

DS de Chimie n°2
Samedi 9 novembre 2024
Durée : 2 h
Calculatrices autorisées

Les encres effaçables sont interdites, ainsi que tout type de typex ou ruban correcteur.

Les réponses doivent être encadrées ou soulignées en couleur.

La rédaction doit être claire et concise, toutes les réponses doivent être justifiées.

Les problèmes sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre souhaité. En revanche, vous devez respecter l'ordre des questions à l'intérieur d'un problème donné.

PROBLEME 1 : QCM d'échauffement

Remplissez le QCM en ANNEXE (à rendre avec votre copie).

PROBLEME 2 : Entre le minerai d'uranium et la centrale nucléaire

L'uranium extrait des mines, concentré sous forme de « yellow cake », n'est pas utilisable en l'état dans les réacteurs nucléaires de production d'électricité. Pour être utilisé comme combustible, il doit être transformé.

Les opérations de conversion consistent à transformer les concentrés miniers en hexafluorure d'uranium (UF₆) tout en lui donnant la pureté indispensable à la fabrication du combustible nucléaire.

La conversion s'effectue par un procédé de transformation chimique en deux étapes :

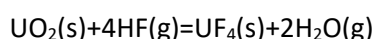
- Dans un premier temps, l'uranium est transformé en tétrafluorure d'uranium (UF₄) :

Le concentré minier est dissous par de l'acide, puis purifié. Après précipitation-calcination, on obtient de la poudre de dioxyde ou de trioxyde d'uranium (UO₂ ou UO₃) qui est ensuite hydrofluorée à l'aide d'acide fluorhydrique HF. Il se transforme ainsi en une substance de couleur verte à l'aspect granuleux, appelée tétrafluorure d'uranium (UF₄).

Ces opérations sont réalisées dans l'usine Orano-Malvézi à Narbonne, France.

- Le tétrafluorure d'uranium est ensuite envoyé à l'usine Orano du Tricastin dans la Drôme, pour y être converti en hexafluorure d'uranium.

On s'intéresse à la conversion de UO₂ en UF₄, modélisée par une réaction dont l'équation est :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut : $K^\circ = 900$ à $T = 1000 \text{ K}$.

1) On mélange à 1000 K, sous une pression totale maintenue constante et égale à $P = 1,00 \text{ bar}$, 1,00 mol de HF et 1,00 mol de UO₂. Déterminer si un tel système est à l'équilibre et, sinon, quel est son sens d'évolution prévisible.

2) Exprimer le quotient de la réaction en fonction de l'avancement en quantité de matière ξ de la réaction et de la pression totale.

3) Décrire l'état final du système (quantité de matière de toutes les espèces), si on attend suffisamment longtemps

4) Même question que la question précédente si on avait mélangé initialement 1,00 mol de HF et 0,10 mol de UO_2 dans les mêmes conditions de température et pression.

PROBLEME 3 : Moment dipolaire

A - Moment dipolaire d'une liaison

Lorsque deux atomes différents sont liés par une liaison covalente, le doublet de liaison peut être plus attiré par un atome que par l'autre. Il en résulte une charge partielle sur chacun des atomes de la liaison et donc un moment dipolaire.

A.1. On donne les longueurs des liaisons et les normes p des moments dipolaires à l'état gazeux des halogénures d'hydrogène HX (X = F, Cl, Br, I).

Molécule	HF	HCl	HBr	HI
Longueur en nm	0,092	0,128	0,142	0,162
p en D	1,82	1,07	0,79	0,38

avec 1 D (debye) = $3,336 \cdot 10^{-30}$ C.m.

Calculer la charge partielle de chaque atome. (On exprimera cette charge partielle en fonction de la charge élémentaire e). On donne : $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C

A.2. Donner une définition de l'électronégativité. Décrire rapidement l'évolution de cette propriété dans la classification périodique. Quel est l'élément le plus électronégatif ? Indiquer sa position (numéro de ligne et de colonne) dans la classification périodique.

A.3. Dans l'échelle de Pauling l'électronégativité de l'hydrogène vaut 2,1 et celle de l'iode vaut 2,5. Indiquer les signes des charges partielles sur les atomes d'halogénure d'hydrogène HX. Représenter le vecteur moment dipolaire correspondant. Commenter l'évolution dans la série de HF à HI des charges partielles obtenues à la question A.1

B – Moment dipolaire global d'une molécule

Une molécule de plus de deux atomes peut posséder un moment dipolaire global, par addition vectorielle des moments dipolaires de chacune de ses liaisons.

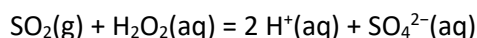
B.1. Écrire la formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone. Préciser sa géométrie à l'aide de la théorie VSEPR. S'agit-il d'une molécule polaire ?

B.2. Dans la molécule de méthanal (H_2CO), C est l'atome central. Écrire sa formule de Lewis et donner sa géométrie.

B.3. En considérant que les angles entre les liaisons sont voisins de 120° . Calculer le moment dipolaire du méthanal sachant que les moments dipolaires relatifs aux liaisons CH et CO valent dans cette structure 0,4 D et 2,3 D respectivement.

PROBLEME 4 : Dosage du dioxyde de soufre dans l'air

Il est possible de réaliser un titrage du dioxyde de soufre dans l'air de la manière suivante. On fait barboter 10^4 m^3 d'air dans un litre de solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en excès. Le dioxyde de soufre est alors dissous selon la transformation modélisée par la réaction d'équation :



On obtient une solution S_0 dont les ions sulfate peuvent être titrés par les ions baryum avec un suivi conductimétrique. La réaction support du titrage est la précipitation du sulfate de baryum solide.

