

Chimie Générale Avancée
Corrigé du test blanc, novembre 2023

BAREME DU TEST : total 70 points

Question 1-9 : 36 points (VRAI-FAUX)

Question 10 : 10 points

Question 11 : 12 points

Question 12 : 12 pts

Un tableau périodique et une liste de constantes se trouvent à la fin de ce cahier.

Questions de type Vrai ou Faux

Pour chaque question, marquer **sur le cahier de réponse** (sans faire de ratures) la bulle "a VRAI" si l'affirmation est vraie, ou la bulle "b FAUX" si elle fausse.

Question 1

Les atomes de la liste suivante possèdent le même nombre d'électrons avec le nombre quantique $m_\ell = 0$ que d'électrons avec le nombre quantique $\ell = 1$

1a Ne

1b Ar

1c Ca

1d Sr

1a Ne vrai: 6 électrons

1b : Ar faux 10 électrons avec $m_l = 0$; 12 électrons avec $l = 1$

1c: Ca vrai 12 électrons

1d : Sr : vrai 18 électrons

Question 2

Les ions suivants possèdent trois électrons célibataires à l'état fondamental.

2a Mn^{2+}

2b Ni^{3+}

2c Ti^+

2d P^{3-}

2a: faux

2b: vrai

2c vrai

2d : faux

Question 3

Pour les atomes Cl, K et Br on mesure, dans le désordre, des valeurs d'énergie d'ionisation de 4.34, 11.8 et 13.0 eV et des rayons atomiques covalents 99, 115, et 196 pm. Indiquer si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses :

- 3a** l'énergie d'ionisation de K est 4.34 eV
- 3b** l'énergie d'ionisation de Br est 11.8 eV
- 3c** le rayon atomique de K est 115 pm
- 3d** Le rayon atomique de Cl est 99 pm

3a vrai
3b vrai
3c faux
3d vrai

Question 4

Les molécules suivantes ont un moment dipolaire nul.

- 4a** Cl_2O
- 4b** PF_3
- 4c** GaH_3
- 4d** BrF_5

- a)** F
- b)** F
- c)** V
- d)** F

Question 5

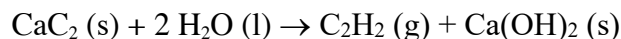
L'atome central des ions de la liste suivante est hybridé sp^3

- 5a** ClO_2^-
- 5b** ClO_3^-
- 5c** CO_3^{2-}
- 5d** PCl_4^+

a,b,d vrai
c ; faux : sp2

Question 6

Soit la réaction complète suivante :

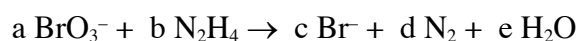


On fait réagir 2 mol $\text{CaC}_2 (\text{s})$ et 3 mol de $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ à 50°C dans un récipient de 15 L. Indiquer si chaque affirmation de la liste suivante est vraie ou fausse

- 6a** à la fin de la réaction, on a produit 2 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - 6b** H_2O est le réactif limitant
 - 6c** à la fin de la réaction, il reste 0.5 mol de $\text{CaC}_2 (\text{s})$
 - 6d** à la fin de la réaction, la pression de C_2H_2 est de 3.7 bar
-
- 6a** faux
 - 6b** vrai
 - 6c** vrai
 - 6d** faux, la pression de C_2H_2 est de 2.7 bar

Question 7

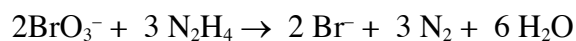
Soit la réaction rédox suivante (non équilibrée)



Après équilibrage de la réaction et en utilisant, pour les coefficients stoechiométriques, les nombres entiers les plus petits possibles, indiquer si les affirmations de la liste suivante sont vraies ou fausses.

