

La durée maximale de l'examen est de 2h30 .

- **Veuillez vous conformer aux directives suivantes:**
 - Ecrire votre nom ,prénom et numéro SCIPER 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. La calculatrice ne doit pas contenir de fichiers alphanumériques enregistrés ni posséder de fonctions graphiques ou de possibilités de communication.
 - 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 numéroter les problèmes comme sur la feuille de données. Ecrire votre nom, prénom et section 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.

BAREME DE L'EXAMEN: total 66 points

Problème 1 : QCM 18 points

Problème 2 : 6 points

Problème 3 : 6 points

Problème 4 : 12 points

Problème 5 : 12 points

Problème 6 : 12 points

**Problème 1 (18 pts) : 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.

Dans l'atome de technétium (Tc, numéro atomique 43) à l'état fondamental, on trouve :

- a) 10 électrons avec $m_\ell = 0$
- b) 9 électrons avec $m_\ell = 1$
- c) 4 électrons avec $m_\ell = -2$
- d) 0 électrons avec $m_\ell = -3$

2. Indiquer, dans la liste suivante, le (les) cation(s) qui a (ont) un seul électron célibataire à l'état fondamental :

- a) Sc^{2+}
- b) Ti^+
- c) Ti^{3+}
- d) V^{2+}

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

- a) le caractère métallique de Li est plus grand que celui de Na
- b) l'énergie de première ionisation de O est plus élevée que celle de S
- c) le rayon atomique de Al est plus grand que celui de S
- d) le rayon ionique de Al^{3+} est plus grand que le rayon ionique de S^{2-}

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

Soit la molécule ClF_4^-

- a) il contient 36 électrons de valence
- b) le code VSEPR de l'atome central est AX_4E_1
- c) sa forme géométrique est un carré (plan)
- d) le degré d'hybridation de l'atome central est sp^3d^1

5. Indiquer, dans la liste suivante, la (les) molécule(s) ayant un dipôle permanent nul. (Considérer que la différence d'électronégativité entre les éléments (C, H, Cl) est non négligeable et qu'ainsi toutes les liaisons sont polarisées.)

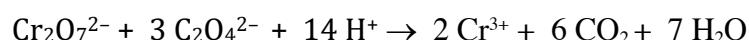
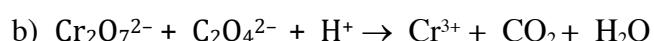
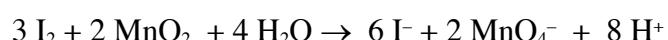
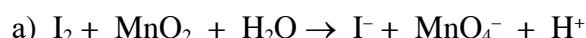
- | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| a) CCl_4 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| b) CHCl_3 | <input type="checkbox"/> |
| c) CH_2Cl_2 | <input type="checkbox"/> |
| d) CH_4 | <input checked="" type="checkbox"/> |

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

- | | |
|--------------------|-------------------------------------|
| a) NO_3^- | <input checked="" type="checkbox"/> |
| b) O_3 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| c) I_3^- | <input type="checkbox"/> |
| d) N_3^- | <input type="checkbox"/> |

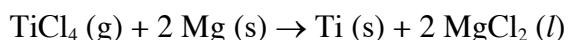
Problème 2 : Equilibrer les réactions redox suivantes (6 pts)

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



Problème 3 (6 points a: 3pts, b: 3 pts)

Soit la réaction suivante :



Dans un récipient initialement vide de 10 L maintenu à 950°C, on introduit 0.15 mol de TiCl_4 et 0.2 mol de Mg. Considérer que la réaction est complète c'est-à-dire qu'elle ne se déroule que dans le sens indiqué par la flèche.

- Calculer le nombre de mol de Mg, Ti et MgCl_2 obtenues à la fin de la réaction.
- Calculer la pression de TiCl_4 dans le récipient à la fin de la réaction. Considérer que TiCl_4 se comporte comme un gaz parfait.

Solution

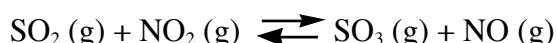
a) à la fin de la réaction, il reste : 0 mol Mg, 0.1 mol Ti et 0.2 mol MgCl_2

b) il reste: 0.05 mol TiCl_4 ,

$$P = nRT/V = 0.05 \times 8.314 \times 10^{-2} (950+273)/10 = 0.508 \text{ bar}$$

Problème 4 (12 pts)

Soit l'équilibre suivant dans un réacteur de volume constant



- Calculer l'énergie de Gibbs Δ_rG^0 aux conditions standard à 298 K
- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K
- Calculer le nombre de mol de NO_2 à ajouter à 3 mol de SO_2 pour obtenir 1.5 mol SO_3 à l'équilibre lorsque la réaction est effectuée à la température où la constante d'équilibre vaut 10. Considérer que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

