



**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<br>Antwort auswählen  | ne PAS choisir une réponse   NOT select an answer<br>NICHT Antwort auswählen        | Corriger une réponse   Correct an answer<br>Antwort korrigieren   |
|     |  |   |
| ce qu'il ne faut <b>PAS</b> faire   what should <b>NOT</b> be done   was man <b>NICHT</b> tun sollte   |   |   |
|       |   |   |



## 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 <sup>2+</sup> | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/>            | FAUX |
| Sn               | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/>            | FAUX |
| Sn <sup>2+</sup> | <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  $13.6 \text{ eV}$ .

- |  |                                     |      |                                     |      |
|--|-------------------------------------|------|-------------------------------------|------|
| 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 $15 \text{ eV}$               | <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 <sub>2</sub>  | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/>            | FAUX |
| NI <sub>3</sub>  | <input type="checkbox"/>            | VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> | FAUX |
| BrF <sub>5</sub> | <input type="checkbox"/>            | VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> | FAUX |
| PI <sub>5</sub>  | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/>            | FAUX |

**Question 5** (3 points)

Le cation  $\text{NO}_2^+$  contient :

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

- |                                   |                                     |      |                                     |      |
|-----------------------------------|-------------------------------------|------|-------------------------------------|------|
| 16 électrons de valence           | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/>            | FAUX |
| Une liaison ionique               | <input type="checkbox"/>            | VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> | FAUX |
| Deux liaisons covalentes $\sigma$ | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/>            | FAUX |
| Deux liaisons covalentes $\pi$    | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/>            | FAUX |

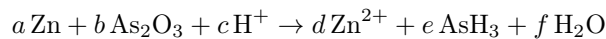
**Question 6** (3 points)

L'atome central des espèces chimiques suivantes est hybridé  $sp^3$

- |                        |                                     |      |                          |      |
|------------------------|-------------------------------------|------|--------------------------|------|
| $\text{H}_2\text{S}$   | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/> | FAUX |
| $\text{H}_3\text{O}^+$ | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/> | FAUX |
| $\text{ClO}_3^-$       | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/> | FAUX |
| $\text{SO}_4^{2-}$     | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/> | FAUX |

**Question 7** (3 points)

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

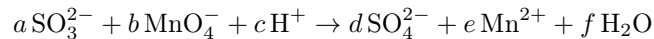


Donnée : le degré d'oxydation de l'oxygène vaut -2 dans toutes les molécules

- |  |                                     |      |                                     |      |
|--|-------------------------------------|------|-------------------------------------|------|
| La somme des coefficients ( $a + b + c + d + e + f$ ) est égale à 30 | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/>            | FAUX |
| $a = 3$  | <input type="checkbox"/>            | VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> | FAUX |
| Le degré d'oxydation de As dans $\text{As}_2\text{O}_3$ vaut +6      | <input type="checkbox"/>            | VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> | FAUX |
| Zn est le réducteur  | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/>            | 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 | <input type="checkbox"/>            | VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> | FAUX |
| $b = c$  | <input type="checkbox"/>            | VRAI | <input checked="" type="checkbox"/> | FAUX |
| Le degré d'oxydation de S dans $\text{SO}_3^{2-}$ vaut +4            | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/>            | FAUX |
| $\text{MnO}_4^-$ est l'oxydant                                       | <input checked="" type="checkbox"/> | VRAI | <input type="checkbox"/>            | FAUX |



## Deuxième partie, questions de type ouvert

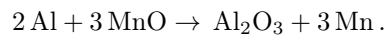
Répondre dans l'espace dédié. Votre réponse doit être soigneusement justifiée, toutes les étapes de votre raisonnement doivent figurer dans votre réponse. Laisser libres les cases à cocher : elles sont réservées au correcteur.

