

INDICATIONS

Ecrivez votre nom sur chaque feuille de réponse, et numérotez-les !

Vous avez trois heures pour résoudre vos problèmes. Commencez seulement quand vous entendrez le signal du départ !

Utilisez une feuille par problème, même si vous ne la remplissez pas.

Commencez chaque problème avec une nouvelle feuille, même si la dernière n'est pas remplie.

Ecrivez vos calculs de manière lisible !

A la fin de l'examen, glissez toutes vos feuilles dans l'enveloppe, mais ne la collez pas !

Veuillez interrompre votre travail au signal STOP.

Ne quittez votre place que quand on vous en donnera le droit.

Cet examen comprend 17 pages.

Bonne chance !

Constantes et Formules

Constante d'Avogadro	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Equation des gaz parfaits	$pV = nRT$
Constante des gaz parfaits	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Enthalpie libre	$G = H - TS$
Constante de Faraday	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$	$\Delta_r G^\circ = -nE^\circ_{\text{cell}} F$
Constante de Planck	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Equation de Nernst	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$
Vitesse de la lumière	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energie d'un photon	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Température absolue	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$	Loi de Beer-Lambert	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cL$

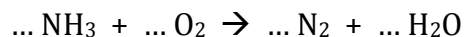
Table périodique avec les masses atomiques relatives

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Problème 1 – Questions diverses (9.5 points)

- a) Combien y a-t-il d'atomes de fluor F dans une mole de cryolithe (Na_3AlF_6) ?
- b) 1 litre d'une solution de NaBr 0.1 mol L^{-1} est mélangé avec 1 litre d'une solution de NaI 0.1 mol L^{-1} . Indiquer la concentration des ions dans ce mélange de solutions.
- c) Equilibrer l'équation chimique suivante, qui exprime la réaction de combustion de l'ammoniaque :



- d) Parmi les quatre paires de substances suivantes, indiquez celle des deux qui désigne l'acide le plus fort.



- e) Calculez le volume d'une mole de vapeur d'eau à 1 bar et 100°C .
- f) Dessiner la structure tridimensionnelle des molécules suivantes :
 CO_2 , H_2O , CH_4 , SF_4 , SF_6 .
- g) Donnez l'équation de la réaction chimique de l'eau avec le potassium (K).

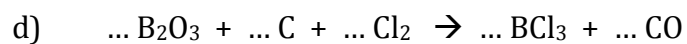
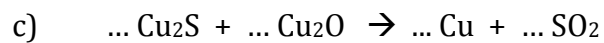
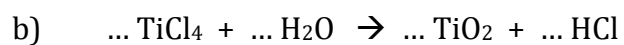
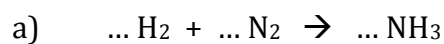
Problème 2. Acides et bases (8 points)

Calculer le pH des solutions aqueuses suivantes :

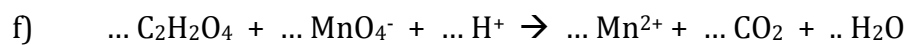
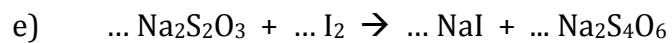
- a) HCl 0.1 mol dans 1 L eau
- b) 10 mmol HI dans 100 mL eau.
- c) 1 mmol KOH dans 100 mL eau.
- d) 1 g acide acétique CH_3COOH ($\text{pK}_a = 4.75$) dans 100 mL eau
- e) 1 g pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($\text{pK}_b = 8.7$) dans 100 mL eau
- f) 1 g acide acétique CH_3COOH ($\text{pK}_a = 4.75$) et 1 g acétate de sodium CH_3COONa dans 100 mL eau.

Problème 3 – Stœchiométrie (5 points)

Equilibrer les équations suivantes :



En plus d'équilibrer chacune des équations suivantes, établir les deux demi-équations redox correspondant à chacune d'entre elles.



Problème 4 – Titrages (7 points)

Nous voulons analyser une solution de 1 L contenant des quantités inconnues de NaCl et de Na_2SO_4 . Pour cela on va faire deux titrages, avec des réactions qui transformeront ces sels en BaSO_4 et AgCl , qui sont tous deux insolubles dans l'eau.

