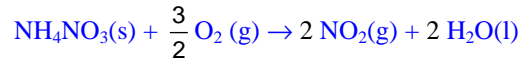


DEUG SM1- MIAS1 : Module EF1-ED2

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

1. /4 Le 21 septembre 2001, 300 tonnes de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 stockés en vrac ont explosé dans l'usine toulousaine AZF. Le nitrate d'ammonium est une matière première des engrais; sa réaction de décomposition, explosive, est facilitée en présence d'un agent réducteur.

a) Equilibrer la réaction de décomposition de NH_4NO_3 en présence d'oxygène.



b) Calculer le volume de gaz généré par la décomposition des 300 tonnes de nitrate d'ammonium à 25°C sous une pression de 1 bar.

masse molaire de $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 80,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; dans 300 tonnes, on $n(\text{nitrate}) = \frac{300 \times 10^6}{80,0} = 3,75 \times 10^6 \text{ moles}$.

gaz parfait : $PV = nRT$; $n(\text{NO}_2) = 2n(\text{nitrate})$; $V = \frac{nRT}{P} = \frac{2 \times 3,75 \times 10^6 \times 8,315 \times 298}{10^5} = 185840 \text{ m}^3$

masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): H : 1,0 N : 14,0 O : 16,0

2. /2 Donner la définition d'un isotope. Identifier l'élément dont l'un de ses isotopes a une masse atomique de 26 uma et contient 14 neutrons. De quoi est constitué son noyau ?

Un élément est caractérisé par son numéro atomique Z égal au nombre de protons ; il peut avoir plusieurs isotopes qui diffèrent de par le nombre de neutrons.

Le noyau est constitué de protons et de neutrons qui pèsent environ 1 uma ; Il y a **14 neutrons et 12 protons**.

Le numéro atomique de l'élément est $Z = 12$, c'est un **isotope du magnésium**.

3. /2 Sur la classification périodique donnée en annexe, faire apparaître la famille des alcalino-terreux et des chalcogènes.

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 1.8	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	alcalino-terreux chalcogènes										

Comment évolue le rayon atomique dans une période ?

Dans un période, le rayon atomique diminue quand Z augmente.

4. /4 La densité du fer vaut 7,9 et le rayon atomique d'un atome de fer est 1,26 Å. Soit une barre en fer pesant 2,5 kg, estimer :

- le nombre d'atome de fer dans la barre en fer ; $n(\text{Fe}) = \frac{2500}{55,85} \times 6,023 \times 10^{23} = 2,7 \times 10^{25}$

- le rapport entre le volume réellement occupé par les atomes de fer et le volume de la barre en fer ; cette valeur est appelée compacité.

$$V(\text{barre}) = \frac{m}{\text{densité}} = \frac{2500}{7,9} = 320,5 \text{ cm}^3 \quad V(\text{atomes}) = n(\text{Fe}) \frac{4}{3} \pi r^3 = 2,7 \times 10^{25} \times \frac{4}{3} \pi (1,26 \times 10^{-10})^3 = 225,9 \text{ cm}^3$$

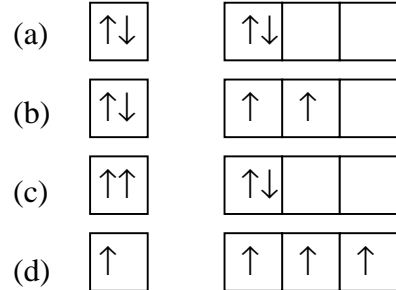
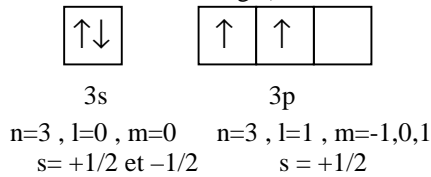
la compacité du fer vaut **0,714**.

données : $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ masse molaire : Fe $55,85 \text{ g.mol}^{-1}$ nombre d'Avogadro : $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

5. /3 Parmi les représentations suivantes de la couche de valence du silicium (Z = 14) :

- 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.

