

SEANCE DE REVISION
de
CHIMIE GENERALE

PROGRAMME :

- Topo sur les points difficiles et réponses aux questions
- QCMs puis correction détaillée

TOPO DU PROGRAMME CONCOURS

- ATOMISTIQUE
- LIAISONS CHIMIQUES
- THERMODYNAMIQUE (en entier)
- EQUILIBRES CHIMIQUES (sauf oxydoréduction)

ATOMISTIQUE

*« La quantité d'énergie transportée par un photon de longueur d'onde λ est **proportionnelle** à cette longueur d'onde. » (livre p.8)*

$$E = h \cdot c / \lambda$$

→ Piège proportionnel / inversement proportionnel?

⇒ Ca n'est pas la philosophie du prof de faire un genre de double piège à la fois sur le rapport et le sens de proportionnalité (proportionnel ou inversement)

⇒ Un item où il est dit « l'énergie est proportionnelle à la longueur d'onde » sera compté VRAI par le professeur

Configurations électroniques : les exceptions

- Le professeur confirme l'existence des exceptions sur les sous-couches de type 'f' à demie et entièrement remplies.
- Tout comme c'est le cas pour les sous-couches de type 'd'.

- Configuration électronique: les exceptions

Enlève-t-on, dans le cas d'un ion, les électrons de la sous-couche 6s avant ceux de la 4f? *(comme l'exception avec la sous-couche d)*

Pas répondu directement par le professeur mais c'est normalement le cas

Configuration électronique: les exceptions

La sous-couche 4f entièrement pleine:

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$ **4f¹⁴** $5s^2 5p^6$ **6s^2**

=> La sous-couche 'f' pleine repasse dans son bloc 'n' correspondant ici
« 4f¹⁴ » repart avec les autres 'n = 4' ($4s^2, 4p^6, 4f^{10}, \dots$)

ou

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ **4f¹⁴ 6s²** (FAUX !)

- Configuration électronique: les exceptions

L'élément 62Sm s'écrit-il :

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ **$6s^2 4f^6$**

=> Cette configuration n'existe pas !

ou

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ **$6s^1 4f^7$**

=> On applique l'exception de demi-remplissage, en prenant un électron à la sous-couche possédant le 'n' le plus grand ici « 6s »

• Configuration électronique: les exceptions

Pour un élément 69X écrit-on:

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ **$6s^2 4f^{13}$**

=> N'existe pas non plus

ou

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$ **$4f^{14}$** $5s^2 5p^6$ **$6s^1$**

=> Application des 2 exceptions précédentes, je remplis entièrement avec un électron de « 6s » et je déplace « 4f » dans le bloc 'n = 4'

Questions chapitre 1 :

- D'après un item de 2003 : « Est-ce que le dioxygène est paramagnétique ? »
=> Le magnétisme des molécules n'est plus au programme, c'est impossible d'y répondre car cela n'est pas traité en cours. Le professeur pourra seulement vous demander le magnétisme des atomes.
 - « Réexpliquez le concept d'hypervalence et d'ions, exemple l'atome d'azote chargé positivement est-il considéré comme hypervalent? »
- ⇒ Un élément hypervalent c'est un élément qui peut avoir plusieurs valences selon son environnement. Ex : Atome de Carbone ou du Soufre (qui peut avoir 2 types de valence secondaire). D'autres éléments ne peuvent pas être hypervalents car pour engager une valence secondaire il faut remplir deux critères : celui d'avoir **un doublet non liant** et d'avoir la possibilité de le partager dans une autre **case quantique vide de même « n »**

Questions chapitre 1 :

Celui qui n'a pas cette possibilité c'est l'atome d'azote par exemple, même s'il a un doublet non liant, on ne peut pas casser et délocaliser son doublet. Il restera avec une valence de 3 et un DNL. Au lieu d'une valence de 5.

Si on parle du cation azote N^+ (isoélectronique à l'atome de carbone), il peut être hypervalent et en valence secondaire comme le carbone car il a libéré une case quantique où peut être relocalisé son DNL.

- « Quel vont être les autres atomes qui ne peuvent pas être hypervalents? »
=> Il y en a un paquet à commencer par les éléments qui n'ont pas de DNL. (Comme les éléments alcalins) Egalement les éléments très légers. La plupart des éléments de la gauche du tableau pourront entrer en hypervalence, tandis que pour ceux de droite c'est moins le cas.

