

DEUG SM1-MIAS1 : Module EF1-ED2

Epreuve de Chimie **CORRECTION**

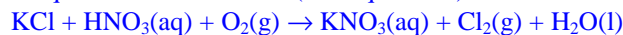
1. /2 La cryolithe, Na_3AlF_6 est un composé de toute première importance dans la métallurgie de l'aluminium. Calculer les pourcentages molaires puis massiques du sodium, de l'aluminium et du fluor dans ce composé.

% molaire : 30% Na 10% Al 60%F

% massique : 32,85% Na 12,85%Al 54,30%F

masses molaires (g mole⁻¹) : Na : 22,99 Al : 26,98 F: 19,00

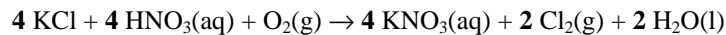
2. /5 Le nitrate de potassium est un engrais largement employé parce qu'il fournit aux végétaux deux éléments essentiels, le potassium et l'azote. Il est fabriqué suivant la réaction (non équilibrée):



- a) De quel type de réaction s'agit-il ? Que signifie la notation (aq) dans $\text{HNO}_3(\text{aq})$ et $\text{KNO}_3(\text{aq})$?

Réaction **d'oxydo-réduction**. La notation (aq) signifie que les espèces sont en solution aqueuse (ici sous forme d'ions solvatés : par exemple K^+ , NO_3^- pour $\text{KNO}_3(\text{aq})$)

- b) Equilibrer la réaction.



- c) Combien de kilogrammes de nitrate de potassium pourrait-on produire à partir de 50,0 kg de chlorure de potassium et de 50,0 kg d'acide nitrique ? Quel est le réactif limitant ?

$n(\text{KCl}) = 671,5$ moles $n(\text{HNO}_3) = 793,4$ moles KCl est le réactif limitant **$m(\text{KNO}_3) = 67,83$ kg**

masses molaires (g mole⁻¹) : H : 1,01 K : 39,10 N : 14,01 O : 16,00 Cl : 35,45

3. /2 L'iode $^{131}_{53}\text{I}$ est un isotope qui est employé pour traiter l'hyperthyroïdie. Il se forme dans la glande thyroïde des ions iodures.

- Combien y a-t-il de neutrons dans un noyau de I et dans un noyau d'ion iodure ? $(131-53)=78$ pour I et I
- Combien y a-t-il d'électrons dans un atome de I et dans un ion iodure ? **53** pour I et **54** pour I

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



Nommer ces composés.

$\text{S}^{+VI} \text{F}_6^{-I}$ hexafluorure de soufre $\text{H}^{+I} \text{S}^{-II}$ Sulfure d'hydrogène $\text{Ca}^{+II} (\text{N}^{+V} \text{O}^{-II})_2$ nitrate de calcium
 $\text{H}^{+I} \text{Cl}^{+VII} \text{O}^{-II}_4$ acide perchlorique $\text{H}^{+I} \text{P}^{+V} \text{O}^{-II}_4$ ion dihydrogénéo-phosphate
 Li $^{+I}$ H $^{-I}$ hydruure de lithium $\text{Si}^{+IV} \text{C}^{-IV}$ carbure de silicium

Dans la magnétite Fe_3O_4 , le fer présente deux nombres d'oxydation différents : quels sont-ils ? $\text{Fe}^{+II} \text{Fe}^{+III}_2 \text{O}^{-II}_4$

5. /1 Comment évolue l'électronégativité dans une période ? Comparer alors le pouvoir réducteur du sodium et de l'aluminium.

L'électronégativité augmente avec Z dans une période.

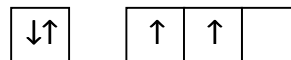
Na possède une électronégativité plus faible que Al ; Na est plus réducteur que Al.

6. /3 Donner la configuration électronique complète du Strontium $_{38}\text{Sr}$, la configuration électronique réduite du Brome $_{35}\text{Br}$ et le numéro atomique du Gallium. Quels sont les nombres d'oxydation minimum et maximum des ces éléments ?

Sr : Z=38 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$ Sr^0 Sr^{+II} Br : Z=35 [Ar] $4s^2 3d^6$ Br^{-I} Br^{+VII}
 Ga : [Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^1$ Z=31 Ga^0 Ga^{+III}

7. /2 On considère l'atome du Carbone (Z=6). Représenter, pour les électrons de valence, les orbitales atomiques occupées en précisant pour chacun la valeur des nombres quantiques correspondants.