Dans une première étape, on transfère 10 mL de cette solution stock dans un erlenmeyer, et on y ajoute 100 mL d'eau. On titre avec une solution de BaCl_2 0.1 mol/L. Il en faut 7.8 mL pour que tout le sulfate soit précipité sous forme BaSO_4 .

- a) Quelle est l'équation de la réaction du titrage provoqué par BaCl_2 ?
- b) Calculer la concentration du Na_2SO_4 dans la solution de départ.
- c) Calculer la quantité totale de Na_2SO_4 dans cette solution initiale.

Après ce premier titrage, on sépare le précipité par filtration, et on titre la solution résiduelle avec une solution de AgNO_3 0.2 mol/L. On observe qu'il ne se forme plus de précipité quand le volume total utilisé est de 13.2 mL

- d) Quelle est l'équation de la réaction du titrage que produit AgNO_3 ?
- e) Calculer la concentration de NaCl de la solution de départ
- f) Calculer la quantité de NaCl de la solution de départ.

Problème 5 – Produit de solubilité (4 points)

- a) Déterminer si Ag_2S est plus ou moins soluble que CuS , en se basant sur les produits de solubilité suivants :

$$K_{\text{S}, \text{Ag}_2\text{S}} = 5.5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$$

$$K_{\text{S}, \text{CuS}} = 8 \cdot 10^{-37} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

- b) Calculer la concentration de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dans 1 litre de solution de NaOH dont le pH est de 12.34.

Le produit de solubilité de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est $K_{\text{S}, \text{Ni}(\text{OH})_2} = 1.6 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$.

Problème 6. Chimie redox (5.5 points)

On considère la pile constituée des deux métaux suivants

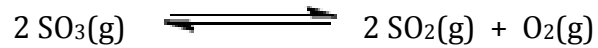


Les potentiels standards de réduction sont : $E^\circ_{\text{Sn}} = -0.136 \text{ V}$, et $E^\circ_{\text{Pb}} = -0.126 \text{ V}$.

- a) Indiquer les équations qui se produisent dans chaque compartiment, ainsi que l'équation de la réaction globale.
- b) Calculer la valeur E° de la pile.
- c) Quand la cellule débite du courant, la concentration de Sn^{2+} augmente et celle de Pb^{2+} diminue. Si les concentrations initiales de ces ions sont de 1 mol/L , quelles seront leurs valeurs à la fin de l'expérience, quand l'équilibre final sera atteint ?

Problème 7. Equilibre chimique (5 points).

Chauffé à 1000 K, le SO_3 est un gaz qui se dissocie partiellement selon l'équilibre :



On introduit 0.060 mol de SO_3 dans un récipient de 1 L, et on le chauffe à 1000 K. On constate alors que 36.7% de SO_3 s'est décomposé.

- Calculer les concentrations des trois substances à l'équilibre.
- Calculer la constante d'équilibre K_c de cette réaction à 1000 K.
- Comment se modifie l'équilibre si on diminue le volume en maintenant la température constante. Justifier votre réponse par un commentaire approprié.
- Calculer la constante d'équilibre K_p à 1000 K, exprimée en fonction des pressions partielles.

Problème 8 – Loi des gaz et basse température (6 points).

Si on ouvre puis referme la porte d'un réfrigérateur en fonction, on observe qu'on a de la peine à ouvrir la porte au moins pendant un court instant. Ce phénomène s'explique en appliquant la loi des gaz parfaits. Nous allons considérer un réfrigérateur de 1 m de hauteur, 0.5 m de large, et 0.4 m de profondeur, rempli d'air considéré comme gaz parfait.

- a) Admettons que le réfrigérateur est tout d'abord rempli d'air à 22°C et 1 bar.
Calculer le nombre de moles d'air qu'il contient.
- b) Calculer la masse d'azote N_2 et d'oxygène O_2 qu'il contient, en admettant que l'air est constitué de 80% N_2 et 20% O_2 .
- c) On ferme le réfrigérateur de manière étanche et on refroidit son contenu à 5°C.
Quelle est la pression à l'intérieur du réfrigérateur ?
- d) Calculer la différence de pression qui règne de part et d'autre de la porte, puis la force qui pousse la porte (0.5 m^2) vers l'intérieur.