Données thermodynamiques à 25°C et 1 bar

	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$
$\Delta_fH^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	-296.8	33.2	-395.7	90.3
$S^\circ(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	248.2	240.1	256.8	210.8

Solution

a) Calculer Δ_rG^0

$$\Delta_rH^0 = -395.7 + 90.3 - 33.2 + 296.8 = -41.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_rS^0 = 256.8 + 210.8 - 248.2 - 240.1 = -20.7 \text{ J/K mol}$$

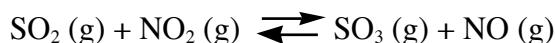
$$\Delta_rG^0 = -35631 \text{ J/mol}$$

b) $\Delta_rG^0 = -RT \ln K$

$$\ln K = 35631 / (8.314 \times 298)$$

$$K = 1.76 \times 10^6$$

c) Calculer le nombre de mol de NO_2 à ajouter à 3 mol de SO_2 pour obtenir 1.5 mol SO_3 à l'équilibre lorsque la réaction est effectuée à la température où la constante d'équilibre vaut 10.



$$3-x \quad A-x \quad x \quad x$$

$x = 1.5$ déduit directement de l'énoncé

$$K=10$$

On remarque que la constante d'équilibre peut s'écrire simplement avec le rapport des mol au lieu des activités (pressions) dans cette équation. Le facteur de conversion RT/V se simplifie car les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits sont égaux

$$K = \frac{1.5^2}{(3-1.5) \times (A-1.5)} = 10$$

$$\frac{1.5}{A-1.5} = 10$$

$$10A - 15 = 1.5$$

$$A = 1.65$$

Problème 5 (12 points a : 4pts, b : 2 pts, c 6pts)

Soit une réaction où un réactif A se transforme en un produit P selon une cinétique d'ordre 1 et dont l'énergie d'activation vaut 50 kJ/mol. A une température de 50°C, la concentration A passe de 0.7 à 0.1 mol/L en 120 secondes.

- a) Calculer la constante de vitesse de cette réaction à 50°C.
- b) Calculer la vitesse de la réaction au temps $t = 120$ secondes, à 50°C.
- c) Calculer la température à laquelle on doit effectuer cette réaction pour que 40% de A soient consommés en 90 secondes.

Solution

a)

$$k = \ln(0.7/0.1)/t = 1.62 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} (9.72 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1})$$

b) la vitesse : $-dA/dt = k [A] = 1.62 \times 10^{-2} \times 0.1 = 1.62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

c) 40% de A sont consommés, 60 % qui restent

ceci est vrai lorsque k vaut :

$$k = \ln 0.6/90 = 5.68 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln(k_2/k_1) = \ln 0.35 = Ea/R (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$T_1 = 323 \text{ K}, Ea = 50000 \text{ J/mol} R : 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_2 = 305.8 \text{ K} (306 \text{ K} = 33^\circ\text{C})$$

Problème 6 (12 pts)

Soit une cellule galvanique formée de deux électrodes reliées par un pont salin à 25°C. La première électrode est constituée d'une lamelle de cadmium métallique plongée dans une solution aqueuse de CdCl_2 . La deuxième électrode est une lamelle de fer métallique plongée dans une solution aqueuse de FeCl_2

a) Identifier l'anode et la cathode de cette cellule galvanique aux conditions standard. Ecrire les demi-réactions à l'anode et à la cathode. Calculer la force électromotrice aux conditions standard

b) Indiquer le quotient de l'activité de Cd^{2+} par l'activité de Fe^{2+} à l'équilibre. Calculer la force électromotrice à l'équilibre.

Données : $E^0 (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$; $E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.447 \text{ V}$

Solution

a) aux conditions std :

la cathode : Cd^{2+}/Cd ; l'anode Fe^{2+}/Fe : 2pts



$$\Delta E^0 = 0.044 \text{ V} \quad 2\text{pts}$$

b) à l'équilibre

$$\text{Comme } \Delta_r G^0 = -zF \Delta E^0 = -2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 0.044 \text{ V} = -8491 \text{ J/mol}$$

$$\ln K = -\Delta_r G^0 / RT = 8491 / (8.314 \times 298) = 3.43$$

$$K = a_{\text{Fe}^{2+}} / a_{\text{Cd}^{2+}} = 30.8$$

$$\text{Le rapport demandé } a_{\text{Cd}^{2+}} / a_{\text{Fe}^{2+}} = 1/K = 3.25 \times 10^{-2} \quad 4\text{pts}$$

$$\Delta E = 0 \quad 2\text{pts}$$

Remarque : on peut aussi obtenir l'équation en utilisant Nernst et en considérant que ΔE est nul à l'équilibre

$$\Delta E = 0 = \Delta E^0 - RT/zF \ln(a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{Cd}^{2+}})$$

$$\ln(a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{Cd}^{2+}}) = \Delta E^0 zF/RT = 0.044 \times 2 \times 96485 / (8.31 \times 298) = 3.43$$