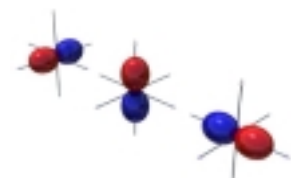
C : $1s^2 2s^2 2p^2$ Electrons de valence 2s et 2p



2s n=2 l=0 m=0
s = ±1/2



2p : n=2 l=1 m=-1,0,1
spins parallèles



8. /1 Déterminer l'élément qui contient dix électrons p à l'état fondamental. **Soufre** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
9. /2 L'ammoniaque est classiquement titrée par une solution d'hypobromite et inversement :



Calculer la molarité d'une solution d'hypobromite si 10,0 mL de cette solution nécessitent la mise en œuvre de 3,52 mg de NH_3 pour réagir totalement .

$$C(\text{BrO}^-) = \frac{3}{2} \frac{n(\text{NH}_3)}{V(\text{BrO}^-)} = \frac{3}{2} \frac{3,52 \times 10^{-3}}{17,04 \times 10 \times 10^{-3}} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

masse molaire de NH_3 : 17,04 g mole⁻¹

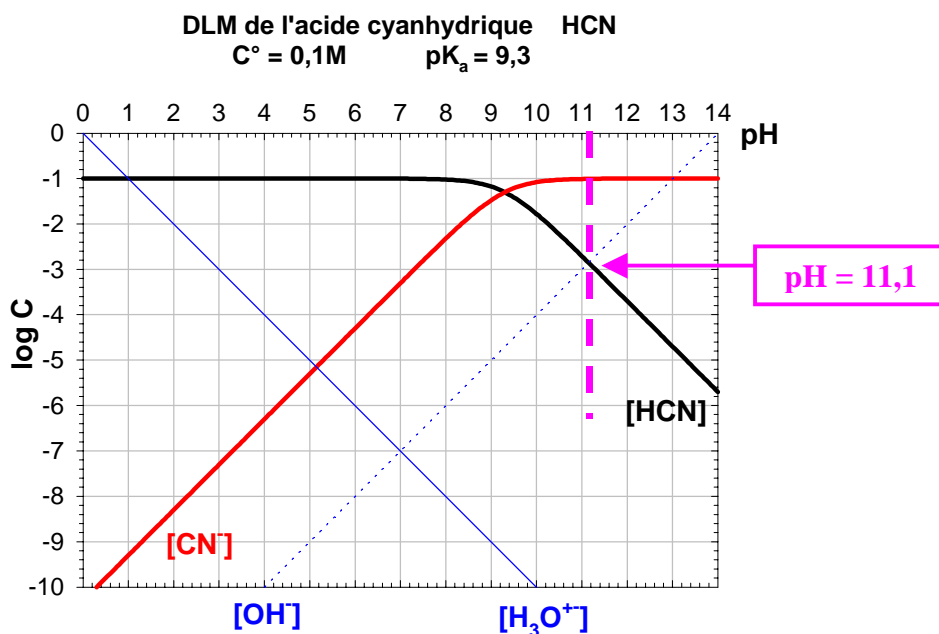
10. /8 Le cyanure d'hydrogène HCN est un gaz à forte odeur d'amande, soluble dans l'eau, très toxique et mortel à faible dose. Par contre la base conjuguée, également soluble dans l'eau est inoffensive.

On donne en annexe le DLM de l'acide cyanhydrique HCN tracé pour $C = 0,1\text{M}$; le pK_a du couple HCN/CN^- vaut 9,3.

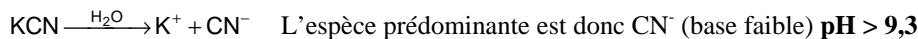
- a) Ecrire l'équilibre acido-basique de HCN dans l'eau et exprimer la constante d'équilibre.



- b) Identifier les courbes sur le DLM et tracer celles correspondant aux ions H_3O^+ et OH^- .



- c) Déterminer le pH d'une solution de KCN 0,1M à l'aide du DLM fourni. On aura soin d'écrire les équations d'électroneutralité et de conservation de la matière de la solution étudiée. Lire sur le DLM la concentration en HCN dans la solution.



Les équations caractéristiques sont : C.M. $[\text{HCN}] + [\text{CN}^-] = C_0$ $[\text{K}^+] = C_0$ (1)

E.N $[\text{CN}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{K}^+]$ (2)

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HCN}]$$

Sur le DLM, on voit que l'on peut négliger H_3O^+ devant HCN: d'où $[\text{HCN}] = [\text{OH}^-]$ $\text{pH} = 11,1$ $[\text{HCN}] = 1,4 \cdot 10^{-3}\text{M}$

- d) On acidifie la solution jusqu'à $\text{pH} = 5$. Quelle est alors la concentration en HCN ? Pourquoi indique-t-on dans les fiches « sécurité » que les sels de cyanures ne doivent pas être mis en contact avec des acides ?