Questions chapitre 1 :

- Dernière question : « Comment sait-on pour NH_4^+ par exemple pour savoir si c'est l'azote qui est hypervalent à la base (N^+) ou que la liaison s'est faite par coordinence ? »

=> Pas vraiment de réponse, l'hypervalence c'est du « bricolage » qu'on a inventé pour justifier certaines molécules, ici les deux réponses sont justes.

- Est-ce que les halogènes sont hypervalents ($ns^2 np^5$)?

⇒ C'est vrai pour tous ceux à partir de l'atome de chlore ($Z = 17$)

« Est-ce qu'on peut considérer la hiérarchie des orbitales électroniques dans une configuration électronique suit de manière systématique l'ordre de l'énergie des unes par rapport aux autres. » => La réponse est généralement oui, surtout en appliquant les exceptions. Cela peut diverger selon les sources mais pour le professeur c'est un fait considéré comme vrai !

Dernière question : « Comment sait-on combien d'électrons de nombre quantique magnétique « $m = -1$ » y'a-t-il par exemple de une orbitale $3d_6$? Où va le 6^{ème} électron? => J'ai 5 nombres quantiques magnétiques possibles sur une orbitale d, si ma configuration n'est pas totalement ou à moitié remplie je ne peut pas connaître son nombre d'électron de nombre quantique « $m = x$ ». La première case ne correspond pas à $m = -2$, la deuxième case est égale à $m = -1$, etc... Ca n'est pas toujours vrai, on fait ce qu'on veut, on peut avoir un tas de propositions qui peuvent être toutes aussi justes les unes que les autres.

Sur quoi le professeur vous attend ?

- Savoir écrire une configuration électronique, l'analyser (ex : identifier la valence, trouver le nombre d'e- de petit « m » égal à $-1, \dots$)
- Savoir les notions sur les transitions énergétiques dans les atomes (excitation, état fondamental)

LIAISONS CHIMIQUES

Questions chapitre 2 :

- Ambiguïté sur AX3E2 (Molécule en T ou à bascule ?)

⇒ Suivre scrupuleusement le livre à la page 48, la configuration AX3E2 sera systématiquement en forme de T. Et que la configuration AX4E est en forme de bascule. (Version officielle à retenir !!!)

- « Dans une molécule AX5, est-ce que les positions axiales et équatoriales sont équivalents ? »

⇒ Les positions axiales et équatoriales ne sont pas tout à fait équivalentes car les figures de répulsions axiales/atome centrale valent 90° alors que les figures de répulsions équatoriales/atomes centrale valent 120° . C'est pour ça qu'on a dans AX4E le doublet dans la position équatoriale pour faire la forme de bascule puis si il y en a une deuxième je la mettrai également en T car c'est dans cette figure de répulsion que les doublets ont le plus de place pour se caser, car le doublet est plus gros qu'un atome.

THERMODYNAMIQUE

Questions chapitre 3 :

- Topo grandeurs extensives/intensives : « Une grandeur extensive est quelque chose qui va s'additionner lorsque je vais ajouter de la quantité de matière de mon composé. ($1L + 1L = 2L$, c'est le cas du volume) Cependant il y a d'autres grandeurs qui ne dépendent pas de la quantité de matière (Ex : de l'eau à $20^{\circ}C$ + de l'eau à $20^{\circ}C =$ De l'eau à $20^{\circ}C$, c'est le cas de la température, elle ne s'ajoute pas c'est une variable intensive)
- « Précisions sur un état standard » : C'est quelque chose qui correspond à au moins une pression donnée, je ne suis plus obligé de la préciser à la pression standard. Mais cet état standard ne correspond pas à une température fixée. Je dois donc parler d'un état standard à une certaine température donnée (je dois dire imaginez l'état standard de l'eau à 298K) Maintenant lorsqu'on parle d'un état standard à une certaine température on doit avoir une certaine référence de qu'est-ce que c'est que cet état ? D'où l'idée d'état standard de référence.

Questions Chapitre 3 :

- Topo second principe de la thermodynamique : Il introduit le concept d'entropie, c'est quelque chose d'associé au désordre dans un système, il faut savoir le relier à la spontanéité ou non d'une transformation thermodynamique. L'entropie augmente avec le désordre. Elle va intervenir dans l'enthalpie libre (G), ce qui selon sa valeur numérique va nous indiquer comment va évoluer la réaction. Voilà ce qu'il y a à retenir sur le second principe de la thermodynamique.

