

**Examen final de Chimie
CMS**

24 juin 2021

Nom:.....

Prénom:.....

Numéro sciper :

La durée maximale de l'examen est de 2 h.

– Veuillez vous conformer aux directives suivantes:

- Ecrire votre nom et prénom sur la première feuille du cahier d'examen
- Ne pas désagrafer le cahier d'examen.
- Une pièce d'identité avec photographie, le formulaire A4 et la calculatrice doivent être déposés sur le plan de travail et rester visibles pendant toute la durée de l'épreuve.
- Ecrire lisiblement à la plume ou au stylo.
- Résoudre chaque problème dans l'espace prévu sur la feuille de données. Si nécessaire utiliser des pages supplémentaires, commencer alors chaque problème sur une page nouvelle et numérotter les problèmes comme sur la feuille de données. Ecrire votre nom, prénom sur chaque feuille supplémentaire.
- Pour les problèmes ouverts, les réponses devront donner suffisamment d'indications pour que le correcteur puisse apprécier le raisonnement qui a permis de les obtenir.
- Les résultats numériques doivent être donnés obligatoirement avec leurs unités de mesure.
- Les appareils électroniques (téléphone portable, tablette, ordinateur, lecteur MP3 etc.) sont interdits pendant l'examen.
- Vous ne pourrez quitter la salle d'examen qu'après avoir rendu définitivement votre copie avec la donnée.

BAREME DE L'EXAMEN: total 60 points

Problème 1 (QCM): 24 points

Problème 2 : 6 points

Problème 3 : 6 points

Problème 4 : 12 points

Problème 5 : 12 points

Problème 1 (24 points) : Questions à choix multiples. Cocher la (les) réponse(s) correcte(s). Le nombre de réponses correctes par question est variable.

Barème par question

4 bonnes réponses	3 points
3 bonnes réponses	1.5 points
0, 1, et 2 bonnes réponses	0 point

1. Indiquer la (les) affirmation(s) correcte(s) dans la liste suivante.

Les cations $^{65}\text{Cu}^+$ et $^{66}\text{Zn}^{2+}$ ont le même nombre de :

- a) protons
- b) neutrons
- c) électrons
- d) masse

2. Indiquer, dans la liste suivante, le(s) niveau(x) d'énergie possible(s) pour un état excité de l'atome d'hydrogène. La constante de Rydberg vaut 13.6 eV.

- a) +13.6 eV
- b) -13.6 eV
- c) +3.4 eV
- d) - 3.4 eV

3. Indiquer, dans la liste suivante, le (les) groupe(s) où les deux espèces chimiques ont le même nombre d'électrons célibataires :

- a) H^+ et He
- b) Ni et Ni^{2+}
- c) V et Mn^{2+}
- d) Cl^- et K^+

4. Indiquer la (les) affirmation(s) correcte(s) dans la liste suivante.

- a) le rayon atomique de K est plus grand que celui de Ca
- b) le rayon ionique de K^+ est plus grand que celui de Ca^{2+}
- c) l'énergie de première ionisation de C est plus grande que celle de N
- d) Li a une plus grande électronégativité que Na

5. Indiquer la (les) affirmation(s) correcte(s) dans la liste suivante.

Soit la molécule XeF_2

- a) elle comprend 14 électrons de valence
- b) elle comprend 9 doublets non liants
- c) son dipôle permanent est nul
- d) l'hybridation de l'atome central est sp^3d

6. Indiquer la (les) affirmation(s) correcte(s) dans la liste suivante.

Soit l'ion moléculaire ClF_4^-

- a) il comprend 13 doublets non liants
- b) son code VSEPR est AX_4E_2
- c) tous les atomes sont dans le même plan
- d) l'hybridation de l'atome central est sp^3d

14 doublets non liants et 8 électrons dans les liaisons

7. Indiquer, dans la liste suivante, la (les) molécule(s) ayant un dipôle permanent nul :
(la différence d'électronégativité entre les éléments est non négligeable ainsi toutes les liaisons sont polarisées)

- a) SF_2
- b) SF_6
- c) ICl_3
- d) ICl_5

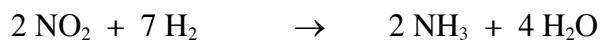
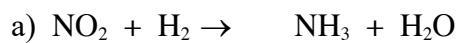
8. Indiquer, dans la liste suivante, la (les) espèce(s) chimique(s) dont l'atome central est hybridé sp^2 :

- a) NO_2^-
- b) NO_3^-
- c) ClO_2^-
- d) ClO_3^-

Problème 2 (6 pts)

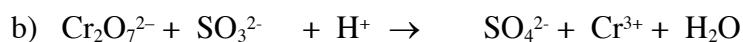
Equilibrer les deux réactions redox suivantes et indiquer pour chaque réaction l'oxydant et le réducteur.