A $\text{pH}=5$ $[\text{HCN}] = 0,1\text{M} = C^\circ$. Quand on acidifie la solution de KCN, on forme HCN qui est un composé très toxique, au contraire de sa base conjuguée CN^- .

11. /12 Dosage potentiométrique

Le dosage de Fe²⁺ par le permanganate peut être suivi par potentiométrie. On se propose ici de doser Fe²⁺ dans un agent dé moussant.

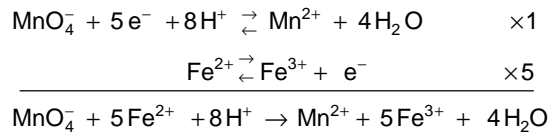
Le protocole de dosage (extrait du polycopié de TP de Chimie) est le suivant :

- Peser une masse de l'ordre de 0,2g de solide. Le dissoudre dans environ 100 mL d'eau dans un bécher. Acidifier par 5mL d'acide sulfurique concentré. Vérifier que tout le solide est dissous.
- Dans cette solution, plonger l'électrode de platine combinée reliée au millivoltmètre. Mettre sous agitation et ajouter la solution de permanganate de molarité 0,01M à l'aide d'une burette. Mesurer la différence de potentiel ΔE après chaque ajout de permanganate.

La courbe potentiométrique expérimentale du dosage est donnée en annexe.

masse d'agent dé moussant = 0,2032g

a) Ecrire la réaction redox entre les ions permanganate et les ions Fe²⁺.



b) Trouver la relation entre le nombre de moles d'ions permanganate et le nombre de moles d'ions Fe²⁺ à l'équivalence.

n(Fe²⁺) = 5 n(MnO₄⁻)

c) Déterminer le volume à l'équivalence. Calculer le nombre de moles d'ions Fe²⁺ dans l'agent dé moussant. En déduire le pourcentage en masse de Fer dans l'agent dé moussant.

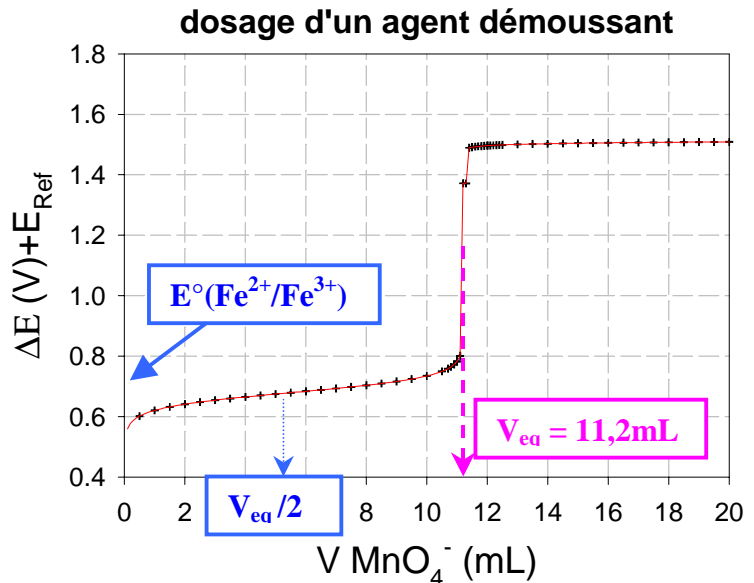
On lit V_{eq} = **11,2 mL**. n(Fe²⁺) = 5C(MnO₄⁻)V_{eq} = 5,6 × 10⁻⁴ mole %Fer = $\frac{n(\text{Fe}^{2+}) \times 55,85}{0,2032} = 15,4\%$

d) Qu'est ce qu'une électrode de platine combinée? Donner en quelques lignes son principe de fonctionnement.

Une électrode de platine combinée associe une **électrode redox en platine** (qui prend le potentiel de la solution dans laquelle elle plonge) et une **électrode de référence**. A l'aide d'un millivoltmètre on lit la différence de potentiel entre les 2 électrodes : ΔE = E_{pt} - E_{Ref}

e) Ecrire l'équation de Nernst pour le couple Fe²⁺/Fe³⁺ à 25°C. Pour quel volume de permanganate peut-on lire le potentiel standard du couple Fe²⁺/Fe³⁺? Justifier la réponse.

$E = E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}) + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$,
 on lit E° sur la courbe lorsque :
 [Fe²⁺] = [Fe³⁺] soit pour $V = \frac{V_{eq}}{2}$



Données :

- potentiels standards : E°(MnO₄⁻/Mn²⁺) = 1,51V à pH = 0
- E°(Fe²⁺/Fe³⁺) = 0,68V en milieu sulfate
- E°(Fe/Fe²⁺) = -0,44V
- masse molaire du Fer : 55,847 g mole⁻¹