(b) On remplit les orbitales par énergie croissante et on applique la règle de Hund (répartition des électrons de spin parallèles sur le maximum d'orbitales de même énergie)



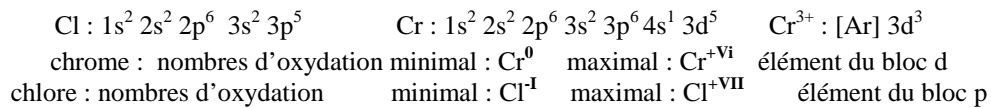
- laquelle viole le principe d'exclusion de Pauli?

(c) car les 2 e- 3s sont de même spin (2 électrons ne peuvent avoir le même jeu de nombres quantiques n,l,m,s)

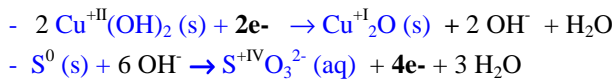
6. /4 Déterminer les nombres d'oxydation des éléments dans les composés suivants :

Mg^{+II}H^{-I}₂ hydruure de magnésium, U^{+VI}F^{-I}₆ fluorure d'uranium VI, K^{+I}₂S^{+VI}O^{-II}₄ sulfate de potassium,
Mn^{+IV}O^{-II}₂ dioxyde de manganèse, H^{+I}₂C^{+IV}O^{-II}₃ acide carbonique, Zn^{+II}(O^{-II}H^{+I})₂ hydroxyde de zinc
Nommer ces composés.

7. /4 Etablir les configurations électroniques complètes du chlore ¹⁷Cl et du chrome ²⁴Cr et la configuration électronique réduite de l'ion Cr³⁺. Quels sont les nombres d'oxydation minimum et maximum du chlore et du chrome ? A quels blocs appartiennent ces deux éléments?



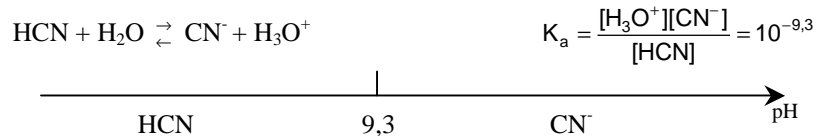
8. /3 Equilibrer les 1/2 réactions redox en milieu basique :



9. 8/ Etude de l'acide cyanhydrique HCN et de l'ion cyanure

1°) Le cyanure d'hydrogène HCN, appelé également acide prussique, est un gaz à forte odeur d'amande, soluble dans l'eau, très toxique et mortel à faible dose. Par contre la base conjuguée, également soluble dans l'eau, est inoffensive.

- a) Ecrire l'équilibre acido-basique de HCN dans l'eau, exprimer la constante d'équilibre et tracer le diagramme de prédominance du HCN/CN⁻ en fonction du pH ; le pK_a du couple HCN/CN⁻ vaut 9,3.



- b) On dissout 0,8140g de KCN dans 250mL d'eau. On mesure le pH de la solution qui vaut 11. Calculer la concentration en HCN dans cette solution.

$$C^o = \frac{0,8140}{65,12} \frac{1000}{250} = 0,05\text{M} \quad \text{CN}^- \text{ est l'espèce majoritaire} \quad [\text{HCN}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{K_a} = \frac{10^{-11} \times 0,05}{10^{-9,3}} = 10^{-3}\text{M}$$

- c) On acidifie cette même solution jusqu'à pH = 4. Quelle est alors la concentration en HCN ? Pourquoi indique-t-on dans les fiches « sécurité » que les sels de cyanure ne doivent pas être mis en contact avec des acides ?

à pH = 4, HCN est majoritaire donc [HCN] = C^o. Quand on acidifie la solution de KCN, on forme HCN qui est un composé très toxique, au contraire de sa base conjuguée CN⁻.

2°) L'acide cyanhydrique est présent dans certains fruits (amande, abricot, cerise....) et légumes (notamment le manioc) et dans la fumée de cigarette.

