

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

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

- Permittivité relative du vide :  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ s}^4 \cdot \text{A}^2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Interaction électrostatique entre deux charges  $q_1$  et  $q_2$  distantes de  $d$  :

$$F_{\text{Elec}} = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\epsilon_0 d^2}$$

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

## 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 · mol<sup>-1</sup>. 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  $^{109}_{47}\text{Ag}$ .

Cet atome contient 47 protons, 47 électrons et 62 neutrons.

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

Il y a :

- Attraction électrostatique de chaque proton du noyau : 47 forces.
- Répulsion électrostatique de chaque autre électron : 46 forces.
- Attraction gravitationnelle de chaque proton du noyau : 47 forces.
- Attraction gravitationnelle de chaque neutron du noyau : 62 forces.
- Attraction gravitationnelle de chaque autre électron : 46 forces.

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

Comparons la force d'attraction électrostatique d'un proton de charge  $e$  appliqué à l'électron étudié avec la force d'attraction gravitationnelle de ce même proton de masse  $m_n$  avec l'électron étudié :

$$\frac{F_{grav}}{F_{electro}} = \frac{G \times m_n \times m_e}{d^2} \frac{4\pi\epsilon_0 d^2}{e \times e}$$

On obtient donc :

$$\frac{F_{grav}}{F_{electro}} = \frac{G \times m_n \times m_e \times 4\pi\epsilon_0}{e^2}$$

On fait l'application numérique, en ordre de grandeur :

$$\frac{F_{grav}}{F_{electro}} \simeq \frac{10 \times 10^{-11} \times 10^{-27} \times 10^{-30} \times 10 \times 10 \times 10^{-12}}{10^{-38}} \simeq \frac{10^{-78}}{10^{-38}} \simeq 10^{-40}$$

On constate donc bien que l'on peut négliger la force d'interaction gravitationnelle devant la force électrostatique. C'est le cas pour tous les protons et les neutrons. Pour les électrons entre eux, comme la masse d'un électron est plus petite que celle d'un proton, c'est également le cas.

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.

Au vu de la proximité des protons dans le noyau, on peut considérer que toutes ces forces ont la même valeur :

$$F_E = \frac{|q_{Proton} \times q_{electron}|}{4\pi\epsilon_0 \times d^2}$$

avec  $d$  la distance entre l'électron et le centre du noyau. La somme de toutes ces forces résulte donc en :

$$F_{tot,E} = Z F_E$$

I.5 Déterminer le pourcentage isotopique de chaque isotope.

Par définition de l'unité de masse atomique, on a :

$$M_{109} = 109 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{107} = 107 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On sait que :

$$\%_{107} + \%_{109} = 1$$

Et par ailleurs :

$$M_{Ag} = \%_{109} \times M_{109} + \%_{107} \times M_{107}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} M_{Ag} &= \%_{109} \times M_{109} + (1 - \%_{109}) \times M_{107} \\ &= \%_{109} \times (M_{109} - M_{107}) + M_{107} \end{aligned}$$

Finalement on obtient :

$$\begin{aligned}\%_{109} &= \frac{M_{Ag} - M_{107}}{M_{109} - M_{107}} \\ &= 48,16346\%\end{aligned}$$

On en déduit :

$$\%_{107} = 51,83654\%$$

- 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.

La configuration électronique de l'argent est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$ . Les électrons de valence sont les électrons de la  $5s^1$  car la  $4d$  est complètement remplie.

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

La configuration électronique de l'argent est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^{10}$ . On constate qu'elle ne présente que des couches complètement remplies. Cela est lié à la grande différence entre les deux premières énergies d'ionisation. Il est beaucoup plus facile d'arracher le 1er électron que le 2e.

