

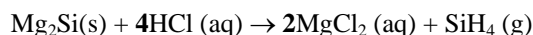
DEUG SM1-MIAS1 : Module EF1-ED2 2ème session 2001-02

Epreuve de Chimie /40 (2heures) - **CORRIGE**

(aucun document n'est autorisé)

1. /3 Le silane, SiH₄, peut être préparé en faisant réagir du siliciure de magnésium avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

- Equilibrer la réaction : Mg₂Si(s) + HCl (aq) → MgCl₂ (aq) + SiH₄ (g)



- Combien de grammes de silane peut-on préparer si on fait réagir 1,09g de Mg₂Si (s) avec 50 mL de HCl aqueux 1,25M?

on a : $\frac{1,09}{2 \times 24,3 + 28,1} = 0,0142$ mol de Mg₂Si et $\frac{1,25 \times 50}{1000} = 0,0625$ mol de HCl. **Mg₂Si** est le **réactif limitant**.

on obtient : 0,0142 × (28,1 + 4 × 1,0) = 0,46 g de silane

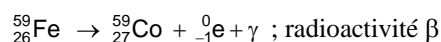
Masses molaires (g.mol⁻¹): H : 1,0 Cl : 35,5 Mg : 24,3 Si : 28,1

2. /2 Le fer 59 est un radio-isotope qui est employé en médecine dans le diagnostic de l'anémie.

- Donner la formule de cet isotope sous la forme ${}^A_Z\text{B}$. Combien cet isotope a-t-il de neutrons ?

C'est l'isotope ${}^{59}_{26}\text{Fe}$ (Z=26); il contient **33 neutrons**

- Compléter la réaction nucléaire : ${}^{59}_{26}\text{Fe} \rightarrow ? + {}^0_{-1}\text{e} + \gamma$. De quel type de radioactivité s'agit-il ?



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



Nommer ces composés.

Al₂^{+III}S₃^{-II} sulfure d'aluminium, Mg^{+II}H₂^{-I} hydruure de magnésium, Si^{+IV}Cl₄^{-I} tétrachlorure de silicium,
Na₂^{+I}S^{+IV}O₃^{-II} sulfite de sodium, Ca^{+II}(Cl^{+VII}O₄^{-II})₂ perchlorate de calcium, K₂^{+I}O₂^{-I} peroxyde de potassium

4. /3 Citer l'élément de plus petite masse atomique pour lequel deux de ces électrons de valence peuvent être caractérisés par les jeux de nombres quantiques suivants :

$$[n = 3 ; l = 1 ; m = -1 ; s = \frac{1}{2}] \text{ et } [n = 3 ; l = 1 ; m = -1 ; s = -\frac{1}{2}]$$

L'élément appartient à la 3^{ème} période (n=3), il possède au moins 4 électrons dans les orbitales p (l=1). C'est le soufre S

Quelle est la règle utilisée ici?

Règle de Hund ; on remplit le maximum d'orbitales de même énergie. Si l'on a 2 électrons de spin opposés dans une même orbitale p (m=-1), cela signifie que les 2 autres orbitales p contiennent au moins un électron.

5. /3 Prédire les nombres d'oxydation minimal et maximal du soufre et du plomb. Donner la formule et le nom d'un composé chimique contenant uniquement du soufre et du plomb.

S : [He] 2s² 2p⁴ nombre d'oxydation minimal : S^{-II} maximal : S^{+IV}
Pb : [Xe] 6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6p² nombre d'oxydation minimal : Pb⁰ maximal : Pb^{+IV}

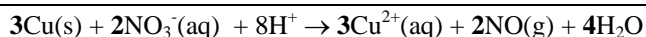
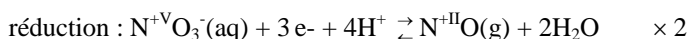
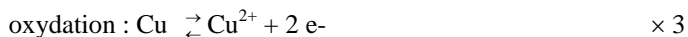
Le soufre est plus électronégatif que le plomb. On a 2 composés possibles PbS et PbS₂ (**sulfures de plomb II et IV**)

6. /3 Etablir les configurations électroniques réduites:

- du neuvième élément de la deuxième série des métaux de transition [Kr] 5s¹ 4d¹⁰
- du brome (Z = 35). A quelle famille d'éléments appartient-il ? [Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p⁵ ; c'est un halogène
- de l'ion P³⁻ [Ne] 3s² 3p⁶

7. /3 Equilibrer la réaction suivante en milieu acide : Cu(s) + NO₃⁻(aq) → Cu²⁺(aq) + NO(g)

On aura soin d'écrire les demi-réactions associées à chaque couple redox



8. /2 Sur la classification périodique donnée en annexe, faire apparaître la limite entre les métaux et les non-métaux, la famille des alcalino-terreux. Quelle est la terminaison électronique des éléments de cette dernière famille ?

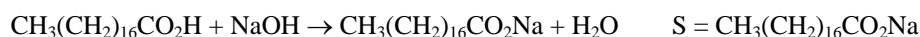
H 2.1																			
Li 1.0	Be 1.5											B 1.9	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne		
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar		
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.5	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr		
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	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													

Les alcalino terreaux sont caractérisés par la terminaison ns^2

9. /10 acidimétrie

Certains savons sont préparés en faisant réagir la soude, NaOH, avec des graisses animales, lesquelles contiennent des dérivés d'acides carboxyliques qu'on appelle des acides gras ; l'acide stéarique de formule $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$ que l'on notera HA en est un exemple.

a) Ecrire la réaction entre l'acide stéarique et la soude. On appelle S le savon obtenu par cette réaction.



b) A l'aide du DLM de l'acide stéarique fourni, estimer le pH d'une eau savonneuse obtenue à partir de 0,613g de savon dissous dans 200mL d'eau. Pour cela,

- Calculer la concentration C° en S de la solution.

$$\text{masse molaire de S : } 306,53 \text{ g.mol}^{-1} \quad C^\circ = \frac{0,613 \times 1000}{306,53 \times 200} = 0,01M$$

- Ajouter la graduation à l'axe $\log(C)$ du DLM de l'acide stéarique fourni afin qu'il corresponde à la valeur C° déterminée et tracer les droites correspondant H_3O^+ et OH^- .

Les équations caractéristiques de la solution de NaA sont :

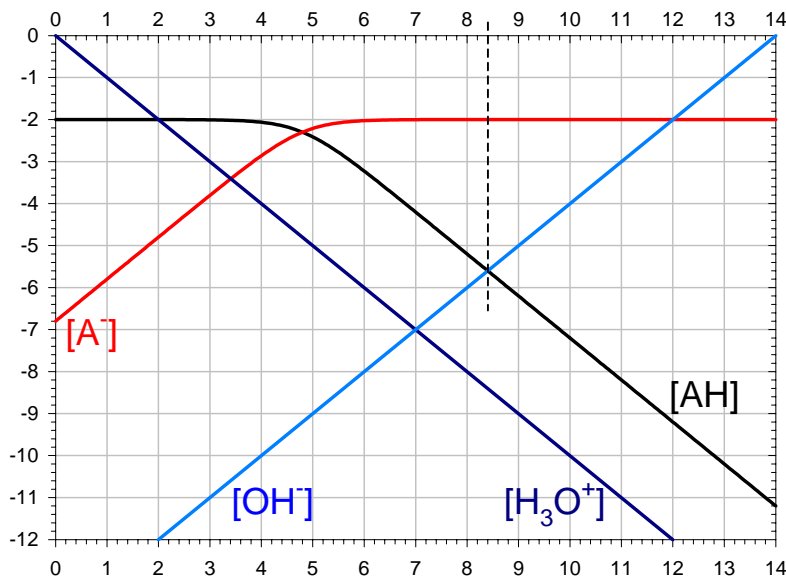
$$C.M. [HA] + [A^-] = C^\circ \quad [Na^+] = C^\circ$$

(1)

$$E.N [A^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+] \quad (2)$$

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow [OH^-] = [H_3O^+] + [HA]$$

Sur le DLM, on voit que l'on peut négliger H_3O^+ devant AH: d'où $[HA] = [OH^-]$ **pH = 8,4**

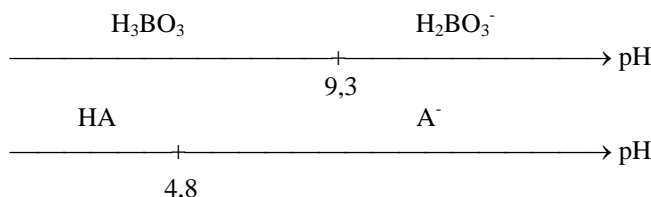


- Quelle sera la couleur de la solution si on verse une goutte de Bleu de bromothymol ?

