



Enseignant: Terrettaz

Chimie - MAN

27 juin 2024

Durée : 150 minutes

SCIPER: **000000**

Attendez le début de l'épreuve avant de tourner la page. Ce document est imprimé recto-verso, il contient 11 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 feuille 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:
 - + 4 points si toutes les 4 réponses sont correctes,
 - + 2 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 sont à rendre mais 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"/>
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 (4 points)

Les propriétés atomiques (ioniques) des éléments sont respectées dans la liste suivante :

L'électronégativité de C est plus grande que celle de N

VRAI FAUX

L'énergie de première ionisation de Mg est plus élevée que celle de Ca

VRAI FAUX

Le rayon atomique de Ca est plus grand que celui de K

VRAI FAUX

Le rayon ionique de Ca^{2+} est plus grand que celui de K^+

VRAI FAUX

Question 2 (4 points)

L'atome central (Xe) des molécules suivantes est hybridé sp^3d^2

XeF_2 VRAI FAUX

XeO_3 VRAI FAUX

XeOF_4 VRAI FAUX

XeF_4 VRAI FAUX

Question 3 (4 points)

A l'état fondamental, l'atome de cadmium (Cd, numéro atomique 48) contient:

12 électrons avec $n = 5$ VRAI FAUX

18 électrons avec $l = 1$ VRAI FAUX

8 électrons avec $m_l = -1$ VRAI FAUX

24 électrons avec le nombre de spin $m_s = 1$ VRAI FAUX

Question 4 (4 points)

La molécule donnée n'a pas de dipôle permanent (son moment dipolaire est nul). Considérer que toutes les liaisons sont polarisées.

OF_2 VRAI FAUX

SF_4 VRAI FAUX

ICl_3 VRAI FAUX

PCl_3 VRAI FAUX

Question 5 (4 points)

Le nombre d'électrons célibataires reste le même si on enlève deux électrons aux espèces chimiques de la liste suivante. Pour chaque espèce chimique, on considère uniquement l'état fondamental (et pas les états excités).

Ca VRAI FAUX

Ti VRAI FAUX

Ti^{2+} VRAI FAUX

Sn^{2+} VRAI FAUX

**Question 6 (4 points)**

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



Donnée : le degré d'oxydation de l'arsenic dans As_2S_5 vaut +5. Les degrés d'oxydation de l'oxygène et de l'hydrogène valent respectivement -2 et + +1 dans toutes les molécules considérées.

La somme des coefficients $(a + b + c + d + e + f)$ est égale à 52 VRAI FAUX

La somme des coefficients $(a + b + c + d + e + f)$ est égale à 100 VRAI FAUX

$a + b = c + d + e + f$ VRAI FAUX

As_2S_5 est le réducteur VRAI FAUX

Question 7 (4 points)

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



Donnée : Les degrés d'oxydation de l'oxygène et de l'hydrogène valent respectivement -2 et + +1 dans toutes les molécules considérées.

La somme des coefficients $(a + b + c + d + e)$ est égale à 14 VRAI FAUX

La somme des coefficients $(a + b + c + d + e)$ est égale à 16 VRAI FAUX

$a + b = c + d + e$ VRAI FAUX

CuO 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.*

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 0.8 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 0.2 mol SiCl_4 et 1.2 mol Na dans un réacteur initialement vide et on poursuit la réaction jusqu'à l'épuisement d'un réactif.

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

Solution

- rapport du nombre de mol sur le coefficient stoechiométrique de Na $1.2/8 = 0.15 < 0.2$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, SiCl_4)
Na est ainsi le réactif limitant.
- 1.2 mol Na sont consommées et produisent $1.2/8 = 0.15$ mol $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$ et 1.2 mol NaCl.
0.6 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ sont consommées, il en reste ainsi $0.8 - 0.6 = 0.2$ mol
0.15 mol SiCl_4 sont consommées, il en reste ainsi $0.2 - 0.15 = 0.05$ mol

Réponse: il restera 0 mol Na, 0.2 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 0.05 mol SiCl_4 , 0.15 mol $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$, et 1.2 mol NaCl



Question 9: Cette question est notée sur 12 points.

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

Soit l'équilibre suivant dans un réacteur de volume constant à 25 °C:



On effectue cette réaction en introduisant $2.28 \cdot 10^{-2}$ bar de BrCl dans un récipient vide. A l'équilibre la pression partielle de BrCl vaut $1.34 \cdot 10^{-2}$ bar.

- Calculer la constante d'équilibre K de cette réaction à 25 °C.
- Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de la réaction à 25 °C.
- Sachant que l'enthalpie libre de formation $\Delta_f G^0$ du BrCl est égale à -1 kJ/mol, indiquer si $\text{Br}_2(g)$ et $\text{Cl}_2(g)$ sont tous les deux à leur état le plus stable aux conditions standard à 25 °C. Justifier brièvement.