EQUILIBRES CHIMIQUES

Questions chapitre 4 :

- Topo concept de température d'inversion : c'est une question de cours, l'idée c'est qu'une constante d'équilibre dépend de la température. (reliée au Delta G d'une réaction p97 du livre)
- C'est la température pour laquelle la fonction K qui dépend de T est égale à 1 ($K(T_i) = 1$) et le Delta G vaut 0.
- Il n'y a aucun rapport avec la température d'inversion et la comparaison entre Q et K
- Le QCM « typique » savoir calculer un quotient réactionnel, comparer Q avec la constante d'équilibre donnée, et prévoir le sens de la réaction donnée

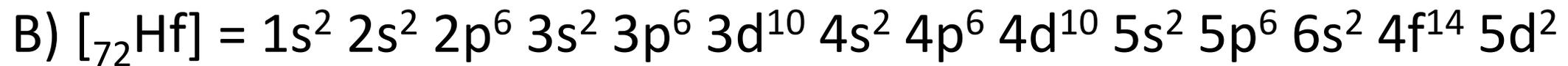
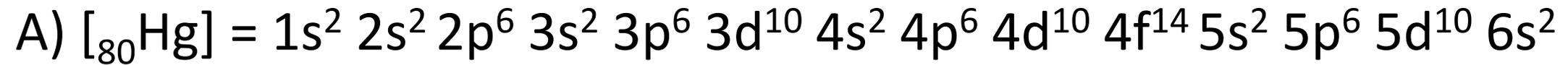
Question hors chapitre :

- « Faites-vous la différence entre 1 bar = 1 atm ou 1 bar est environ égal à 1 atm? » => Sur le principe 1 bar n'est pas 1atm, si cela tombe en qcm où il est précisé que ces deux valeurs sont strictement égal l'item est faux, si il est préciser environ alors c'est vrai.
- « Quelle est la différence entre athermique et adiabatique »
=>une transformation adiabatique n'est pas autorisée à échanger de chaleur avec l'extérieur, pour autant la réaction elle-même peut produire de la chaleur par une de ces réactions et l'absorber par une autre, elle devient alors athermique ($\Delta H = 0$) car les réactions se sont compensées.

QCM

QCM 1 :

Identifiez les propositions justes :



C) Le Mercure $[_{80}\text{Hg}]$ dispose de 2 électrons sur sa couche de valence

D) L'hafnium $[_{72}\text{Hf}]$ dispose de 4 électrons sur sa couche de valence

E) Toutes les propositions sont fausses

QCM 2 :

Identifiez les propositions justes :

- A) Les molécules de GeCl_4 , SiH_4 , TeF_4 sont tétraédriques ($_{32}\text{Ge}$, $_{17}\text{Cl}$, $_{14}\text{Si}$, $_{52}\text{Te}$, $_{9}\text{F}$)
- B) Dans la molécule SF_6 , le soufre ($_{16}\text{S}$) est en valence secondaire égale à 6
- C) Dans cette même molécule le soufre n'est pas en état d'hypervalence
- D) Les molécules H_3O^+ et NH_3 ont une forme de pyramide à base triangulaire
- E) Toutes les propositions sont fausses

QCM 3:

Dans les conditions standards, à 27°C, quel est environ le volume occupé par 3 moles de gaz parfait?

A) $75000 \times 10^{-6} \text{ m}^3$

B) 750 m^3

C) 75 dm^3

D) $0,075 \times 10^3 \text{ l}$

E) $0,75 \text{ ml}$

QCM 4:

A propos des fonctions d'état, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s):

- A) L'enthalpie (grandeur extensive adaptée aux transformations à pression constante) équivaut à l'énergie interne à laquelle on soustrait le produit Pression x Volume
- B) Si la réaction ne fait pas intervenir de composé gazeux, la variation d'enthalpie est égale à la variation d'énergie interne.
- C) L'entropie est reliée à la notion d'ordre, plus le désordre augmente, plus l'entropie diminue.
- D) Si la variation d'enthalpie libre de la réaction est positive dans le sens de formation des produits, alors la réaction est spontanée dans ce sens.
- E) Toutes les propositions sont fausses

QCM 5:

Calculez l'énergie D_{I-I} (I_2 gazeux).