L'indicateur coloré donnera une coloration **bleue** à la solution (forme basique In⁻ du BBT)

c) Afin d'obtenir un savon de pH neutre, on prépare un mélange de savon et d'acide borique H₃BO₃.

Tracer les diagrammes de prédominance de l'acide stéarique et de l'acide borique. Le savon S et l'acide borique vont-ils réagir ensemble ? Quelles seront les espèces majoritaires dans l'eau savonneuse ? Donner l'intervalle de pH de la solution savonneuse obtenue.



Les 2 espèces de départ H₃BO₃ et A⁻ ont des domaines d'existence en commun ; **elles ne réagissent pas ensemble**. Les espèces majoritaires en solution seront H₃BO₃, A⁻ et Na⁺. Le pH sera compris entre 4,8 et 9,3.

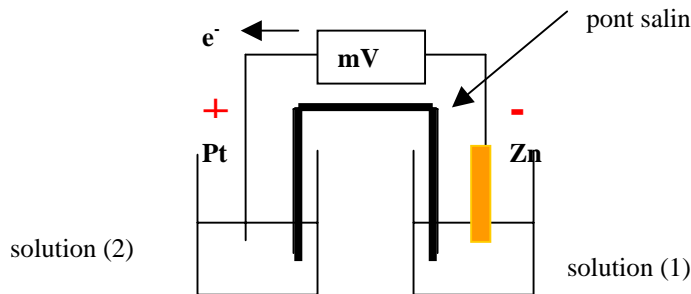
Données : masse molaire (g.mol⁻¹) Na : 23,00 C : 12,01 H : 1,01 O : 16,00
 pK_a de l'acide stéarique = 4,8 pK_a du couple H₃BO₃/H₂BO₃⁻ = 9,3
 Bleu de bromothymol pK_i = 6,9 : la forme acide est jaune, la forme basique est bleue

10. /7 Construction d'une pile

On veut construire une pile utilisant les deux couples rédox Fe²⁺/Fe³⁺ et Zn/Zn²⁺. Dans la salle de TP de Chimie, on trouve :

- une solution (1) de sulfate de zinc de concentration C₁ = 0,05M
- une solution équimolaire (2) acide de nitrate de fer II et III de concentration C₂ = 0,1M
- des électrodes de fer, zinc et platine

a) Donner un schéma clair de la pile proposée en précisant la nature des électrodes utilisées. Indiquer le sens de passage des électrons.



b) Ecrire les équations des réactions à l'anode et à la cathode et l'équation bilan de la réaction. Calculer la force électromotrice (f.e.m) de la pile.

anode (-) : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$ $E_1 = E^\circ(Zn/Zn^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log[Zn^{2+}] = -0,80 \text{ V}$

cathode (+) : $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $E_2 = E^\circ(Fe^{2+}/Fe^{3+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 \text{ V}$

L'équation bilan est : $Zn + 2 Fe^{3+} \rightarrow Zn^{2+} + 2 Fe^{2+}$, la fem de la pile vaut $E_{fem} = E_2 - E_1 = 1,57 \text{ V}$

c) Prédire et justifier l'effet sur la f.e.m de la pile (augmentation, diminution, pas de changement) des modifications suivantes :

- augmentation de la taille de l'électrode de zinc : **pas de changement**. L'activité de zinc vaut toujours 1
- ajout d'une petite quantité d'acide nitrique : **pas de changement**. Les ions H⁺ n'interviennent pas dans la réaction bilan.
- dissolution d'une petite quantité de nitrate de fer II dans la solution (2) : le potentiel E₂ diminue et donc **la fem diminue**

Données : $E^\circ(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = 0,77V$ $E^\circ(Zn/Zn^{2+}) = -0,76V$
 $1F = 96500 \text{ C}$ $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$ à 25°C