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

### Question 9

|                                     |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |
|-------------------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> | 0 | <input type="checkbox"/> | 1 | <input type="checkbox"/> | 2 | <input type="checkbox"/> | 3 | <input type="checkbox"/> | 4 | <input type="checkbox"/> | 5 | <input type="checkbox"/> | 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  $2.82 / 3 \text{ mol Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2.82 mol Mn et 0.34 mol Al.



**Question 9:** Cette question est notée sur 12 points.

**Question 10**

|                                     |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |    |                          |    |                          |    |
|-------------------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|----|--------------------------|----|--------------------------|----|
| <input checked="" type="checkbox"/> | 0 | <input type="checkbox"/> | 1 | <input type="checkbox"/> | 2 | <input type="checkbox"/> | 3 | <input type="checkbox"/> | 4 | <input type="checkbox"/> | 5 | <input type="checkbox"/> | 6 | <input type="checkbox"/> | 7 | <input type="checkbox"/> | 8 | <input type="checkbox"/> | 9 | <input type="checkbox"/> | 10 | <input type="checkbox"/> | 11 | <input type="checkbox"/> | 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et les pressions en bar de  $\text{NH}_3$  et  $\text{HCl}$  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:

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

**Solution**

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

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= -46.1 - 92.3 + 314.4 = 176 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_r S^0 &= 192.5 + 186.9 - 94.6 = 284.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = 91129.6 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

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

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

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

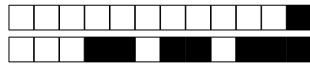
$$K = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}} / P_0^2 = 1.22 \cdot 10^{-2}$$

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

Soit  $n$  le nombre de mol de  $\text{HCl}$  et de  $\text{NH}_3$

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

$n$  est aussi le nombre de mol de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  consommées. En considérant la masse molaire de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  égale à 53.49 g/mol, cela correspond à 1.3 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  consommés. Comme il y avait 5 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  au départ, Il en reste ainsi 3.7 g



**Question 10:** Cette question est notée sur 12 points.

**Question 11**

|                                     |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |   |                          |    |                          |    |                          |    |
|-------------------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|----|--------------------------|----|--------------------------|----|
| <input checked="" type="checkbox"/> | 0 | <input type="checkbox"/> | 1 | <input type="checkbox"/> | 2 | <input type="checkbox"/> | 3 | <input type="checkbox"/> | 4 | <input type="checkbox"/> | 5 | <input type="checkbox"/> | 6 | <input type="checkbox"/> | 7 | <input type="checkbox"/> | 8 | <input type="checkbox"/> | 9 | <input type="checkbox"/> | 10 | <input type="checkbox"/> | 11 | <input type="checkbox"/> | 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 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> ou 8.314·10<sup>-2</sup> L bar K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

**Solution**

- (a)  $1/[A] = kt + 1/[A]_0$  avec  $[A] = 0.04$  mol/L,  $[A]_0 = 0.2$  mol/L,  $t = 50$ s  
Réponse :  $k = 0.4$  Lmol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>
- (b)  $1/[A] = kt + 1/[A]_0$  avec  $[A]_0 = 0.2$  mol/L,  $t = 200$  s,  $k = 0.4$  Lmol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>  
 $[A] = 0.0118$  mol/L  
 $[P]$  est égal à la quantité de A consommée :  $[P] = 0.2 - 0.0118 = 0.188$  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  $T_1 = 298$  K,  $T_2 = 313$  K,  $k_2/k_1 = 2$ ,  $R = 8.314$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>  
Réponse :  $E_a = 35834.8$  J mol<sup>-1</sup>



**Question 11:** Cette question est notée sur 10 points.

**Question 12**

|                                     |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |
|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 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  $\text{SnCl}_2$ . 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  $96485 \text{ C mol}^{-1}$ .

- (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  $\text{Sn}^{2+}$  et de  $\text{Mg}^{2+}$  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:

cathode:  $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{ électrons} \rightarrow \text{Sn}$

anode:  $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{ électrons}$

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

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









