂ O ₄	6,5 × 10 ⁻²	6,1 × 10 ⁻⁵	
acide ascorbique	H ₂ C ₆ H ₆ O ₆	7,9 × 10 ⁻⁵	1,6 × 10 ⁻¹²	
acide citrique	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	8,4 × 10 ⁻⁴	1,8 × 10 ⁻⁵	4,0 × 10 ⁻⁶

d) Quels sont les espèces prédominantes pour un volume de 20mL de soude versé et leur concentration ? Ecrire les équations de conservation de la matière et d'électroneutralité. Retrouver la valeur du pH de la solution par le calcul.

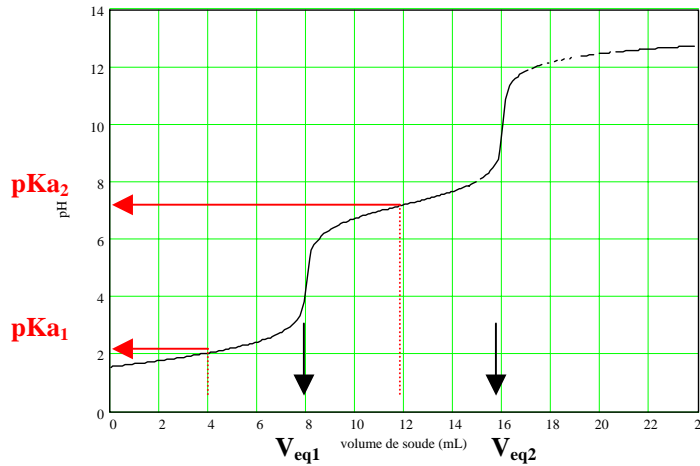
espèces prédominantes : $[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{0,08 \times 50}{50 + 20} = 0,057 \text{ M}$ $[\text{Na}^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} = \frac{0,5 \times 20}{50 + 20} = 0,14 \text{ M}$

$[\text{OH}^-] = 10^{-14 + \text{pH}} \cong 10^{-14 + 12,5} = 0,03 \text{ M}$

C.M. $[\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] = 0,057 \text{ M}$ et $[\text{Na}^+] = 0,14 \text{ M}$

E.N $[\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$ on néglige les espèces minoritaires d'où:

E.N $2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \cong [\text{Na}^+]$ d'où $[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] - 2[\text{SO}_3^{2-}] = 0,034 \text{ M}$ **pH = 12,4**

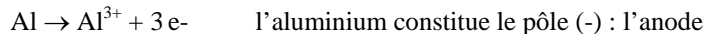


10. /6 **Electrochimie : les piles dentaires**

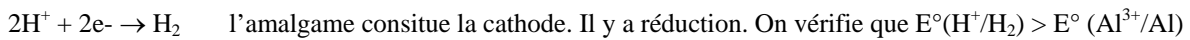
L'amalgame dentaire utilisé pour remplir les cavités provoquées par les caries (le « plombage ») est un fait un alliage à base d'argent (Ag), d'étain (Sn) et de mercure (Hg).

Lorsqu'un morceau d'aluminium métallique (provenant par exemple d'un emballage alimentaire) vient au voisinage d'une carie soignée, on ressent une douleur ; celle-ci provient de l'excitation des nerfs dentaires du fait de la formation d'une pile aluminium-salive-amalgame. Dans cette pile, l'aluminium subit une oxydation.

a) Ecrire l'équation de la réaction subie par l'aluminium. Quelle est la nature du pôle constitué par l'aluminium dans cette pile dentaire ?

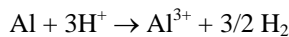


b) Dans la salive dont le pH est voisin de 5, il intervient le couple H^+/H_2 . Ecrire l'équation de la réaction qui se produit dans la salive au pôle constitué par l'amalgame. Montrer à l'aide de l'équation de Nernst que le potentiel de ce couple dépend du pH.



équation de Nernst : $E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,059 \text{pH} - \frac{0,059}{2} \log P_{\text{H}_2}$

c) En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile dentaire. Compléter le schéma n°2 de l'annexe modélisant la pile ainsi constituée : polarités, sens de passage des électrons...



d) Cet effet de pile détériore-t-il l'amalgame dentaire ?

L'amalgame sert de cathode inerte ; il n'est donc pas détérioré

données à 298K: $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,68 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,30 \text{ V}$ à pH = 5