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

On a par définition :

$$E_i = E_\infty - E_{4s} = -E_{4s}$$

On a donc :

$$E_{4s} = -E_i = -7,576 \text{ eV}$$

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

Le photon est absorbé donc on a :

$$E_i = -E_{\text{photon}}$$

Et on a d'après la formule de Planck :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

On a donc finalement :

$$\lambda = \frac{hc}{E_{\text{photon}}} = \frac{hc}{-E_i}$$

L'application numérique donne :

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{7,576 \times 1,602 \cdot 10^{-19}} = 1,64 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 164 \text{ nm}$$

## II Etude de la complexation du fer

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

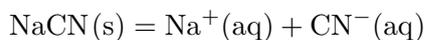
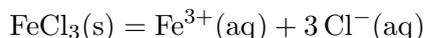
Un complexe est une entité chimique soluble. Il est constitué d'un centre métallique associé à plusieurs molécules nommées ligands. Une liaison entre chaque ligand et le centre métallique s'établit et se nomme liaison de coordination. Dans cet exercice, on étudie le complexe thiocyanato fer III, noté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



On dissout 10,0 millimoles de  $\text{FeCl}_3$  et 50,0 millimoles de  $\text{NaSCN}$  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.

Les réactions de dissolution sont :



En faisant attention à la stœchiométrie des réactions de dissolution, on a :

$$C_1 = [\text{Fe}^{3+}] = 20,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^{-}] = 60,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Na}^{+}] = 100,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_2 = [\text{SCN}^{-}] = 100,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

La réaction étudiée est une réaction équilibrée. On s'attend donc à un état final sous la forme d'un état d'équilibre. On peut alors appliquer la loi d'action des masses :

$$K_1^o = Q_{r,eq}$$

On peut donc calculer :

$$\begin{aligned} K_1^o &= \frac{a_{[\text{FeSCN}]}}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{SCN}^{-}}} \\ &= \frac{[\text{FeSCN}] C^o}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]} \\ &= \frac{x_f C^o}{(C_1 - x_f)(C_2 - x_f)} \end{aligned}$$

On résout cette équation à la calculatrice et on trouve :

$$x_f = 18,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc l'état final :

Espèce	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{SCN}^{-}$	$[\text{FeSCN}]^{2+}$
C ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	1,8	81,8	18,2

On constate au vu de la concentration du complexe que la solution est colorée.

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  $\text{Fe}^{3+}$ .

Le quotient de réaction est une fonction décroissante de la concentration en ion fer III. Ainsi, augmenter cette dernière diminue le quotient de réaction. La constante d'équilibre étant inchangée, la réaction va évoluer en sens direct pour atteindre un nouvel état d'équilibre et vérifier à nouveau la loi d'action des masses.

b) Augmentation de la pression.

Le quotient de réaction ne dépend pas de la pression donc la modification de cette dernière n'a aucune influence sur l'équilibre.

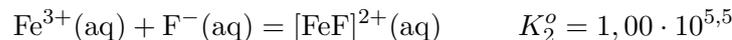
c) Ajout d'eau à la solution.

L'ajout d'eau augmente le volume des solutions et diminue les concentrations. La dépendance du quotient de réaction vis-à-vis du volume de solution est donnée par :

$$Q_r = \frac{[\text{FeSCN}]C^o}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = \frac{n_{[\text{FeSCN}]C^o}V}{n_{\text{Fe}^{3+}}n_{\text{SCN}^-}}$$

Ainsi augmenter le volume augmente le quotient de réaction. La réaction évolue donc en sens indirect en réaction à l'ajout d'eau.

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



Le complexe  $[\text{FeF}]^{2+}$  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.

L'avancement est une fonction d'état. Ainsi, sa valeur ne dépend pas du chemin suivi lors de la transformation et donc l'ordre des ajouts ou des réactions peut être modifié.

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.

Au vu de la constante de réaction, la complexation par les ions fluorures est quantitative. Comme les fluorures sont supposés en excès, on peut facilement déterminer l'état intermédiaire avec  $x_{max} = C_1$ . On a donc :

Espèce	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{SCN}^-$	$\text{F}^-$	$[\text{FeSCN}]^{2+}$	$[\text{FeF}]^{2+}$
C (mmol · L <sup>-1</sup> )	0	$C_2$	$C_o - C_1$	0	$C_1$

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

L'équation de la réaction est :



On remarque que (3) = (1)-(2). On a donc :

$$K_3^o = \frac{K_1^o}{K_2^o} = 3,98 \cdot 10^{-4}$$

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

On considère que l'état final est un état d'équilibre. On a donc par application de la loi

d'action des masses :

$$\begin{aligned} K_3^o &= \frac{a_{[\text{FeSCN}]} a_{\text{F}^-}}{a_{[\text{FeF}]} a_{\text{SCN}^-}} \\ &= \frac{[\text{FeSCN}][\text{F}^-]}{[\text{FeF}][\text{SCN}^-]} \\ &= \frac{x_f(C_o - C_1 + x_f)}{(C_1 - x_f)(C_2 - x_f)} \end{aligned}$$

On peut donc en déduire :

$$C_o - C_1 + x_f = \frac{K_3^o(C_1 - x_f)(C_2 - x_f)}{x_f}$$

Finalement :

$$C_o = C_1 - x_f + \frac{K_3^o(C_1 - x_f)(C_2 - x_f)}{x_f}$$

e) En déduire  $C_o$ .