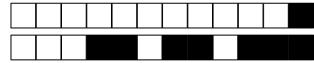
Données:

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

La pression de référence P^0 est égale à 1 bar. L'activité de chaque gaz est égale à la valeur numérique de sa pression partielle exprimée en bar.

Solution

- La pression de BrCl passe de $2.28 \cdot 10^{-2}$ bar aux conditions initiales à $1.34 \cdot 10^{-2}$ bar à l'équilibre. Lors de ce processus la pression partielle de Br_2 et celle de Cl_2 atteint $(2.28 - 1.34)/2 \cdot 10^{-2} = 4.70 \cdot 10^{-3}$ bar. On peut calculer la constante d'équilibre K à cette température (298 K)
$$K = P_{\text{Br}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2} / P_{\text{BrCl}}^2 = 0.00470^2 / 0.0134^2 = 0.123$$
- $$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -8.314 \cdot 298 \ln(0.123) = 5191 \text{ J mol}^{-1}$$
- Si $\text{Br}_2(g)$ et $\text{Cl}_2(g)$ étaient dans leur état le plus stable aux conditions standard à 25 °C, leur valeur $\Delta_f G^0$ serait égale à 0. L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de la réaction à 25 °C serait ainsi égale à 2 kJ/mol ce qui ne correspond pas à nos données. L'état le plus stable du Brome à l'état standard à 25 °C n'est pas l'état gazeux mais l'état liquide.



Question 10: Cette question est notée sur 10 points.

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Soit une réaction où un réactif A se transforme en un produit B au sein d'une solution dont le volume reste constant. La cinétique est d'ordre 1 et la constante de vitesse $k = 4.72 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à 25 °C.



On introduit au temps $t = 0$ une solution contenant du réactif A et ne contenant pas de produit dans un réacteur à 25 °C.

- Calculer le temps de demi-vie de la réaction à 25 °C. (Le temps nécessaire pour que la concentration de A passe de $[A]_0$ à $[A]_0/2$)
- Calculer le rapport de [B] sur [A] après 100 minutes de réaction à 25 °C.

Solution

(a) $t_{1/2} = \ln 2 / k = 14685.3 \text{ s} = 244.8 \text{ min}$

(b) Equation d'ordre 1 : $A = [A]_0 e^{-kt}$

$[B]$ est égale à la quantité de A consommée pendant la réaction : $[B] = [A]_0 - [A]$

$$[B]/[A] = ([A]_0 - [A])/[A] = ([A]_0/[A]) - 1 = e^{kt} - 1$$

Si on introduit $k = 4.72 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $t = 6000 \text{ s}$, on trouve $[B]/[A] = 0.327$



Question 11: Cette question est notée sur 12 points.

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

Soit une pile de concentration constituée de deux lamelles de magnésium, Mg, plongées dans des solutions aqueuses de $Mg(NO_3)_2$ reliées par un pont salin à 25 °C. L'activité de Mg^{2+} est de 0.75 dans la première demi-pile et de 0.05 dans la deuxième. Les deux solutions ont un volume de 1 L.

Données :

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

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

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

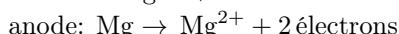
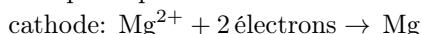
Les activités sont égales aux valeurs numériques des concentrations exprimées en mol/L.

- Ecrire les demi-réactions lorsque la pile débite du courant. Identifier l'anode et la cathode. Calculer la force électromotrice de la pile aux conditions initiales à 25 °C.
- On laisse la pile débiter du courant jusqu'à ce que sa force électromotrice soit égale à 0.010 V à 25 °C. Calculer les activités (ou les concentrations) de Mg^{2+} dans les deux compartiments à cet instant.

Solution

- La cathode correspond à la première demi-pile, celle avec l'activité de Mg^{2+} égale à 0.75. L'anode est la deuxième demi-pile avec $Mg^{2+} = 0.05$

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



la force électromotrice se calcule avec la loi de Nernst: $\Delta E = (0.059/2) \log(0.75/0.05) = 0.0347 \text{ V}$

- lorsque la pile débite du courant, l'activité de Mg^{2+} diminue à la cathode et augmente à l'anode de la même façon

$$\Delta E = (0.059/2) \log((0.75 - x)/(0.05 + x)) = 0.01 \text{ V}$$

on trouve $x = 0.20$ ce qui nous permet de calculer les deux activités (concentrations) cherchées:

à la cathode: l'activité de $Mg^{2+} = 0.75 - 0.20 = 0.55$. ($[Mg]^{2+} = 0.55 \text{ mol/L}$).

à l'anode: l'activité de $Mg^{2+} = 0.05 + 0.20 = 0.25$. ($[Mg]^{2+} = 0.25 \text{ mol/L}$).

