

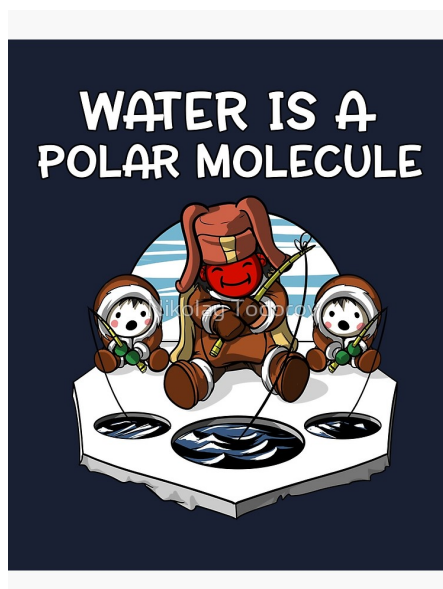
DS Chimie 1

Durée : 2h

CALCULATRICES AUTORISEES

Quelques consignes pour bien démarrer :

- Parcourir rapidement l'ensemble de l'énoncé afin de repérer les parties que vous pouvez aborder facilement.
- Ne restez pas trop longtemps bloqué sur une question.
- Les résultats doivent être encadrés ou soulignés sinon ils ne seront pas pris en compte.
- A l'intérieur d'un même exercice/problème, répondez aux questions dans l'ordre. Laissez de la place si vous sautez une question.
- On prendra bien soin, quand cela est possible, de donner le résultat sous la forme d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé, puis ensuite de faire l'application numérique.



Exercice 1 : Applications du cours

Données :

Toutes les questions sont indépendantes.

On supposera dans cet exercice que la température est constante et égale à 25°C (298 K).

Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H : 1,00 ; O : 16,00 ; Cl : 35,5 ; Fe : 55,8.

Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

A. Dissolution d'un solide

On prépare un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de fer (II) ($\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$) de la manière suivante : on pèse une masse m de chlorure de fer tétrahydraté ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)_(s) que l'on place dans une fiole jaugée de volume $V = 10,0 \text{ mL}$, puis on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. Le solide se dissout complètement. On obtient une solution de chlorure de fer (II) ($\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$) à la concentration $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Déterminer la valeur de m .

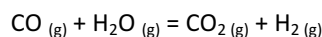
B. Concentration de l'eau dans l'eau

On considère un volume V d'eau pure. On note $n_{\text{H}_2\text{O}}$ la quantité de matière de H_2O contenue dans ce volume. On définit $[\text{H}_2\text{O}]$, la concentration de l'eau, comme le rapport : $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}$

2. Calculer la valeur de $[\text{H}_2\text{O}]$.

Exercice 2 Etude d'un équilibre homogène

On étudie, dans une enceinte de volume constant ($V = 20 \text{ L}$), l'équilibre en phase gazeuse :



A 500 K, dans un réacteur thermostaté, l'équilibre est atteint à partir d'un mélange initial contenant 1,20 mol de monoxyde de carbone et 1,20 mol de vapeur d'eau. Quand l'équilibre chimique est atteint, les pressions partielles de dioxyde de carbone et du dihydrogène sont égales à 2,30 bar.

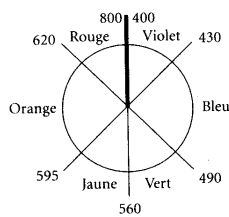
1. Donner l'expression littérale du quotient de réaction Q_r en fonction des quantités de matières de chaque constituant.
2. En déduire l'expression littérale du quotient de réaction Q_r en fonction de l'avancement ξ de la réaction et des données connues.
3. Déterminer la valeur de $K^\circ(500 \text{ K})$.
4. Que vaut la pression totale P lorsque l'équilibre est atteint ?
5. Calculer la densité du mélange gazeux obtenu à l'équilibre.
6. Déterminer, toujours à 500 K, la composition de la phase gazeuse à l'état final si le mélange initial est composé de 2,0 mol de monoxyde de carbone et de 1,0 mol de vapeur d'eau.

