

Correction du tutorat de chimie générale n°3 :

1. A l'état fondamental l'électron du Ba^{3+} a un niveau d'énergie de $-13.6 \times 4^2 = -217.6$ eV. Si on lui fournit 211.56 eV, son niveau d'énergie sera de -6.04 eV. On résout l'équation $E(\text{eV}) = -13.6 \times 4^2 / n^2 = -6.04$ eV. On obtient $n=6$. **Réponse E**

2. Il est dans la quatrième ligne, donc sa couche de valence commence par 4s. Il est dans la septième colonne, il a donc 7 électrons de valence. Sa couche de valence est $4s^2 3d^5$. On complète la configuration électronique et on trouve $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. **Réponse C**

3. L'oxygène est le 6^{ème} élément de la 2^{ème} ligne, il a donc 6 électrons de valence (edv). Attention cela ne marche que pour les 3 premières lignes, en effet après il faut considérer les couches d voir f. Donc par exemple sur le 4^{ème} ligne, on va bien de 1 à 12 edv (colonnes 1 à 12) mais on continue avec 3 à 8 edv (colonnes 13 à 18). Cela s'explique par les exceptions du prof, c'est-à-dire qu'une sous-couche d remplie ne fait plus parti de la couche de valence. Pour le Kr, soit vous faite sa structure électronique soit vous savez qu'étant un gaz rare, il a 8 edv. $_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$. Il a donc 6 edv. **Réponse D**

4. La réaction est : $6\text{C}(\text{g}) + 7\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g})$
donc $6 \times \Delta H^\circ_{\text{sublimation}}(\text{C},\text{s}) + 7 \times \text{EI}(\text{H}-\text{H}) - [5 \times \text{EI}(\text{C}-\text{C}) + 14 \times \text{EI}(\text{C}-\text{H})] = \Delta H^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_{14},\text{g})$
Or $\Delta H^\circ_{\text{sublimation}}(\text{C},\text{s}) = \Delta H^\circ_f(\text{C},\text{g})$. On trouve $\Delta H^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_{14},\text{g}) = -198$ kJ/mol. **Réponse A**

5. La réaction de combustion du benzène libère 3273 kJ par mol, on a donc $\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_6\text{H}_6)_\text{l} = -3273$ kJ.mol⁻¹. De même $\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_6\text{H}_{12})_\text{l} = -3925$ kJ.mol⁻¹.
(1) $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$ $\Delta H_{\text{hydrogénation}} = \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_6)$
= ce que l'on cherche !
(2) $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 15/2 \text{O}_2(\text{g}) = 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_6\text{H}_6)_\text{l} = -3273$ kJ.mol⁻¹
(3) $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l}) + 9 \text{O}_2(\text{g}) = 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_6\text{H}_{12})_\text{l} = -3925$ kJ.mol⁻¹
(4) Si on fait – (3) on obtient : $6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l}) + 9 \text{O}_2(\text{g})$
 $\Delta H_{f(4)} = 3925$ kJ.mol⁻¹
(5) Si on fait (4) + (2) on obtient $3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g})$
 $\Delta H_{f(5)} = \Delta H_{f(4)} + \Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_6\text{H}_6)_\text{l} = 652$ kJ.mol⁻¹ = $\Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_6) - 3 \Delta H_f(\text{H}_2\text{O})$ donc
 $\Delta H_{f(5)} + 3 \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_6) = \Delta H_{\text{hydrogénation}} = 652 + 3 \times 286 = 1510$ kJ.mol⁻¹.
On n'oublie pas de multiplier par 3 et on obtient 4530 kJ (ceci est une des multiples méthodes emmenant au même résultat). **Réponse C**

6. Il faut utiliser le principe de Lechatelier pour ce qcm. Dans chaque cas, le système va évoluer dans le sens s'opposant à l'action spécifiée.
(1) Pour s'opposer à l'augmentation de volume et donc à la diminution de pression, le système va aller dans le sens qui crée le plus de quantité de matière sous forme de gaz, afin de compenser la perte de pression. Ici vers la gauche, car on crée 3 molécules pour 2 consommées.
(2) La réaction va aller dans le sens exothermique, cad vers la droite.
(3) Même raisonnement qu'au (1), le système va chercher à créer de la quantité de matière, et évoluera donc vers la gauche.
(4) Ici on crée autant de moles gazeuses qu'on en consomme, donc une variation de volume ou de pression n'aura aucune influence sur l'évolution du système.
(5) Même raisonnement qu'au (1), mais ici le système va aller dans le sens de diminution de la quantité de matière gazeuse pour compenser l'augmentation de pression, donc vers la gauche. **Réponse A**