Problème 9. Enthalpie et loi de Hess (7 points)

a) L'enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ$ d'un corps pur est l'enthalpie qui accompagne la formation d'une mole de cette substance à partir des éléments. L'indice supérieur $^\circ$ de H° indique que la pression est supposée standard (ou normale). Par définition, les éléments, comme $N_2(g)$, $O_2(g)$, ou $Fe(s)$ ont une enthalpie de formation standard nulle. Dans tout l'exercice, la température sera supposée maintenue à $25^\circ C$.

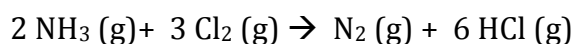
L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ se calcule pour une réaction donnée en faisant la somme des enthalpies de formation standard des produits formés par la réaction, et en y soustrayant la somme des enthalpies de formation des produits initiaux. Si on appelle ν les coefficients stœchiométriques des substances apparaissant dans l'équation, on peut écrire :

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu \Delta_f H^\circ_{\text{produits finaux}} - \sum \nu \Delta_f H^\circ_{\text{produits initiaux}}$$

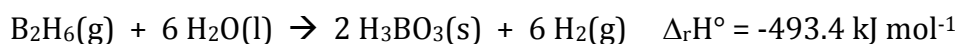
Voici quelques enthalpies de formation qui vont être utilisées ci-après.

Substance	$NH_3(g)$	$HCl(g)$	$H_2O(l)$	$H_3BO_3(s)$
$\Delta_f H^\circ$	$-46.6 \text{ kJ mol}^{-1}$	$-92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$	$-285.9 \text{ kJ mol}^{-1}$	$-1088.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

i) Calculez l'enthalpie de réaction standard accompagnant la réaction :

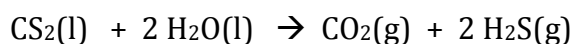


ii) Calculez l'enthalpie standard de formation de B_2H_6 avec la réaction suivante:

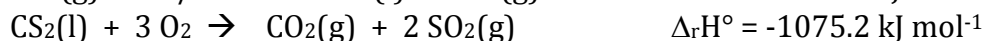
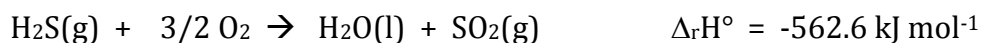


b) La loi de Hess dit que la variation d'enthalpie $\Delta_r H^\circ$ d'une réaction est indépendante de la manière de la calculer, et peut être calculée en sommant deux équations dont les $\Delta_r H^\circ$ sont connus.

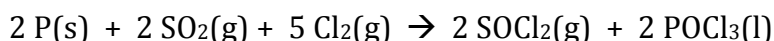
i. Calculer la valeur de $\Delta_r H^\circ$ de la réaction suivante :



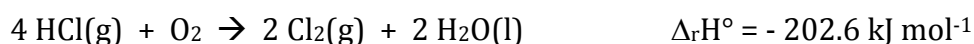
en combinant de manière adéquate les deux équations suivantes :



ii. Calculer la valeur de $\Delta_r H^\circ$ de la réaction suivante :



en combinant les équations suivantes :



Problème 10 - Spectroscopie infrarouge (5 points)

On va vous faire découvrir la spectroscopie infrarouge (ou spectroscopie IR), une méthode qui révèle la présence de groupes fonctionnels dans une molécule organique. En effet, chaque groupe fonctionnel absorbe sa propre longueur d'onde bien précise.

