

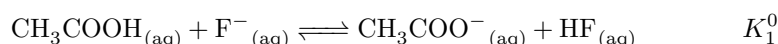
Colle n° 10 : Chimie

Exercice 1 - La fusée Ariane 5 : Le décollage de la fusée Ariane 5 est assuré par l'étage d'accélération à poudre (EAP) formé de deux propulseurs à poudre.

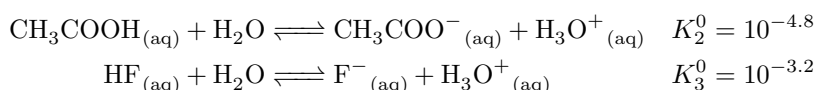
L'étage principal cryotechnique (EPC) permet d'assurer la propulsion de la fusée après son décollage jusqu'à une altitude comprise, selon la mission, entre 130 et 420 km. Il est équipé de deux réservoirs contenant 132 tonnes de dioxygène liquide et 26 tonnes de dihydrogène liquide, qui vont réagir totalement pour former de l'eau en alimentant un moteur Vulcain. Le réactif en excès permet de refroidir le moteur.

- Déterminer les quantités de réactifs présents initialement dans l'étage principal cryotechnique.
- Écrire l'équation de la réaction entre le dioxygène et le dihydrogène.
- À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer le réactif en excès et la masse en excès.
- Calculer la masse d'eau éjectée.

Exercice 2 - Réactions en solution aqueuse : On s'intéresse à une solution aqueuse obtenue à 298 K par mélange de 100 mL d'acide éthanóique CH_3COOH (concentration initiale $c_1 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et de 100 mL d'ions fluorure F^- (concentration initiale $c_2 = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). La réaction susceptible de se produire s'écrit :

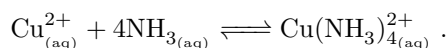


On donne les constantes d'équilibres K_2^0 et K_3^0 relatives aux équilibres suivants à 298 K :



- Exprimer la constante d'équilibre notée K_1^0 relative au premier équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre puis en fonction de K_2^0 et K_3^0 .
- Déterminer la composition du mélange (réaction 1) à l'état d'équilibre.

Exercice 3 - Équilibre de complexation : On considère à 298 K un bécher contenant 20 mL d'ammoniac de concentration $c = 1.0 \text{ mol/L}$ dans lequel on ajoute 30 mL d'une solution d'ion Cu^{2+} à la concentration $c_1 = 0.010 \text{ mol/L}$. La constante d'équilibre est $K(298 \text{ K}) = 4.0 \times 10^{12}$. L'équation bilan de la réaction est :



$\text{Cu}(\text{NH}_3)_{4(\text{aq})}^{2+}$ appartient à une classe d'édifices atomiques particuliers nommés « complexes ».

- Écrire la constante d'équilibre de la réaction.
- On suppose la réaction quasi-totale. Donner une expression approchée de K .
- En déduire la quantité de matière restante en Cu^{2+} . L'hypothèse précédente est-elle valide ?
- Donner toutes les concentrations à l'équilibre.

Exercice 4 - Les couples du CO_2 :

- Écrire les équilibres liant les espèces de couples $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.
- Exprimer les constantes d'acidités associées aux deux couples en fonction des concentrations.
- Préciser sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des différentes espèces.
- Écrire la réaction entre H_2CO_3 et l'eau pour produire CO_3^{2-} . Quelle est la valeur de la constante d'équilibre ?
- Déterminer l'espèce majoritaire dans les trois solutions suivantes S1, S2 et S3 caractérisées par :

(a) $\text{pH}(S1) = 3.20$.

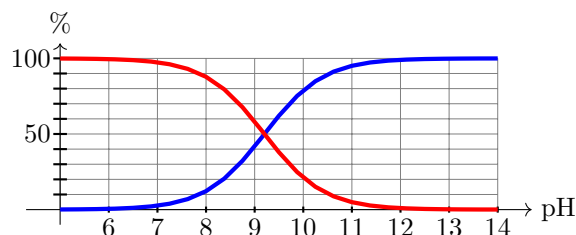
(c) $[\text{HO}^-]_{S3} = 5.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

(b) $[\text{H}_3\text{O}^+]_{S2} = 2.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$.

Données : $\text{p}K_{A1} = 6.4$; $\text{p}K_{A2} = 10.3$.

Exercice 5 - Diagramme de distribution de l'ammoniac : Le diagramme de distribution des espèces acide et basique du couple ion ammonium/ammoniac $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est représenté ci-dessous.

