

Enoncé l'examen de chimie générale avancée
Partie commune

Novembre 2022

BAREME DE L'EXAMEN: total 70 points

Question 1-10 : 40 points (VRAI-FAUX)

Question 11 : 18 points

Question 12 : 12 points

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 combinaisons des nombres quantiques suivants permettent de caractériser un seul électron dans un atome polyélectronique

1a $n = 5, l = 5, m_l = -2, m_s = +1/2$

1b $n = 4, l = 3, m_l = -2, m_s = +1/2$

1c $n = 4, m_l = -2, m_s = +1/2$

1d $n = 3, m_l = -2, m_s = +1/2$

Question 2

Si on enlève un électron à certaines espèces chimiques, on augmente leur nombre d'électrons célibataires. Indiquer si cette affirmation est vraie ou fausse pour les cas suivants en considérant l'état fondamental.



Question 3

Indiquer si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses :

3a tous les électrons d'un atome peuvent participer à la formation de liaisons chimiques

3b un atome ayant des électrons uniquement dans les orbitales s, p, et d ne peut pas avoir plus de 5 électrons célibataires à l'état fondamental

3c le fluor est un oxydant

3d un élément avec une faible énergie d'ionisation aura tendance à former des anions

Question 4

Les molécules suivantes ont un moment dipolaire nul.

- 4a BH_3
- 4b NH_3
- 4c CCl_4
- 4d CHCl_3

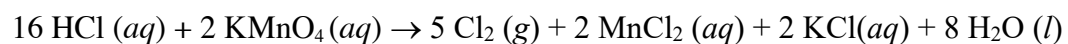
Question 5

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

- 5a ClO_4^-
- 5b ClF_3
- 5c PCl_5
- 5d ICl_5

Question 6

Soit la réaction suivante :

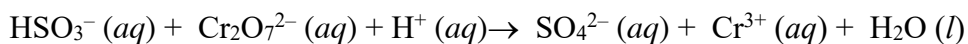


On fait réagir 2.4 mol HCl avec 0.4 mol KMnO_4 dans une solution aqueuse. En considérant que la réaction est complète, indiquer si chaque proposition de la liste suivante est vraie ou fausse:

- 6a à la fin de la réaction, on obtient 0.3 mol MnCl_2
- 6b HCl est le réactif limitant
- 6c à la fin de la réaction, il reste 0.1 mol KMnO_4
- 6d à la fin de la réaction, le volume de Cl_2 obtenu à une pression de 1 bar et une température de 35°C est supérieure à 22.4 L

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 la (les) affirmation(s) correcte(s) dans la liste suivante:

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

7a les coefficients stoechiométriques de HSO_3^- et H_2O valent 4 et 5, respectivement

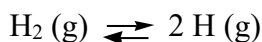
7b les coefficients stoechiométriques de H^+ et H_2O valent 5 et 4, respectivement

7c HSO_3^- est le réducteur

7d H^+ est l'oxydant

Question 8

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



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

8a $\Delta_r H^0 > 0$

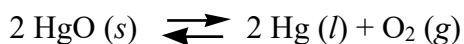
8b $\Delta_r S^0 > 0$

8c $\Delta_r G^0 < 0$ lorsque $T < \Delta_r H^0 / \Delta_r S^0$

8d $\Delta_r G^0 > 0$ à chaque température

Question 9

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



$$\Delta_r H^0 (\text{HgO}) = -90.8 \text{ kJ/mol}$$

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

9a le retrait de $\text{Hg} (\text{l})$

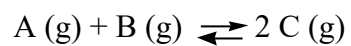
9b le retrait de $\text{O}_2 (\text{g})$

9c l'augmentation du volume

9d l'augmentation de la température

Question 10

Pour la réaction suivante à 298 K



la constante d'équilibre vaut 0.5. Indiquer si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses pour un mélange où l'activité de chaque espèce est égale à 0.5

10a $\Delta_r G^0 > 0$

10b $Q > K$

10c la réaction évolue spontanément des réactifs vers le produit

10d l'activité de C (g) à l'équilibre est plus grande que 0.5

Question 11 (18 points)

Soit une pile, constituée de deux électrodes à hydrogène reliées par un pont salin à 25°C. Pour les deux électrodes, l'hydrogène gazeux barbote à une pression de 1 bar sur une électrode de platine inerte dans une solution aqueuse de 0.1 L. La solution aqueuse du premier compartiment contient 0.01 mol NaCl et celle du deuxième compartiment contient 0.01 mol NaF.

Données : $pK_a(\text{HF}, \text{F}^-) = 3.2$.

Considérer que les valeurs des activités sont égales aux valeurs numériques des concentrations en mol/L.

- Calculer le pH des solutions des deux compartiments
- Identifier l'anode et la cathode et justifier brièvement votre choix. Indiquer le sens du déplacement des électrons dans le circuit extérieur. Calculer la force électromotrice de la pile.
- On ajoute 0.006 mol HCl aux deux compartiments. Calculer la nouvelle force électromotrice de la pile.

Question 12 (12 points)

Soit une solution maintenue à température constante qui contient le réactif A initialement à une concentration $[A]_0$ qui se se décompose selon une cinétique d'ordre 2. Après 30 s de réaction à 25°C, la concentration de A a diminué de moitié ($[A] = [A]_0/2$).