Donnée : le degré d'oxydation de l'oxygène vaut -2 dans toutes les molécules

- 7a** $a = 1$ et $e = 6$
- 7b** $b = 1$ et $e = 4$
- 7c** BrO_3^- est l'oxydant
- 7d** Le degré d'oxydation de N dans N_2H_4 vaut +2



- 7a** faux

7b faux

7c vrai

7d faux

Question 8

Soit la réaction suivante à l'équilibre dans un milieu fermé



Donnée : la somme des enthalpies de dissociation de liaison est plus petite dans les réactifs que dans les produits.

Les perturbations suivantes déplacent l'équilibre vers les produits. Indiquer si cette affirmation est vraie ou fausse pour chaque cas de la liste suivante :

8a l'ajout de C (s, graphite)

8b le retrait de CH₄ (g)

8c la diminution du volume

8d la diminution de la température

8a. faux

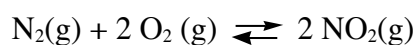
8b vrai

8c vrai

8d vrai (exothermique)

Question 9

Soit la réaction suivante à l'équilibre dans un milieu fermé aux conditions standard et à 25°C



Données

$$\Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) = 33.18 \text{ kJ/mol}$$

Indiquer si l'affirmation est vraie ou fausse pour chaque cas de la liste suivante

9a $\Delta_r H^\circ > 0$

9b $\Delta_r S^\circ > 0$

9c $\Delta_r G^\circ > 0$

9d $K > 1$

9a $\Delta_r H^\circ > 0$ vrai

9b $\Delta_r S^\circ > 0$ faux (voir le nombre de molécules de gaz)

9c $\Delta_r G^\circ > 0$ vrai

9d $K > 1$ faux

Question 10 (10 points)

On ajoute une solution aqueuse de HCl 0.3 mol/L à une solution aqueuse de NH₃ 0.160 mol/L jusqu'à ce que le volume soit doublé à 25°C.

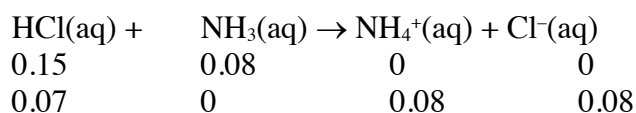
- Identifier toutes les espèces chimiques présentes dans la solution finale à une concentration supérieure à 10⁻² mol L⁻¹ et calculer leur concentration
- Calculer le pH de la solution obtenue

pK_a (NH₄⁺, NH₃) = 9.25, HCl est un acide fort

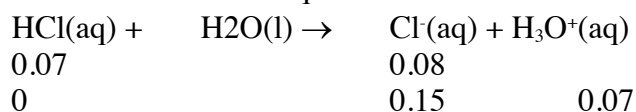
Solution

HCl et NH₃ réagissent selon la réaction suivante

Les concentrations initiales de HCl et NH₃ après la dilution valent : 0.15 et 0.08 mol/L respectivement



HCl est un acide fort qui se dissocie totalement selon l'équation suivante



Il reste ainsi :

- 0.07 mol/L H₃O⁺
- 0.15 mol/L Cl⁻(aq)
- 0.08 mol/L NH₄⁺(aq)

NH₃ et OH⁻ sont en quantité (très nettement) inférieure à 0.01 mol/L

b) le pH correspond à un mélange d'un acide fort et d'un acide faible

On peut négliger ici l'influence de l'acide faible ([H⁺] = 6.4 x 10⁻¹⁰ mol/L)

Le pH correspond ainsi à la concentration de H⁺ provenant de HCl

pH = -log (0.07) = 1.15.

Question 11 (12 points, 4, 4, 4)

Soit une pile galvanique constituée d'une lamelle d'étain Sn, plongée dans une solution aqueuse de Sn^{2+} et d'une lamelle de Pb plongée dans une solution aqueuse de Pb^{2+} . Les deux solutions ont le même volume et sont reliées par un pont salin à 25°C. La concentration de Pb^{2+} passe de 0.6 mol/L aux conditions initiales à 0.2 mol/L lorsque la pile est totalement déchargée. Considérer que pour les valeurs des activités des espèces dissoutes sont égales aux valeurs numériques des concentrations en mol/L.