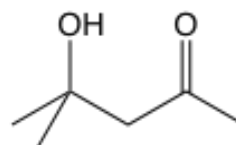
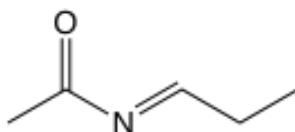
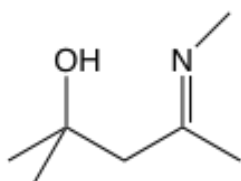
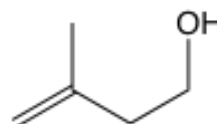
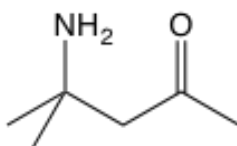
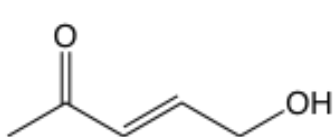
En IR, la longueur d'onde λ est souvent remplacée par une grandeur dérivée, qui est le nombre d'ondes, exprimé en cm^{-1} . C'est le nombre de longueurs d'onde qu'il y a dans 1 cm. Ainsi si $\lambda = 5$ microns, le nombre d'ondes vaut $1 / 0.0005 \text{ cm} = 2000 \text{ cm}^{-1}$

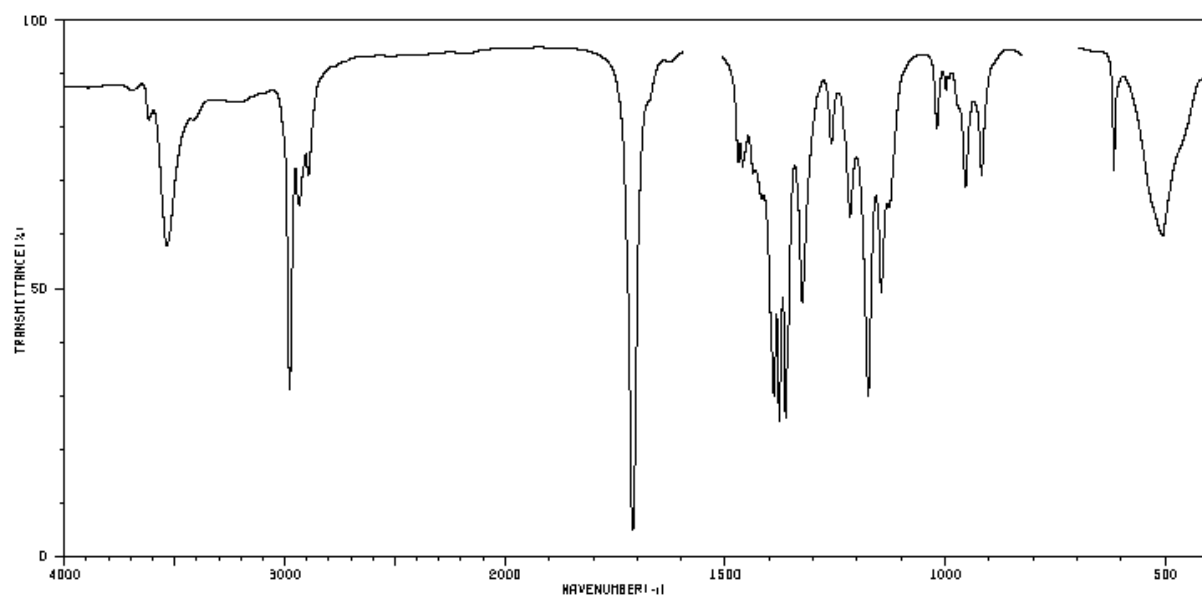
Un spectre IR représente le pourcentage de lumière infrarouge qui parvient à traverser un échantillon d'une substance organique, reporté sur y en fonction du nombre d'ondes de la lumière IR utilisée, reporté sur x. Ce pourcentage est en général proche du maximum de 100% sauf quand la radiation est absorbée par un groupe fonctionnel. Ceci cause un pic d'absorption (ressemblant à un glaçon suspendu) dans le spectre.

- a) Le tableau suivant donne les nombres d'ondes des bandes où certains groupes fonctionnels absorbent l'IR. Lesquelles de ces bandes d'absorption trouve-t-on dans le spectre enregistré en annexe ?

Groupe	Nombre d'ondes (cm^{-1})
OH	3650 – 3500
NH	3500 – 3300
CH	3100 – 2850
C=O	1800 – 1650
C=N	1650 – 1550
C=C	1680 – 1630

- b) Le spectre reporté en page suivante correspond à l'une de ces molécules. Laquelle ? Expliquez votre raisonnement.