Données :

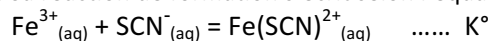
$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$; $M(\text{air}) = 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 3 : La salive du fumeur

Données : disque chromatique

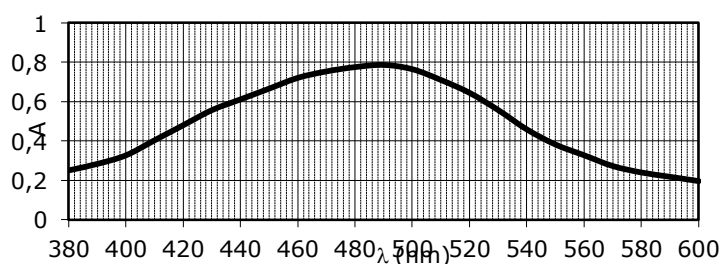


Le complexe thiocyanatofer (III), noté $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, est le produit de la réaction entre un ion ferrique Fe^{3+} et un ion thiocyanate SCN^- en solution aqueuse. Sa réaction de formation s'écrit selon l'équation chimique de constante K° :



Spectre UV-visible du complexe thiocyanatofer (III)

On réalise un spectre UV-Visible d'une solution aqueuse du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$:



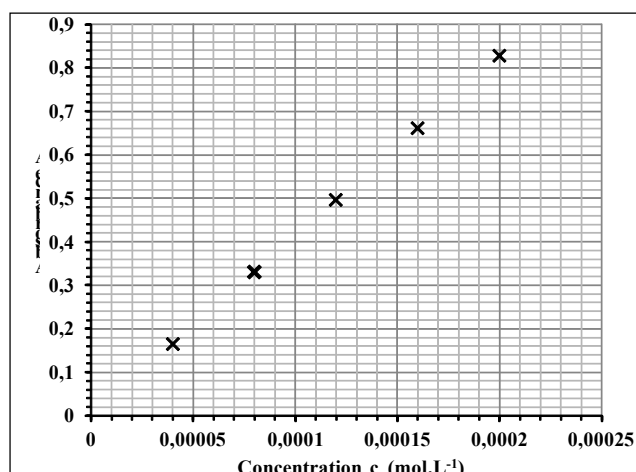
1. Comment définit-on l'absorbance d'un échantillon ? On pourra s'aider d'un schéma.
2. Avant de réaliser le spectre d'absorption d'un échantillon donné, que faut-il faire ? Pourquoi ?
3. Le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ est coloré. Prédire sa couleur.

Caractérisation du complexe thiocyanatofer (III)

On réalise cinq solutions de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ en mélangeant des quantités variables de nitrate ferrique et du thiocyanate de potassium, de façon à connaître la concentration (notée c) en complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ dans chaque solution. Chaque solution est placée dans une cuve de longueur $L = 1,00$ cm, et on en mesure l'absorbance A à 490 nm. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

$c = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ (mol.L ⁻¹)	$4,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$
A	0,166	0,331	0,497	0,662	0,828

La courbe $A = f(c)$ correspondante est la suivante :



- Quelle loi cherche-t-on à vérifier ? L'énoncer en précisant les unités usuelles des grandeurs qu'elle relie. Est-elle vérifiée ici ?
- Déterminer le coefficient d'absorption molaire du complexe à cette longueur d'onde.

Détermination de la constante K°

On mélange un volume $V_1 = 20,0$ mL de nitrate ferrique (Fe^{3+} ; 3NO_3^-) à la concentration $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et $V_2 = 50,0$ mL de thiocyanate de potassium (K^+ ; SCN^-) à la concentration $C_2 = 2,00 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ dans une fiole jaugée de volume $V = 100,0$ mL et on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

On attend l'équilibre chimique, atteint au bout de quelques secondes, et on mesure l'absorbance à 490 nm du mélange obtenu : on lit $A = 0,331$. On précise que le complexe est la seule espèce à absorber cette longueur d'onde.

