

**EPFL****1**

Enseignant: Terrettaz

Chimie - MaN

29 juin 2023

Durée : 150 minutes

SCIPER: **999999**

Attendez le début de l'épreuve avant de tourner la page. Ce document est imprimé recto-verso, il contient 12 questions sur 12 pages, les dernières pouvant être vides. Ne pas dégrafer.

- Posez votre **carte d'étudiant.e** sur la table.
- Document autorisé: aide mémoire manuscrit 1 page A4 (recto/verso)
- **Aucun** autre document n'est autorisé.
- L'utilisation de tout **outil électronique** à l'exception d'une calculatrice non programmable est **interdite** pendant l'épreuve.
- Pour les questions à **choix multiple**, on comptera:
 - + 3 points si toutes les 4 réponses sont correctes,
 - + 1.5 points si 3 réponses sont correctes,
 - + 0 point dans les autres cas.
- Utilisez un **stylo à encre noire ou bleu foncé** et effacez proprement avec du **correcteur blanc** si nécessaire.
- Répondez dans l'espace prévu (**aucune** feuille supplémentaire ne sera fournie).
- Les brouillons ne sont pas à rendre: ils ne seront pas corrigés.

Respectez les consignes suivantes Observe this guidelines Beachten Sie bitte die unten stehenden Richtlinien		
choisir une réponse select an answer Antwort auswählen	ne PAS choisir une réponse NOT select an answer NICHT Antwort auswählen	Corriger une réponse Correct an answer Antwort korrigieren
<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
ce qu'il ne faut PAS faire what should NOT be done was man NICHT tun sollte		
<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		



Première partie, questions à choix multiple

Pour chaque question, marquer les cases correspondantes aux réponses correctes sans faire de ratures.
On propose une liste d'affirmations. Indiquer lesquelles sont vraies ou fausses.

Question 1 (3 points)

Les espèces chimiques suivantes ont deux électrons célibataires à l'état fondamental.

Données: Le numéro atomique de Ni est 28 et celui de Sn est 50.

- | | | |
|------------------|--|--|
| Ni | <input checked="" type="checkbox"/> VRAI | <input type="checkbox"/> FAUX |
| Ni^{2+} | <input checked="" type="checkbox"/> VRAI | <input type="checkbox"/> FAUX |
| Sn | <input checked="" type="checkbox"/> VRAI | <input type="checkbox"/> FAUX |
| Sn^{2+} | <input type="checkbox"/> VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> FAUX |

Question 2 (3 points)

L'atome d'arsenic (As, numéro atomique 33) contient:

- | | | |
|------------------------------|--|--|
| 5 électrons avec $n = 4$ | <input checked="" type="checkbox"/> VRAI | <input type="checkbox"/> FAUX |
| 15 électrons avec $l = 1$ | <input checked="" type="checkbox"/> VRAI | <input type="checkbox"/> FAUX |
| 8 électrons avec $m_l = 0$ | <input type="checkbox"/> VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> FAUX |
| 15 électrons avec $m_l = -1$ | <input type="checkbox"/> VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> FAUX |

Question 3 (3 points)

Des atomes d'hydrogène, à l'état fondamental, sont excités avec des photons dont l'énergie vaut $(8/9) \cdot 13.6 \text{ eV}$.

Donnée: l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène à l'état fondamental est égale à 13.6 eV .

- | | | |
|--|--|--|
| Leurs électrons peuvent se trouver dans une orbitale 2s | <input type="checkbox"/> VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> FAUX |
| Leurs électrons peuvent se trouver dans une orbitale 3p | <input checked="" type="checkbox"/> VRAI | <input type="checkbox"/> FAUX |
| Ils peuvent émettre spontanément des photons d'énergie $(1/9) \cdot 13.6 \text{ eV}$ | <input type="checkbox"/> VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> FAUX |
| On peut les ioniser avec des photons d'énergie égale à 15 eV | <input checked="" type="checkbox"/> VRAI | <input type="checkbox"/> FAUX |

Question 4 (3 points)

La molécule donnée n'a pas de dipôle permanent (son moment dipolaire est nul) bien que toutes ses liaisons soient polarisées.

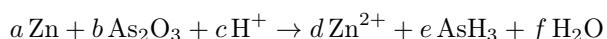
- | | | |
|----------------|--|--|
| CS_2 | <input checked="" type="checkbox"/> VRAI | <input type="checkbox"/> FAUX |
| NI_3 | <input type="checkbox"/> VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> FAUX |
| BrF_5 | <input type="checkbox"/> VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> FAUX |
| PI_5 | <input checked="" type="checkbox"/> VRAI | <input type="checkbox"/> FAUX |

**Question 5** (3 points)Le cation NO_2^+ contient :

Données: Les valeurs d'électronégativité de N et O sont respectivement 3.04 et 3.34.

