Devoir surveillé n°1

Durée : 2h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Données pour l'ensemble du DS :

- Nombre d'Avogadro : $\mathscr{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
- Unité de masse atomique : 1 u = $1,660538921 \cdot 10^{-27}$ kg
- Masse d'un nucléon : $m_n = 1,673 \cdot 10^{-27}$ kg
- Masse d'un électron : $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31}$ kg
- Charge élémentaire : $e = 1,60217663 \cdot 10^{-19}$ C
- Vitesse de la lumière : $c = 3,00 \cdot 10^{8}$ m $\cdot$ s^{-1}
- Constante universelle de pesanteur : $G = 6,67 \cdot 10^{-11}$ m^3 $\cdot$ kg^{-1} $\cdot$ s^{-2}
- Interaction gravitationnelle universelle entre deux masses m_A et m_B distantes de d :

$$F_{Grav} = \frac{G \times m_A \times m_A}{d^2}$$

- Permittivité relative du vide : $\epsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12}$ s^4 $\cdot$ A^2 $\cdot$ m^{-3} $\cdot$ kg^{-1}
- Interaction électrostatique entre deux charges q_1 et q_2 distantes de d :

$$F_{Elec} = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\epsilon_o d^2}$$

- Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J $\cdot$ s
- 1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J
- Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J $\cdot$ K^{-1} $\cdot$ mol^{-1}
- Masse molaire de l'eau : $M_{Eau} = 18$ g $\cdot$ mol^{-1}

I Etude de l'argent

Dans cet exercice on étudie l'argent dont le numéro atomique est 47. Il possède deux isotopes de nombre de masse 107 et 109. Leur masse atomique respective est 106,905097 u et 108,904752 u. La masse molaire de l'argent naturel est 107,868 2 g $\cdot$ mol^{-1}. Les premières énergies d'ionisation de l'argent sont 7,576 ; 21,49 et 34,83 eV.

I.1 Préciser la composition de l'atome de $^{109}_{47}$Ag.

I.2 Identifier et dénombrer toutes les forces appliquées à un électron, considéré comme système d'étude.

I.3 Préciser parmi celles-ci les forces négligeables et le justifier.

I.4 Justifier que toutes les forces électrostatiques exercées par les protons du noyau peuvent être considérées comme une seule et même force dont on précisera l'expression.

I.5 Déterminer le pourcentage isotopique de chaque isotope.

I.6 Donner la configuration électronique de l'argent dans son état fondamental sachant qu'il s'agit d'une exception à la règle de Kleshkowski. Préciser les électrons de coeur et de valence.

I.7 Donner la configuration électronique de l'ion Ag^+ et justifier de la stabilité particulière de cet ion.

I.8 Déterminer l'énergie du dernier niveau électronique occupé dans l'atome d'argent.

I.9 Déterminer la longueur d'onde du photon permettant d'ioniser l'atome d'argent en Ag^+. Proposer une application numérique.

II Etude de la complexation du fer

Toutes les informations nécessaires sur les complexes sont apportés par l'énoncé.

Un complexe est une entité chimique soluble. Il est constitué d'un centre métallique associé à plusieurs molécules nommées ligands. Une liaison entre chaque ligand et le centre métallique s'établit et se nomme liaison de coordination. Dans cet exercice, on étudie le complexe thiocyanato fer III, noté $[FeSCN]^{2+}$. Ce complexe est rouge sang et cette couleur est perceptible pour des concentrations supérieures à $C_{min} = 3,16 \cdot 10^{-6}$ mol $\cdot$ L^{-1}. La formation de ce complexe se fait selon la réaction :

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) = [FeSCN]^{2+}(aq) \qquad K_1^o = 1,26 \cdot 10^2$$

On dissout 10,0 millimoles de $FeCl_3$ et 50,0 millimoles de NaSCN dans 500 mL d'eau. On considère ces deux solides ioniques comme parfaitement solubles dans l'eau. Notons (S_1) la solution obtenue.

II.1 Écrire les réactions de dissolution et déterminer la concentration en solution des ions après la dissolution des solides mais avant toute complexation.

II.2 Déterminer la composition de l'état final de la solution après complexation. En déduire la coloration de la solution.

II.3 Préciser l'influence sur l'équilibre, en le justifiant, des modifications suivantes (les autres variables d'état n'étant pas modifiées par l'expérimentateur) :

a) Ajout de davantage d'ions Fe^{3+}.

b) Augmentation de la pression.

c) Ajout d'eau à la solution.

II.4 Les ions Fe^{3+} sont également susceptibles de se complexer avec des ions fluorures F^- selon la réaction :

$$Fe^{3+}(aq) + F^-(aq) = [FeF]^{2+}(aq) \qquad K_2^o = 1,00 \cdot 10^{5,5}$$

Le complexe $[FeF]^{2+}$ est incolore. On considère à nouveau une (S_1) On ajoute à cette solution une concentration C_o d'ions fluorures. On souhaite déterminer la concentration minimale d'ions fluorures à ajouter pour éviter l'apparition de la couleur rouge. On admettra que les ions fluorures doivent être introduits en excès pour réussir.

a) Justifier que, pour déterminer l'état final après ajout des ions fluorures à (S_1), on puisse considérer indifféremment (S_1) dans son état initial ou son état final.

b) Déterminer l'état intermédiaire obtenu après la réaction de complexation du fer par les ions fluorures mais sans prendre en compte la deuxième réaction de complexation.

c) Déterminer l'équation de la réaction qui permet de d'obtenir le complexe $[FeF]^{2+}(aq)$ à partir de $[FeSCN]^{2+}(aq)$. Préciser la valeur de la constante de cette réaction.

d) Déterminer alors une expression de C_o en fonction de l'avancement volumique de cette deuxième réaction, des concentrations initiales éventuelles et de K_3^o.

e) En déduire C_o.

III Etude du de la réduction de l'oxyde de zinc

On étudie la réduction de l'oxyde de zinc par le carbone. Cette réaction est endothermique et son équation est :

$$\mathrm{C(s)} + \mathrm{ZnO(s)} = \mathrm{Zn(g)} + \mathrm{CO(g)} \qquad K_1^o = 11,8$$

La réaction se déroule dans une enceinte fermée indéformable de volume V. La température tout au long de la réaction est fixée à 1300 K. L'enceinte est initialement vide et on introduit initialement 0,500 mol de ZnO et 1,00 mol de C.

III.1 Justifier que la pression dans l'enceinte varie.

III.2 Dans cette question, l'enceinte fait 20 L.

a) Déterminer la composition à l'état final et déterminer la pression à l'état final.
b) Déterminer l'influence de l'ajout d'oxyde de zinc.
c) Déterminer l'influence de l'augmentation de pression.
d) Déterminer l'influence de l'augmentation de la température.

III.3 Dans cette question, l'enceinte fait 10 L.

a) Déterminer la composition à l'état final et déterminer la pression à l'état final.
b) Déterminer l'influence de l'ajout d'oxyde de zinc.
c) Déterminer l'influence de l'augmentation de pression.
d) Déterminer l'influence de l'augmentation de la température.

III.4 Tracer le graphique $P = f(V)$. Déterminer les éventuels points particuliers.

Fin de l'énoncé