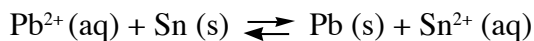
Données : $E^0 (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.138 \text{ V}$, $E^0 (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$

- Identifier l'anode et la cathode de la pile. Indiquer le sens du déplacement des électrons dans le circuit extérieur lorsque la pile débite du courant.
- Calculer la concentration de Sn^{2+} à l'équilibre et aux conditions initiales
- Calculer la force électromotrice de la pile aux conditions initiales.

Solution

a) Comme la concentration de Pb^{2+} diminue lorsque la pile débite du courant, c'est la cathode. Les électrons vont de l'anode vers la cathode

b) L'équation globale s'écrit



Le rapport entre les concentrations (activités) de Sn^{2+} et Pb^{2+} à l'équilibre est égal à la constante d'équilibre de la réaction puisque l'activité des solides est égale à 1

$$\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = K$$

Numériquement :

$$\ln K = -\Delta_r G^0 / RT = 2 \times 96485 \times 0.012 / (8.314 \times 298) = 9.35 \times 10^{-1}$$

$$K = 2.55$$

Comme la concentration de Pb^{2+} à l'équilibre vaut 0.2 mol/L, la concentration correspondante de Sn^{2+} vaut 0.51 mol/L.

La concentration initiale de Sn^{2+} vaut ainsi $0.51 - 0.40 = 0.11 \text{ mol/L}$.

Résolution alternative (méthode 2)

A l'équilibre la différence de potentiel est nulle

$$\Delta E = \Delta E^0 + 0.059/2 \log (0.2/x) = 0$$

On trouve

$$x = 0.51 \text{ mol/L}$$

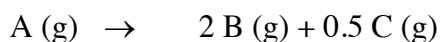
La concentration initiale de Sn^{2+} vaut ainsi $0.51 - 0.40 = 0.11 \text{ mol/L}$.

c) La force électromotrice de la pile aux conditions initiales vaut :

$$\Delta E = \Delta E^0 + 0.059/2 \log [\text{Pb}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}] = 0.012 + 0.059/2 * \log (0.6/0.11) = 33.7 \text{ mV}$$

Question 12 (12 points)

Soit la réaction suivante caractérisée par une cinétique d'ordre 1 et une énergie d'activation de 100 kJ/mol.



Au temps initial, à 50°C, on introduit A dans un réacteur vide dont le volume est constant. Après un temps de réaction de 234 s à 50°C, on constate que la pression totale a doublé.

a) Calculer la constante de vitesse de la réaction à 50°C

b) A quelle température devrait-on effectuer cette réaction pour que 75% de A soient consommés après 100 s.

Solution

a) On écrit la pression totale en fonction de l'avancement de la réaction et de la pression initiale :

$$P_0 - x + 2x + 0.5x = 2P_0$$
$$x = (2/3) P_0$$

la pression de A qui correspond au doublement de la pression totale vaut $P_0/3$

$$\ln(P_0/3P_0) = -kt$$

on obtient ainsi la constante de vitesse à 50°C

$$k = \ln 3/t = 4.69 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

b) 75% de réactifs sont consommés dans un temps qui correspond au double du temps de demi-vie pour une réaction d'ordre 1

le temps de demi-vie correspondant : 50 s

$$k_2 = \ln 2/50 = 1.39 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$A = 0.25 A_0 \text{ after } 100\text{s}$$

$$\ln(0.25) = -k_2 \cdot 100$$

$$k_2 = -\ln(0.25)/100 = 1.39 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

loi d'Arrhénius : E_a et A_f ne dépendent pas de la température

$$\ln(k_2/k_1) = \ln(1.39/4.69) = 10^5/8.314 (1/323 - 1/T_2)$$

$$T_2 = 332.7 \text{ K}$$