7. Dans un système isolé, il se produit des transformations spontanées donc irréversible.
Par conséquent l'entropie ne peut qu'augmenter.
Lors de la sublimation de l'eau on casse les interactions entre les molécules d'eau ; les molécules de gaz se répartissent dans tout l'espace possible. On passe donc d'un état ordonné à un état désordonné c'est pourquoi S augmente. **Réponse B**

8. 2) Faux, une constante d'équilibre peut être supérieure à 1.
4) Faux, pour une réaction irréversible, la constante d'équilibre est infinie.
5) L'enthalpie libre est reliée à la constante d'équilibre par $\Delta G^\circ = -R.T.\ln K$.
Réponse D

	A	+	3 B	=	2 C
A t=0	0.9		2.1		0
A un état intermédiaire	0,9-x		2,1-3x		2x
A l'équivalence	0.5		0.9		0.8

On connaît les quantités de matière des réactifs introduits et la quantité finale de produit. Grâce à cette dernière on déduit l'avancement x ($x=0.8/2=0.4$ mol), et de là les quantités finales des réactifs : $n_A = 0.9 - x = 0.5$ mol et $n_B = 2.1 - 3x = 0.9$ mol.
On trouve la constante d'équilibre puis l'enthalpie libre en utilisant la formule
 $\Delta G^\circ = -R.T.\ln K = -8.31 \times (273+25) \times \ln(0.44) = -2033$ J. **Réponse A**

$$K = \frac{\left(\frac{0.8}{0.5}\right)^2}{\left(\frac{0.5}{0.5}\right) \times \left(\frac{0.9}{0.5}\right)^3} = 0,44$$

10. On connaît le Kp, on remplace les pressions partielles par $(n^*R^*T)/V$, puis on exprime n en fonction de l'avancement x : $n_{\text{eq}}(\text{N}_2\text{O}_3) = 2x$, $n_{\text{eq}}(\text{N}_2\text{O}_4) = 1.5 - x$ et $n_{\text{eq}}(\text{NO}) = 3.6 - 2x$. On simplifie et on tombe sur la dernière fraction
 $K_p = 0,027 = \frac{(P_{\text{N}_2\text{O}_3})^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4}) * (P_{\text{NO}})^2} = \frac{\left(\frac{n(\text{N}_2\text{O}_3) * R * T}{V}\right)^2}{\frac{n(\text{N}_2\text{O}_4) * R * T * n(\text{NO})^2 * R^2 * T^2}{V^3}} = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_3)^2}{n(\text{N}_2\text{O}_4) * R * T * n(\text{NO})^2} = \frac{(2x)^2 * V}{(1.5 - x) * R * T * (3.6 - 2x)^2}$
Le mieux pour résoudre cela est de passer par la touche « table » de votre calculatrice où vous rentrez votre fonction puis après mettez « ask-x » et ainsi testez les valeurs (ici soyez malins : testez comme valeurs les moitiés des résultats). On trouve $x=1.1$ et $n_{\text{eq}}(\text{N}_2\text{O}_3) = 2x = 2.2$ mol.
Attention c'était un Kp que l'on vous donnait, à ne pas confondre avec le Kc relatif aux concentrations (qui donnait la réponse C). **Réponse B**

	I ₂ (g)	=	2I (g)
Initial	2		0
Intermédiaire	2-x		2x

$$\frac{(2x)^2}{2-x} = K \quad \text{car } V=1\text{L; il faut donc résoudre } (2x)^2 + Kx - 2K = 0$$

$$\text{Le résultat positif de la résolution donne : } x = -\frac{K}{6} + \frac{3\sqrt{K}}{4} = 0,11$$

donc $n(\text{I}) = 2x = 2 \times 0,11 = 0,22$ mole.
Ceci est la méthode rigoureuse, sinon vous pouvez remplacer, dès la première équation, x par chaque réponse divisée par 2. **Réponse D**

12. La ΔH°_f de la réaction est en faite égale à $-2 \times \Delta H^\circ_f(\text{HNO}_2) = 144,90$ kJ.mol⁻¹ et $\Delta S^\circ = 23,68$ J.mol⁻¹.K⁻¹.
On en conclut $\Delta G^\circ_f = \Delta H^\circ_f - T . \Delta S^\circ = 137,84$ kJ.mol⁻¹. Et par résolution de l'équation $\Delta G^\circ_f = -R.T.\ln(K)$, on trouve $K_p = 0,95$. Attention à toujours prendre suffisamment de chiffres significatifs, ici il faut même ne jamais se détacher de la calculatrice : pour cela utilisez la touche « ans » qui vous assurera un maximum de précision.
Réponse C