On veut que la solution ne soit pas colorée. Il faut donc :

$$[\text{FeSCN}] < C_{\min}$$

C'est à dire :

$$x_f < C_{\min}$$

On en déduit donc :

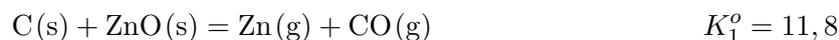
$$C_o > C_1 - C_{\min} + \frac{K_3^o(C_1 - C_{\min})(C_2 - C_{\min})}{C_{\min}}$$

L'application numérique donne :

$$C_o > 0,272 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### 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 :



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.

D'après la loi des gaz parfaits, on a pour les gaz dans l'enceinte :

$$P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot,gaz}}RT}{V}$$

Or au cours de la réaction, on a :

$$n_{\text{tot,gaz}} = 2\xi$$

T et V étant constants, puisque  $n_{\text{tot,gaz}}$  varie, alors  $P_{\text{tot}}$  varie également.

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.

On suppose que l'état final est un état d'équilibre. On peut alors appliquer la loi d'action des masses et on a :

$$Q_{r,eq} = K^o$$

On peut déterminer l'expression du quotient de réaction en fonction de l'avancement :

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{a_{CO} a_{Zn}}{a_C a_{ZnO}} \\ &= \frac{P_{CO} P_{Zn}}{P^{o2}} \\ &= \frac{\xi^2 R^2 T^2}{V^2 P^{o2}} \end{aligned}$$

On a donc par application de la loi d'action des masses :

$$K^o = \frac{\xi_{eq}^2 R^2 T^2}{V^2 P^{o2}}$$

On en déduit :

$$\xi_{eq} = \sqrt{K^o} \frac{V P^o}{RT} = \sqrt{11,8} \frac{20,0 \cdot 10^{-3} \times 1,00 \cdot 10^5}{8,314 \times 1300} = 0,636 \text{ mol}$$

On constate alors que :

$$\xi_{eq} > \xi_{max} = 0,500 \text{ mol}$$

Ainsi cet état final n'est pas possible. La réaction est donc totale, l'oxyde de zinc est limitant et la composition de l'état final est :

Espèce	ZnO	C	CO	Zn
n (mol)	0	0,500	0,500	0,500

On peut déterminer la pression totale avec la loi des gaz parfaits :

$$P_{tot} = \frac{n_{tot,gaz} RT}{V} = \frac{1,00 \times 8,314 \times 1300}{20 \cdot 10^{-3}} = 5,40 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 5,40 \text{ bar}$$

b) Déterminer l'influence de l'ajout d'oxyde de zinc.

L'état final est une rupture d'équilibre et l'oxyde de zinc est limitant. Ainsi en ajouter permet à la réaction de redémarrer en sens direct.

c) Déterminer l'influence de l'augmentation de pression.

L'état final est un état de rupture d'équilibre. En absence de d'ajout du réactif limitant, rien ne se passe.

d) Déterminer l'influence de l'augmentation de la température.

L'état final est un état de rupture d'équilibre. En absence de d'ajout du réactif limitant, rien ne se passe.

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.

On suppose un état final à l'équilibre. On a donc comme précédemment par application de la loi d'action des masses :

$$K^o = \frac{\xi_{eq}^2 R^2 T^2}{V^2 P^{o2}}$$

On en déduit de même :

$$\xi_{eq} = \sqrt{K^o} \frac{VP^o}{RT} = \sqrt{11,8} \frac{10,0 \cdot 10^{-3} \times 1,00 \cdot 10^5}{8,314 \times 1300} = 0,318 \text{ mol}$$

Cette fois-ci, l'état final est cohérent et on peut calculer :

Espèce	ZnO	C	CO	Zn
n (mol)	0,182	0,682	0,318	0,318

Et pour la pression on a :

$$P_{tot} = \frac{n_{tot,gaz}RT}{V} = \frac{0,636 \times 8,314 \times 1300}{10 \cdot 10^{-3}} = 6,87 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 6,87 \text{ bar}$$

b) Déterminer l'influence de l'ajout d'oxyde de zinc.