- a) Les ions cyanure peuvent être dosés par colorimétrie. On réalise pour cela une courbe d'étalonnage en mesurant l'absorbance A en fonction de la concentration des solutions en ions cyanure. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

[CN ⁻] mg.L ⁻¹	1	3	5	7	9	12	15
A	0,032	0,092	0,155	0,252	0,278	0,368	0,462

Tracer la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration. Conclusion ?

variation linéaire : la loi de Beer-Lambert est vérifiée
il est possible de doser les ions cyanure.

- b) On effectue l'analyse d'une solution dans laquelle on a récupéré la fumée de 5 cigarettes dans 40mL d'eau. On mesure l'absorbance de la solution après l'avoir diluée 5 fois : A = 0,268.

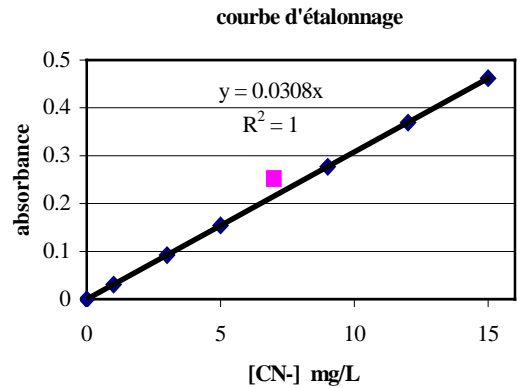
- Quel(s) matériel(s) de volumétrie faut-il utiliser pour effectuer la dilution de la solution?

pipette et fiole jaugée (exemple : pipette de 10mL et jaugé de 50 mL)

- Quelle est la quantité de cyanure contenue dans une cigarette?

La concentration de la solution est : $\frac{0,268}{0,0308} = 8,7 \text{ mg.L}^{-1}$

Dans 40mL, on a : $8,7 \times 5 \times \frac{40}{1000} = 1,74 \text{ mg}$ pour 5 cigarettes soit **0,35 mg de cyanure par cigarette**



données : masses molaires (g.mol⁻¹) C : 12,01 N : 14,01 K : 39,10

10. /6 construction d'une pile

On considère la pile schématisée par : **Zn | Zn²⁺ (C₁) || Fe²⁺ (C₂), Fe³⁺ (C₂) | Pt**

Les concentrations initiales sont : C₁ = 0,05M et C₂ = 0,05M

- a) Pourquoi utilise-t-on une électrode en platine ?

c'est une électrode inerte qui prend le potentiel du couple Fe²⁺/Fe³⁺

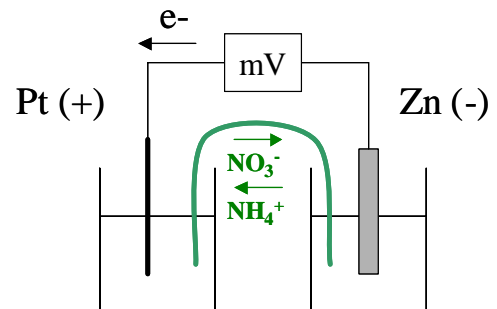
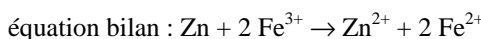
- b) Déterminer à l'aide de l'équation de Nernst le potentiel d'électrode à 25°C de chacune des électrodes ; en déduire la polarité de la pile et sa f.e.m initiale.

couple Zn/Zn²⁺ : $E_1 = E^\circ(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,80 \text{ V}$

couple Fe²⁺/Fe³⁺ : $E_2 = E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 \text{ V}$

l'électrode de zinc est l'anode (pôle -) ; l'électrode de platine est la cathode (pôle +) : E_{fem} = E₂ - E₁ = 1,57 V

- c) 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 NH₄NO₃.



données : E°(Fe²⁺/Fe³⁺) = 0,77V E°(Zn/Zn²⁺) = -0,76V

$\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$ à 25°C