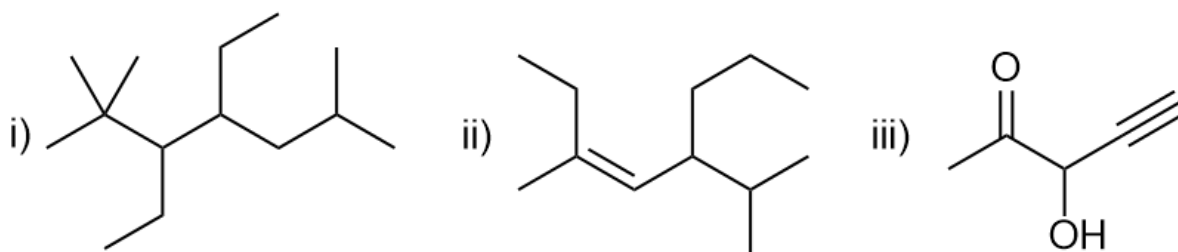


Problème 11 – Nomenclature et isomérisation organique (12 points)

a) Dessiner la formule structurale des molécules suivantes :

- 1) 2-méthyl-butane
- 2) pent-2-yne
- 3) 1-chlor-3-éthylcyclohexane
- 4) 3-méthylbutan-2-one
- 5) (*E*)-5-hydroxy-2-méthylpent-2-ène
- 6) m-(1-méthyléthyl)nitrobenzène

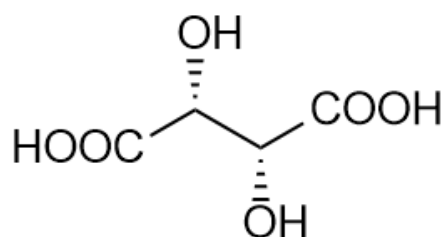
b) Attribuer un nom aux molécules suivantes.



c) Dessiner 8 structures différentes de C_4OH_8 . Bien différencier les structures correctes et les essais infructueux, en encadrant d'un trait les « bonnes structures ». Les erreurs ne comptent pas. Mais si vous trouvez plus de 8 structures, dont certaines sont fausses ou déjà annoncées, les isomères incorrects supplémentaires font perdre des points.

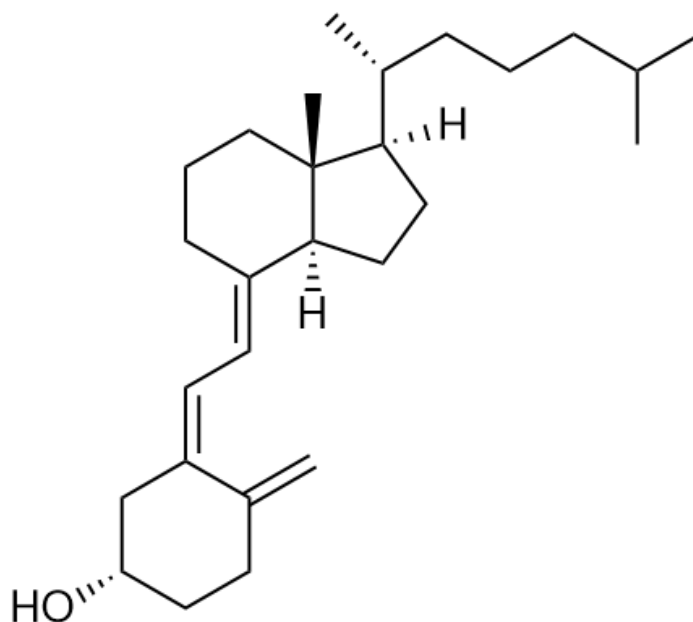
Problème 12 – Stéréochimie (5 points)

a) La molécule suivante est un stéréoisomère de l'acide tartrique.



Repérez les atomes chiraux et attribuez-leur la configuration *R* ou *S*.

b) La vitamine D a la structure suivante. Repérez tous les atomes chiraux et attribuez-leur la configuration *R* ou *S*. Même travail pour les doubles liaisons et leur configuration *E* ou *Z*.



Problème 13 – Réactions organiques (7 points)

Etablir la formule détaillée des substances formées dans les réactions suivantes.