- Identifier l'espèce chimique correspondant à chacune des 2 courbes.
- Préciser pour quelle valeur du pH on a la relation : $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$.
- En déduire le $\text{p}K_A$ puis le K_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.



Exercice 6 - Réactions d'oxydo-réduction : Donner l'équation bilan des réactions suivantes :

- Réduction du Fer par le Chrome (couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$).
- Réduction du Manganèse par le sodium (couples Na^+/Na et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$).
- Oxydation de l'eau (couples $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)

Exercice 7 - Réactions d'oxydoréduction :

- On mélange 10 mL de solution de chlorure d'étain (II) à $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10 mL de solution de chlorure de fer (III) également à $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle est la composition finale du système ? En déduire le potentiel rédox des couples en solution.
- On plonge un fil d'argent dans une solution de chlorure de fer (III) à $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle est la composition finale du système ? En déduire le potentiel rédox des couples en solution.

Données : $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$.

Exercice 8 - Étude d'un alliage : Les laitons sont des alliages très répandus et utilisés depuis le Moyen Age. Ils sont composés de cuivre et de zinc et éventuellement d'autres métaux à l'état de traces. Soit $\%m_{\text{Cu}}$ le pourcentage massique du cuivre et $\%m_{\text{Zn}}$ le pourcentage massique du zinc dans un laiton. Les laitons commerciaux les plus communs sont : le laiton 70/30 ($\%m_{\text{Cu}} = 70\%$) et le laiton 60/40 ($\%m_{\text{Cu}} = 60\%$). On se propose de réaliser un contrôle qualité, c.à.d de vérifier la teneur en cuivre d'un laiton commercial.

Pour cela, on oxyde de fil de laiton de 1.00 g par une solution commerciale d'acide nitrique concentrée en léger excès. La réaction d'oxydation est violente et on note un fort dégagement de vapeurs rousses. Lorsque la réaction est terminée, on place la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On appelle S la solution diluée ainsi préparée. Dans cette solution S, l'élément cuivre est sous la forme Cu^{2+} .

On donne : $M(\text{N}) = 14 \text{ g/mol}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ $M(\text{Cu}) = 63.5 \text{ g/mol}$ $M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g/mol}$
 $E^0(\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})) = 0.96 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = 0.34 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})) = -0.76 \text{ V}$;
 $E^0(\text{I}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0.54 \text{ V}$; $E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = 0.080 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(\text{s})) = 0.89 \text{ V}$.

- En écrivant d'abord les demi-équations rédox, écrire les équations bilan de l'oxydation du cuivre et du zinc par l'acide nitrique. Ces réactions peuvent-elles être considérées comme totales ?
- Dans l'hypothèse où il s'agit d'un laiton 70/30, quel volume minimal de solution commerciale d'acide nitrique de concentration 10 mol/L est nécessaire à l'oxydation complète du fil de laiton de masse 1.00 g ?

On prélève 10.0 mL de solution S que l'on place dans un erlenmeyer dans lequel un excès d'iodure de potassium est ajouté. Un précipité d'iodure de cuivre I se forme et la solution est de couleur brune.

- Écrire la réaction, notée (1), de réduction des ions Cu^{2+} par les ions iodures I^- . Les couples en jeu sont $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(\text{s})$ et $\text{I}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$. Montrer qu'on peut la considérer totale.

Les ions triiodures I_3^- formés par la réaction (1) sont ensuite dosés par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration 0.100 mol/L. Le volume versé à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 11.1 \text{ mL}$. A la fin du dosage, la solution est incolore.

- Écrire l'équation bilan, notée (2), de la réaction de dosage des ions triiodures par le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et vérifier qu'elle peut être considérée totale.
- Calculer la concentration des ions Cu^{2+} dans la solution S. Déterminer le pourcentage massique $\%m_{\text{Cu}}$ du cuivre dans le laiton commercial.

Exercice 9 - Pile acide nitreux-mercure : On considère une pile constituée de l'association des deux demi-piles suivantes : $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$. La f.é.m. standard (pour des concentrations égales à 1 mol/L) est égale à 0.02 V.

- Écrire les deux demi-équations relatives aux deux couples.
- En déduire la réaction spontanée se produisant dans la pile sachant que les ions Hg_2^{2+} sont oxydés en ions Hg^{2+} .
- Faire un schéma de la pile en précisant l'anode et la cathode ainsi que le mouvement des électrons.
- Quelle est la valeur de $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+})$ sachant que $E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0.94 \text{ V}$.
- Lors du fonctionnement de la pile, il y a formation de $6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions Hg^{2+} , déterminer les variations des quantités de matière des autres réactifs et produits.