16 électrons de valence VRAI FAUXUne liaison ionique VRAI FAUXDeux liaisons covalentes σ VRAI FAUXDeux liaisons covalentes π VRAI FAUX**Question 6** (3 points)L'atome central des espèces chimiques suivantes est hybridé sp^3 H_2S VRAI FAUX H_3O^+ VRAI FAUX ClO_3^- VRAI FAUX SO_4^{2-} VRAI FAUX**Question 7** (3 points)

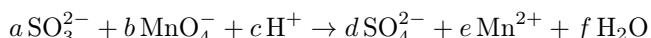
On considère la réaction rédox suivante équilibrée avec les coefficients stoechiométriques entiers les plus petits possible:



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

La somme des coefficients ($a + b + c + d + e + f$) est égale à 30 VRAI FAUX $a = 3$ VRAI FAUXLe degré d'oxydation de As dans As_2O_3 vaut +6 VRAI FAUXZn est le réducteur VRAI FAUX**Question 8** (3 points)

On considère la réaction rédox suivante équilibrée avec les coefficients stoechiométriques entiers les plus petits possible:



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

La somme des coefficients ($a + b + c + d + e + f$) est égale à 25 VRAI FAUX $b = c$ VRAI FAUXLe degré d'oxydation de S dans SO_3^{2-} vaut +4 VRAI FAUX MnO_4^- est l'oxydant VRAI FAUX



Deuxième partie, questions de type ouvert

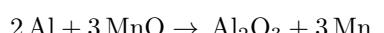
Répondre dans l'espace dédié. Votre réponse doit être soigneusement justifiée, toutes les étapes de votre raisonnement doivent figurer dans votre réponse. Laisser libres les cases à cocher : elles sont réservées au correcteur.

Question 8: *Cette question est notée sur 6 points.*

Question 9

- 0 1 2 3 4 5 6

Soit la réaction complète (totale) suivante dans des conditions où la réaction ne s'effectue que de gauche à droite.



On introduit 60 g Al et 200 g MnO dans un réacteur initialement vide et on poursuit la réaction jusqu'à l'épuisement d'un réactif.

- (a) Indiquer le réactif limitant.
- (b) Indiquer la quantité en mol de chacune des espèces chimiques obtenues à la fin de la réaction.

Solution

(a) $60 \text{ g} / 27 \text{ g/mol} = 2.22 \text{ mol Al}$

$$200 / 70.9 = 2.82 \text{ mol MnO}$$

$$2.82 / 3 = 0.94 < 2.22 / 2 = 1.11$$

MnO est ainsi le réactif limitant.

(b) 2.82 mol MnO sont consommées et produisent $2.82 / 3$ mol Al_2O_3 , et 2.82 mol Mn.

$$2 \cdot 2.82 / 3 = 1.88 \text{ mol Al sont consommées, il en reste ainsi } 2.22 - 1.88 = 0.34 \text{ mol Al}$$

Réponse: il restera 0 mol MnO , 0.94 mol Al_2O_3 , 2.82 mol Mn et 0.34 mol Al.



Question 9: Cette question est notée sur 12 points.

Question 10

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

Soit l'équilibre suivant dans un réacteur de volume constant:



- (a) Calculer la variation d'énergie de Gibbs standard $\Delta_r G^0$ de la réaction à 25 °C.
- (b) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 25 °C.
- (c) On effectue cette réaction en mettant 5 g $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ dans un réacteur de 10 L, initialement vide, maintenu à la température de 275 °C. A cette température, la constante d'équilibre de la réaction vaut $1.22 \cdot 10^{-2}$. (La pression de référence P^0 est égale à 1 bar). Calculer la masse en gramme de NH_4Cl et les pressions en bar de NH_3 et HCl obtenues à l'équilibre.

Données:

La constante des gaz parfaits vaut $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ou $8.314 \cdot 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Les données thermodynamiques à 25 °C et 1 bar sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

	$\text{NH}_4\text{Cl}(s)$	$\text{NH}_3(g)$	$\text{HCl}(g)$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ mol}^{-1})$	-314.4	-46.1	-92.3
$S^0 (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	94.6	192.5	186.9

Solution

- (a) Calculer $\Delta_r G^0$ à 25 °C.

$$\Delta_r H^0 = -46.1 - 92.3 + 314.4 = 176 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 192.5 + 186.9 - 94.6 = 284.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = 91129.6 \text{ J mol}^{-1}$$

- (b) $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$

$$K = 1.06 \cdot 10^{-16} \text{ à 25 °C.}$$

- (c) A l'équilibre à $T = 275 \text{ °C} = 548 \text{ K}$

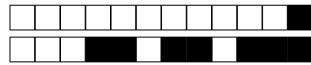
$$K = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}} / P_0^2 = 1.22 \cdot 10^{-2}$$

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = 0.11 \text{ bar}$$

Soit n le nombre de mol de HCl et de NH_3

$$n = PV/RT = 0.11 \cdot 10/(8.314 \cdot 10^{-2} \cdot 548) = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

n est aussi le nombre de mol de NH_4Cl consommées. En considérant la masse molaire de NH_4Cl égale à 53.49 g/mol, cela correspond à 1.3 g de NH_4Cl consommés. Comme il y avait 5 g de NH_4Cl au départ, Il en reste ainsi 3.7 g



Question 10: Cette question est notée sur 12 points.