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



Réducteur: H_2

Oxydant: NO_2

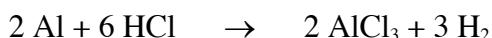


Réducteur: SO_3^{2-}

Oxydant: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Problème 3 (6 points)

Soit la réaction complète suivante



Un échantillon de 1.62 g d'aluminium réagit avec 120 mL d'une solution aqueuse de HCl dont le pH vaut 0 à 25°C:

- Déterminer le réactif limitant
- Calculer le nombre de mol du réactif en excès et du produit H_2 présentes à la fin de la réaction

Solution

a) Au début de la réaction il y a :

$$n = 1.62 \text{ g Al} / \text{Mr (Al)} = 1.62 \text{ g} / 27.0 \text{ g mol}^{-1} = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

La concentration initiale de H^+ vaut $10^{-\text{pH}} = 1 \text{ mol/L}$.

$$\text{Il y a donc } 1 \text{ mol/L} \times 0.12 \text{ L} = 1.2 \times 10^{-1} \text{ mol H}^+$$

a) Le réactif limitant est donc HCl.

$$0.12/6 < 0.06/2$$

b) La stoechiométrie de la réaction nous indique que la consommation de H^+ est 3 x plus importante que celle de Al. Lorsque tout l'acide a réagi,

$$\text{il restera } 6.0 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-2} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol de Al.}$$

Il y aura 6×10^{-2} mol H_2 produites

Problème 4 (12 points)

Soit l'équilibre suivant considéré à 600°C.



La constante d'équilibre vaut 0.01 (0.01 bar avec $P^0 = 1$ bar).
Considérer que CO_2 se comporte comme un gaz parfait.

- On introduit 0.1 mol CO_2 , 0.1 mol CaO et 0.1 mol CaCO_3 dans un réacteur de 100 L.
Calculer le nombre de mol de CO_2 , CaO et CaCO_3 à l'équilibre
- Peut-on obtenir une décomposition complète (hors équilibre) du CaCO_3 dans le mélange présenté au point a en augmentant le volume sans changer la température? Si oui, calculer le plus petit volume nécessaire pour que tout le CaCO_3 soit décomposé à 600°C.

Solution

a) La pression de CO_2 à l'équilibre vaut 0.01 bar

$$n = PV/RT = 0.01 \cdot 100 / (8.314 \times 10^{-2} \times 873) = 1.38 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaO}} = 1.38 \times 10^{-2}$$

$$n_{\text{CaCO}_3} = 0.1 + (0.1 - 1.38 \times 10^{-2}) = 0.186 \text{ mol}$$

b) oui, si la pression de CO_2 est plus petite que la pression d'équilibre, la réaction va consommer tout le CaCO_3 présent sans jamais atteindre l'équilibre. ($Q < K$)

Lors d'une dissociation complète de CaCO_3 dans le mélange présenté on obtiendra 0.2 mol CO_2 . Il faut que le volume soit tel que la pression de 0.2 mol CO_2 soit plus petite que 0.01 bar.

$$V = nRT / P = 0.2 \times 8.314 \times 10^{-2} \times 873 / 0.01 = 1452 \text{ L}$$

Le volume devrait ainsi être supérieur à 1452 L

Problème 5 (12 points)

On introduit 0.2 mol NaF dans 0.5 L d'eau à 25°C (sans variation de volume)

a) Calculer le pH de la solution

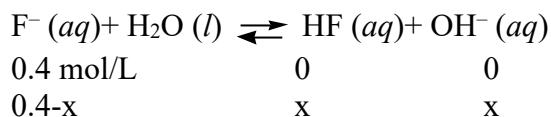
b) Calculer le nombre de mol de HCl à ajouter à la solution préparée sous *a* (sans variation de volume) pour atteindre un pH de 4.2 à 25°C.

$$pK_a(\text{HF}, \text{F}^-) = 3.20$$

Solution

a) NaF se dissout complètement en Na^+ et F^-

F^- est une base faible dans l'eau



$$pK_b = 14 - 3.2 = 10.8$$

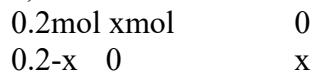
$$K_b = x^2/(0.4-x) = 10^{-10.8} = 1.58 \times 10^{-11}$$

$$x = 2.52 \times 10^{-6}$$

$$p\text{OH} = 5.60$$

$$p\text{H} = 8.40$$

b) $\text{F}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HF}$



Solution tampon

$$\text{pH} = pK_a + \log ((0.2-x)/x)$$

$$4.20 = 3.20 + \log ((0.2-x)/x)$$

$$10 = (0.2-x)/x$$

$$11x = 0.2$$

$$x = 0.018 \text{ mol}$$