- Calculer le temps nécessaire à la décomposition de 75% de $[A]_0$ à 25°C
- Calculer la température à laquelle on devrait effectuer cette réaction pour que la constante de vitesse soit le double de celle mesurée à 25°C sachant que l'énergie d'activation vaut 60 kJ/mol et que la cinétique suit la loi d'Arrhenius.

1	1.00794	H	2.2	Hydrogen	+1, -1
---	---------	---	-----	----------	--------

3	6.941 4	9.012182	Be	1.57	Beryllium	+2
---	---------	----------	----	------	-----------	----

11	22.98977	12	24.3050	Mg	1.31	Magnesium	+2
----	----------	----	---------	----	------	-----------	----

19	39.0983	20	40.078	21	44.9559	22	47.86723	50.9415	24	51.9961	25	54.93804	26	55.84527	58.6934	29	63.546	30	65.409	31	68.723	32	72.64	33	74.92160	34	78.96	35	79.904	36	83.796
----	---------	----	--------	----	---------	----	----------	---------	----	---------	----	----------	----	----------	---------	----	--------	----	--------	----	--------	----	-------	----	----------	----	-------	----	--------	----	--------

37	85.4678	38	87.62	39	88.9058	40	91.22441	92.90638	42	95.94	43	(98)	44	101.07	45	102.9055	46	106.42	47	107.8682	48	112.411	49	114.818	50	118.710	51	121.760	52	127.60	53	126.904	54	131.293
----	---------	----	-------	----	---------	----	----------	----------	----	-------	----	------	----	--------	----	----------	----	--------	----	----------	----	---------	----	---------	----	---------	----	---------	----	--------	----	---------	----	---------

55	132.905	56	137.327	57	138.9055	58	140.116	59	140.9077	60	144.24	61	(145)	62	150.36	63	151.964	64	157.25	65	158.9253	66	162.500	67	164.9303	68	167.259	69	168.9342	70	173.04	71	174.967
----	---------	----	---------	----	----------	----	---------	----	----------	----	--------	----	-------	----	--------	----	---------	----	--------	----	----------	----	---------	----	----------	----	---------	----	----------	----	--------	----	---------

87	(223)	88	(226)	89	(227)	90	(232)	91	(238)	92	(244)	93	(247)	94	(251)	95	(257)	96	(261)	97	(266)	98	(271)	99	(277)	100	(283)	101	(287)	102	(292)	103	(297)	104	(301)	105	(304)	106	(309)	107	(315)	108	(318)	109	(324)	110	(329)	111	(334)	112	(340)	113	(345)	114	(350)	115	(355)	116	(360)	117	(365)	118	(370)
----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------	-----	-------

Periodic Table of the Elements

Atomic number	1	1.00794	Atomic weight
Symbol	H	2.2	*Electronegativity (Pauling)
Name	Hydrogen	+1, -1	Possible Oxidation States

2	4.002602	He	-	Helium	0																																																										
5	10.8116	12.01077	14.00678	15.9994	18.998	10	20.1797																																																								
13	26.981538	14	28.0855	15	30.973861	16	32.065	17	35.453	18	39.948																																																				
21	44.9559	22	47.86723	23	50.9415	24	51.9961	25	54.93804	26	55.84527	27	58.6934	28	63.546	29	65.409	30	68.723	31	72.64	32	74.92160	33	78.96	34	83.796																																				
37	85.4678	38	87.62	39	88.9058	40	91.22441	41	92.90638	42	95.94	43	(98)	44	101.07	45	102.9055	46	106.42	47	107.8682	48	112.411	49	114.818	50	118.710	51	121.760	52	127.60	53	126.904	54	131.293																												
55	132.905	56	137.327	57	138.9055	58	140.116	59	140.9077	60	144.24	61	(145)	62	150.36	63	151.964	64	157.25	65	158.9253	66	162.500	67	164.9303	68	167.259	69	168.9342	70	173.04	71	174.967																														
87	(223)	88	(226)	89	(227)	90	(232)	91	(238)	92	(244)	93	(247)	94	(251)	95	(257)	96	(261)	97	(266)	98	(271)	99	(277)	100	(283)	101	(287)	102	(292)	103	(297)	104	(301)	105	(304)	106	(309)	107	(315)	108	(318)	109	(324)	110	(329)	111	(334)	112	(340)	113	(345)	114	(350)	115	(355)	116	(360)	117	(365)	118	(370)

Lanthanides

Actinides

Lanthanides

Actinides

CONSTANTES PHYSIQUES

Constante	Symbole	Valeur
Accélération de la pesanteur	g	$9,80655 \text{ m s}^{-2}$
Charge de l'électron	e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ particules mol}^{-1}$
Constante de Faraday	F	$96485,3 \text{ C mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	R	$8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $0,08205 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $0,08314 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Constante de Rydberg	R_∞	$1,09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Masse de l'électron	m_e	$9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ u}$
Masse du neutron	m_n	$1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ $1,008 \text{ u}$
Masse du proton	m_p	$1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ $1,0073 \text{ u}$
Vitesse de la lumière dans le vide	c	$2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Volume molaire normal du gaz parfait	V_m	$22,41 \text{ L mol}^{-1}$
Unité de masse atomique	u	$1,660565 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$