Un volume $V_0=50\text{mL}$ de la solution S_0 est prélevé et introduit dans un bécher dans lequel on ajoute 100mL d'eau distillée. Une solution de chlorure de baryum ($\text{Ba}^{2+}(\text{aq}), 2\text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $c_1=2,500 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ($u(c_1)=2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), est ajoutée mL par mL en relevant la conductivité de la solution après chaque ajout. La courbe représentée en annexe est obtenue (les barres verticales et horizontales représentent l'incertitude de mesure).

Q1- Représenter la structure de Lewis de l'ion sulfate SO_4^{2-} . Donner sa géométrie et commenter la valeur prévisible des angles entre les liaisons soufre/oxygène.

Q2- Indiquer le matériel utilisé pour ce protocole en justifiant vos choix de verrerie.

Q3- Quelle relation existe-t-il entre la conductivité d'une solution et la concentration des espèces présentes ? Donner son nom, son expression, ainsi que le nom et l'unité de toutes les grandeurs mises en jeu.

Q4- Détailler comment la courbe en annexe peut être utilisée pour déterminer le volume équivalent V_{eq} et l'incertitude-type associée $u(V_{\text{eq}})$. Le document-réponse de l'annexe devra être complété et rendu avec la copie. L'exploitation explicite des données expérimentales devra apparaître.

Q5- Déterminer la concentration en ion sulfate de la solution S_0 et l'incertitude-type associée.

Q6- Déterminer la concentration en masse de dioxyde de soufre dans l'air analysé. Le seuil d'alerte de la population pour la pollution au dioxyde de soufre est de $500 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. L'objectif de qualité de l'air est une moyenne annuelle inférieure à $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Conclure.

Q7- Commenter l'évolution de la conductivité au cours du titrage.

Données :

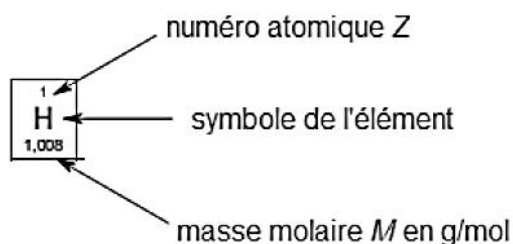
Conductivités ioniques molaires en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\begin{array}{lll} \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \cdot 10^{-3} ; & \lambda(\text{Ba}^{2+}) = 12,7 \cdot 10^{-3} ; & \lambda(\text{HO}^-) = 19,8 \cdot 10^{-3} ; \\ \lambda(\text{Cl}^-) = 7,64 \cdot 10^{-3} & \lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 16,0 \cdot 10^{-3} & \end{array}$$

DONNEES**Classification périodique des éléments**

1 H 1,008	2 He 4,003																
3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,87	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,63	33 As 74,92	34 Se 78,97	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc -	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57-71	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm -	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
89 Ac -	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

**Incertitude-type pour une distribution uniforme**

Pour une distribution uniforme des valeurs de X sur un intervalle de demi-étendue a : $u(X) = \frac{a}{\sqrt{3}}$.

Verrerie usuelle avec incertitude-type associée

	Fiole jaugée	Pipette jaugée	Burette graduée	Éprouvette graduée
$u(V)$ / mL	0,035	0,029	0,029	0,17

Formules de composition des incertitudes

Relation	Incertitude
$X = A + B - C$	$u(X) = \sqrt{(u(A))^2 + (u(B))^2 + (u(C))^2}$
$X = \frac{A \times B}{C}$	$\frac{u(X)}{ X } = \sqrt{\left(\frac{u(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u(B)}{B}\right)^2 + \left(\frac{u(C)}{C}\right)^2}$

Calcul d'un écart normalisé ou z -score

$$z = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{(u(x_1))^2 + (u(x_2))^2}}$$

NOM :

CLASSE

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

PROBLEME 1 : QCM d'échauffement

Pour chaque question, il est possible qu'il y ait :

- une seule bonne réponse
- plusieurs bonnes réponses
- aucune bonne réponse

Bonne réponse : +1 point

Mauvaise réponse : -0,5 point

Parmi les structures de Lewis suivantes, lesquelles représentent l'ion azoture N_3^- ?	☐ $\text{N} \equiv \text{N} - \text{N}^-$ ☐ $\text{N} \equiv \text{N} - \text{N}^-$ ☐ $\text{N} = \text{N} = \text{N}^-$ ☐ $\text{N} = \text{N} = \text{N}^-$
Parmi les structures de Lewis suivantes, lesquelles représentent le protoxyde d'azote N_2O ?	☐ $\text{N} = \text{O} = \text{N}$ ☐ $\text{N} \equiv \text{O}^+ - \text{N}^-$ ☐ $\text{N}^- - \text{N} \equiv \text{O}^+$ ☐ $\text{O}^- - \text{N}^+ \equiv \text{N}$
Quelle(s) molécule(s) est (sont) apolaire(s) ?	☐ NCl_3 ☐ SO_3 ☐ PCl_5
Dans quelle(s) espèce(s) parmi ClO_2^- et NO_2^- les longueurs des deux liaisons sont égales ?	☐ ClO_2^- ☐ NO_2^-

NOM :

CLASSE

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