Question 11

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

Soit une réaction où un réactif A se transforme en un produit P au sein d'une solution dont le volume reste constant. La cinétique est d'ordre 2 et suit la loi d'Arrhenius.



A une température de 25 °C, on introduit une solution contenant une concentration de [A] égale à 0.2 mol/L et ne contenant pas de produit P dans un réacteur. Après 50 secondes, la concentration de [A] vaut 0.04 mol/L.

- (a) Calculer la constante de vitesse de la réaction à 25 °C.
- (b) Calculer la concentration de P après 200 s de réaction à 25 °C.
- (c) Si on effectue cette réaction à une température de 40 °C, on constate que la constante de vitesse est deux fois plus grande que celle mesurée à 25 °C. Calculer l'énergie d'activation de cette réaction.

Donnée : La constante des gaz parfaits vaut $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ou $8.314 \cdot 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Solution

(a) $1/[A] = kt + 1/[A]_0$ avec $[A] = 0.04 \text{ mol/L}$, $[A]_0 = 0.2 \text{ mol/L}$, $t = 50 \text{ s}$
Réponse : $k = 0.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(b) $1/[A] = kt + 1/[A]_0$ avec $[A]_0 = 0.2 \text{ mol/L}$, $t = 200 \text{ s}$, $k = 0.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 $[A] = 0.0118 \text{ mol/L}$
[P] est égal à la quantité de A consommée : $[P] = 0.2 - 0.0118 = 0.188 \text{ mol/L}$

(c) loi d'Arrhenius
 $\ln(k_2/k_1) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ où $T_1 = 298 \text{ K}$, $T_2 = 313 \text{ K}$, $k_2/k_1 = 2$, $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Réponse : $E_a = 35834.8 \text{ J mol}^{-1}$



Question 11: Cette question est notée sur 10 points.

Question 12

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Soit une pile galvanique formée de deux électrodes reliées par un pont salin à 25 °C. La première électrode est constituée d'une lamelle d'étain, Sn, plongée dans une solution aqueuse de SnCl_2 . La deuxième électrode est une lamelle de magnésium, Mg, plongée dans une solution aqueuse de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Données :

$$E^0(\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Mg}^{2+}, \text{Mg}) = -2.372 \text{ V}$$

Les activités sont égales aux concentrations exprimées en mol/L puis divisées par 1 mol/L.

La constante des gaz parfaits vaut $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

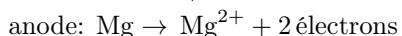
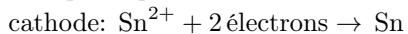
La constante de Faraday vaut 96485 C mol^{-1} .

- (a) En considérant cette pile aux conditions standard, identifier l'anode et la cathode. Ecrire les demi-réactions à l'anode et à la cathode lorsque la pile débite du courant. Calculer la force électromotrice de la pile aux conditions standard à 25 °C.
- (b) Calculer la force électromotrice de la pile à 25 °C lorsque les activités de Sn^{2+} et de Mg^{2+} valent respectivement 0.01 et 2.

Solution

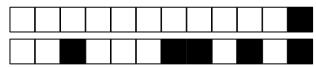
- (a) Aux conditions standard, la cathode est l'électrode $\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}$ car son potentiel standard de réduction E^0 est plus élevé que celui de l'électrode $\text{Mg}^{2+}, \text{Mg}$. L'électrode $\text{Mg}^{2+}, \text{Mg}$ est donc l'anode.

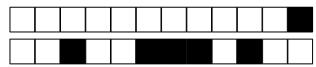
Lorsque la pile débite du courant aux conditions standard, les demi-réactions suivantes ont lieu:

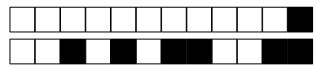


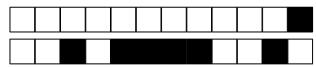
$$\Delta E^0 = -0.136 + 2.372 = 2.236 \text{ V}$$

- (b) loi de Nernst $\Delta E = \Delta E^0 + (0.059/2)\log(\text{Sn}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$
 $\Delta E = 2.236 + (0.059/2)\log(0.01/2) = 2.168 \text{ V}$

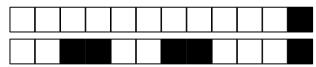








+1/11/50+



+1/12/49+