- Calculer les concentrations initiales en Fe^{3+} et en SCN^- dans la fiole jaugée, avant que la réaction de complexation ne commence.
- En utilisant l'absorbance mesurée, déterminer la concentration en complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ à l'équilibre. La réaction est-elle quantitative dans ces conditions expérimentales ?
- En vous aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre K° définie dans l'introduction de l'exercice. Comparer à la valeur tabulée $K^\circ = 100$. Si les valeurs sont différentes, comment interpréter cette différence ?

Pour toute la suite du problème, on prendra pour constante d'équilibre la valeur tabulée $K^\circ = 100$ pour la réaction de formation du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

Détermination de la concentration en ions thiocyanate dans la salive

Les ions thiocyanate SCN^- sont des produits du catabolisme de l'acide cyanhydrique HCN présent dans la fumée de cigarette. Ce sont des marqueurs biologiques du tabagisme.

Dans la salive d'un non fumeur, la concentration habituelle en ions thiocyanate varie entre 0,5 et 2 mmol.L⁻¹ alors qu'elle peut être voisine de 6 mmol.L⁻¹ pour un fumeur.

Un parent chimiste inquiet effectue un prélèvement de salive sur son fils adolescent car il le suspecte de s'être mis à fumer. On note C_s la concentration en ions thiocyanate SCN^- dans la salive de l'adolescent.

Le parent chimiste introduit $V_s = 250$ μL de l'échantillon de salive dans $V_0 = 10,0$ mL d'une solution de nitrate ferrique (contenant des ions Fe^{3+} à la concentration $C_0 = 1,00$ mol.L⁻¹). Dans ces conditions expérimentales, il considère que la réaction est quantitative et donc que quasiment tous les ions thiocyanate se complexent sous la forme $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

Il mesure l'absorbance à 490 nm de la solution résultante : $A = 0,662$.



- Déterminer la concentration en complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ dans la cuve.
- En supposant que, dans cette expérience, les ions thiocyanate se sont quasiment totalement complexés comme l'affirme le parent chimiste, c'est-à-dire que la réaction est quantitative, en déduire la concentration C_s en ions thiocyanate SCN^- dans la salive de l'adolescent (on pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement). L'adolescent fume-t-il ?
- Vérifiez à posteriori l'hypothèse effectuée sur le caractère quantitatif de la réaction.

Exercice 4 : La cocotte minute – diagramme de phases de l'eau

Passons à la cuisine, il y fait bon et la température y est de 20°C.

Nous disposons d'une cocotte minute de 8L dans laquelle nous plaçons 1L d'eau pure ($m = 1\text{kg}$).



On ferme la cocotte-minute. Etant donné que l'air enfermé est d'une composition chimique différente de l'eau, la pression de la vapeur d'eau est initialement de 0 bar. On place la cocotte minute sur le feu. Et l'on chauffe.

La température d'ébullition de l'eau, θ , sous la pression P , est donnée par la relation de Duperray : $P = P^\circ \cdot (\theta/100)^4$ où $P^\circ = 1\text{ bar}$ ($=10^5\text{ Pa}$) et $\theta =$ température en °C.

- 2) Quelle est la température d'ébullition de l'eau sous 1 bar ?
- 3) La cocotte possède une soupape différentielle de 1 bar : pour quelle pression des gaz (air + vapeur d'eau) dans la cocotte-minute se déclenche-t-elle ?
- 4) On rappelle que l'eau liquide est soumise à la pression P des gaz. Donner la température atteinte par l'eau bouillante lorsque la soupape se déclenche.

Pourquoi ne met-on pas de soupape réglée pour une pression plus élevée ?

- 5) Quelle est la pression de l'air dans la cocotte lorsque la soupape se déclenche ?

Données :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Pression : $1\text{ bar} = 1.10^5\text{ Pa}$
- Température : $T/\text{K} = (\theta/^\circ\text{C}) + 273,15$