L'état final est un état d'équilibre et l'ajout de solide ne modifie pas le quotient de réaction. Ainsi le système n'évolue pas.

c) Déterminer l'influence de l'augmentation de pression.

L'augmentation de pression diminue le quotient de réaction. Comme l'état final est un état d'équilibre, la réaction évolue en sens indirect.

d) Déterminer l'influence de l'augmentation de la température.

La réaction est endothermique donc la constante de la réaction est une fonction croissante de la température. Comme l'état final est un état d'équilibre, le système évolue en sens direct.

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

Avec les deux questions précédentes, on a vu qu'il fallait discerner si l'état final était un état d'équilibre ou une rupture d'équilibre. L'état d'équilibre est valide tant que :

$$\xi_{eq} < \xi_{max}$$

On a donc :

$$\sqrt{K^o} \frac{VP^o}{RT} < \xi_{max}$$

$$V < \frac{\xi_{max}RT}{\sqrt{K^o}P^o}$$

On définit et on calcule alors :

$$V_{max} = \frac{\xi_{max}RT}{\sqrt{K^o}P^o} = \frac{0,500 \times 8,314 \times 1300}{\sqrt{11,8} \times 1,00 \cdot 10^5} = 15,7 \text{ L}$$

Finalement :

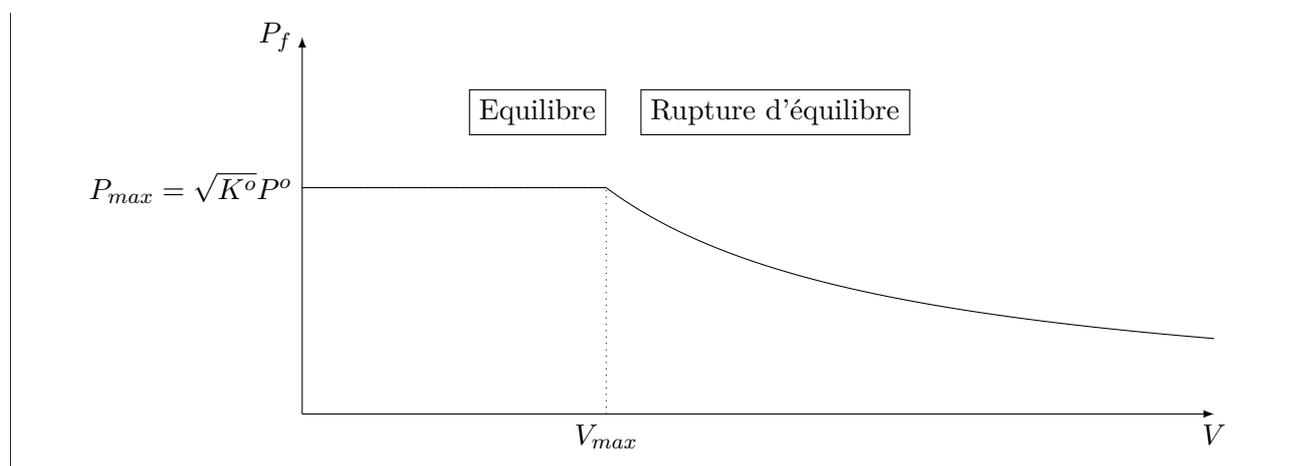
— Pour  $V < V_{max}$ , l'état final est un état d'équilibre et on a :

$$P_{tot} = \frac{2\xi_{eq}RT}{V} = 2\sqrt{K^o}P^o$$

— Pour  $V > V_{max}$ , l'état final est une rupture d'équilibre. On a donc en notant  $n_o$  la quantité initiale d'oxyde de zinc :

$$P_{tot} = \frac{2\xi_{max}RT}{V} = \frac{2n_oRT}{V}$$

On peut donc tracer le graphique :



FIN DE L'ÉNONCÉ