13. On veut passer de pH=3 à pH=6 donc de $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3}$ à 10^{-6} mol/L. Il faut apporter $(10^{-3} - 10^{-6}) \times 2$ mole de OH = $1,998 \cdot 10^{-3}$ mole. Comme 1 mole de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ donne 2 moles de OH, il faut injecter $1,998 \cdot 10^{-3} / 2$ mole de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. On doit donc faire passer $(1,998 \cdot 10^{-3} / 2) \times [40 + (2 \times 16) + (2 \times 1)] = 0,074$ g = 74 mg. **Réponse B**

14. Attention à ne pas utiliser la formule $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ dans ce cas là, car on trouvera un pH de 10 pour une solution où on a versé de l'acide ! Quand on utilise des solutions très peu concentrées en acide ($[\text{acide}] < 10^{-6}$ mol.l⁻¹) on utilise la formule $\text{pH} = -\log (10^{-7} + [\text{acide}])$ voire on néglige l'acide ajouté (pour $[\text{acide}] < 10^{-9}$ mol.l⁻¹). Ici dans les 2 cas on obtient un pH de 7. Pour la solution 2, on est dans le cas de la dissolution d'une base faible. $\text{pH} = 7 + 0.5 (\text{p}K_a + \log c_0) = 7 + 0.5 * (4.8 + \log (4 * 10^{-2})) = 8.7$ en n'oubliant pas que comme on verse 10^{-2} mol dans 250 mL, la concentration initiale en base c_0 est de $4 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. **Réponse B**

15. Nous sommes dans le cas des acides faibles, $\text{pH} = 0,5 (\text{p}K_a - \log C_0)$. On doit donc résoudre l'équation $6 = 0.5 \times (2.85 - \log C_0)$. Il faut faire attention que C_0 est la concentration initiale d'acide en solution, cad $C_0 = n_{\text{acide versé}} / (\text{volume total de la solution}) = n_{\text{acide versé}} / 0,7$. Donc $6 = 0.5 \times (2.85 - \log(n_{\text{acide versé}} / 0,7)) \rightarrow 12 = 2.85 - \log(n_{\text{acide versé}} / 0,7) \rightarrow 4,2 = -\log(n_{\text{acide versé}} / 0,7) \rightarrow 0.7 \times 10^{-4,2} = n_{\text{acide versé}} = 4,4 \cdot 10^{-5}$ mol. La concentration de la solution était de $4,4 \cdot 10^{-5}$ mol pour 200 mL soit $2.2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. **Réponse D**

16. $\text{pH} = 11.25 = 14 + \log([\text{OH}^-])$. Donc $[\text{OH}^-] = 8 * 10^{-3}$ mol.L⁻¹ **Réponse E**

17. Il faut utiliser la formule **pH = pKa + log [base] / [acide]**
avec [base] = $(1,7 \cdot 10^{-2}) / 0,33$ mol.L⁻¹ et [acide] = $(3,2 \cdot 10^{-1}) / 0,33$ mol.L⁻¹. On obtient pH=2,93. **Réponse D**

18. On a ici le mélange d'un acide fort et d'une base forte.
 $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 25 \cdot 10^{-3} \times 0,2 = 5 \cdot 10^{-3}$ mol et $n(\text{OH}^-) = 10 \cdot 10^{-3} \times 10^{-1} = 10^{-3}$ mol. Après mélange, il restera $4 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+ , donc $\text{pH} = -\log(4 \cdot 10^{-3} / 0,285) = 1,85$. Il ne faut pas oublier que $V_{\text{tot}} = 0,250 + 0,025 + 0,01 = 0,285$ L. **Réponse E**

19. 1) F : c'est une perte d'électrons.
4) F : c'est une réaction acido-basique.
5) F : ... électrochimique. **Réponse E**

20. C₁ : L'oxygène est plus électronégatif que le carbone. Contrairement à la VSEPR, ici une liaison double compte comme 2 liaisons donc le carbone fait 3 liaisons avec des O donc le nombre d'oxydation (n.o.) du C₁ est +III. Les liaisons entre 2 atomes identiques ne compte pas (contrairement à la chimie orga où l'on va chercher plus loin que le 1^{er} atome)
C₂ : N plus électronégatif que C et H moins électronégatif que C donc le n.o. du C₂ est +I.
N : N plus électronégatif que C et H donc le n.o. de l'N est –III. **Réponse C**

Encore un tutorat de passé ... nous avons une fois de plus suivi l'avancé du programme de Golebiowski et vous avez dû vous en rendre compte cette année il boost vraiment ce qui fait que vous êtes sûrement un peu perdu en ce moment mais le gros avantage est que vous aurez plus de temps pour réviser !!! Nous essaierons de caser au moins un autre tutorat de chimie G avant le concours blanc mais ne négligez pas nos fiches et DMs disponibles sur carabinsnicois.fr. Vos tut' de Chimie G