Données (en kJ.mol^{-1}):

$$\Delta_f H^0 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I (s)} = 450 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0_{\text{condensation } I_2} = -60$$

$$\Delta H^0_{\text{vaporisation } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}} = 50$$

$$D_{\text{H-H}} = 500 \quad D_{\text{C-H}} = 180$$

I est un halogène

$$\Delta H^0_{\text{sublimation } C} = 130$$

$$\Delta H^0_{\text{solidification } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}} = -100$$

$$D_{\text{C-C}} = 45 \quad D_{\text{C-I}} = 320$$

A) 100 kJ.mol^{-1}

B) 200 kJ.mol^{-1}

C) 350 kJ.mol^{-1}

D) 50 kJ.mol^{-1}

QCM 6 :

On considère la réaction suivante $\text{XeO}_{4(s)} \rightarrow \text{Xe}_{(g)} + 2 \text{O}_{2(g)}$.

On note son enthalpie $\Delta_r H^0 = -643 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Identifiez les propositions justes :

A) La réaction est endothermique

B) L'activité du tétraoxyde de xénon vaut 1

C) Une élévation de la température déplace l'équilibre dans le sens indirect

D) La constante d'équilibre de la réaction s'écrit : $K = a_{\text{Xe}(g)} * a^2_{\text{O}_2(g)}$

E) Toutes les propositions sont fausses

QCM 7 :

On considère la réaction suivante : $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{SO}_{3(g)}$

La pression totale du système est égale à 1bar est demeure constante.

On introduit dans l'enceinte 2 moles de chaque espèces du système, à 600K la constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 2$

Identifiez les propositions justes :

- A) Le quotient réactionnel vaut 4
- B) Le quotient réactionnel vaut 3
- C) La réaction évolue dans le sens direct
- D) La réaction évolue dans le sens indirect
- E) Toutes les propositions sont fausses

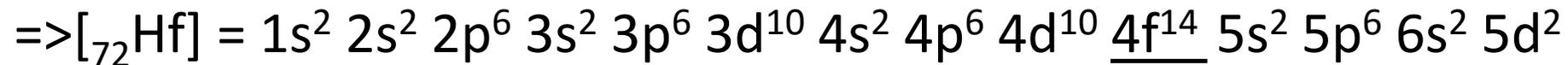
QCM 8 :

Identifiez les propositions justes :

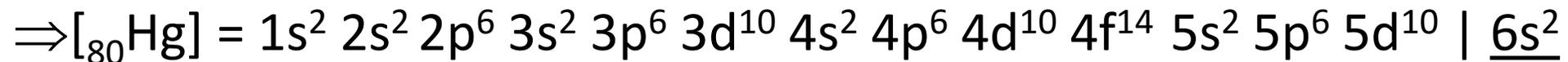
- A) Une équilibre hétérogène caractérise une vitesse différente pour les deux sens (1 et 2) de réaction
- B) L'état d'équilibre peut être qualifié de statique
- C) Une des façon de faire baisser la pression d'un système à l'équilibre est de faire diminuer le nombres de moles dans la phase gazeuse
- D) La constante d'équilibre varie en fonction de la température
- E) La loi de Kirchhoff permet de trouver la valeur de la constante d'équilibre à une température T_2 , connaissant sa valeur K_1 à une température T_1

CORRECTION

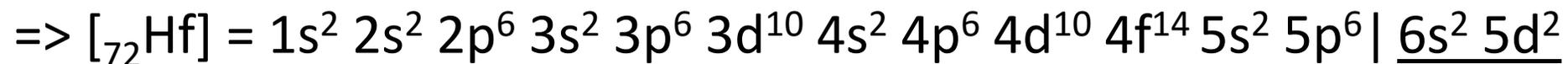
Correction QCM 1



C) Le Mercure $[_{80}\text{Hg}]$ dispose de 2 électrons sur sa couche de valence



D) L'hafnium $[_{72}\text{Hf}]$ dispose de 4 électrons sur sa couche de valence



Correction QCM 2

Identifiez les propositions justes :

- A) Les molécules de GeCl_4 , SiH_4 , TeF_4 sont tétraédriques ($_{32}\text{Ge}$, $_{17}\text{Cl}$, $_{14}\text{Si}$, $_{52}\text{Te}$, $_9\text{F}$) =>
TeF₄ AX₄E, molécule en bascule
- B) Dans la molécule SF_6 , le soufre ($_{16}\text{S}$) est en valence secondaire égale à 6
- C) Dans cette même molécule le soufre n'est pas en état d'hypervalence =>
Négation !
- D) Les molécules H_3O^+ et NH_3 ont une forme de pyramide à base triangulaire =>
AX₃E
- E) Toutes les propositions sont fausses

QCM 3: ACD

Dans les conditions standards, à 27°C, quel est environ le volume occupé par **3 moles** de gaz parfait?

→ Loi des gaz parfaits: $P.V = n.R.T \rightarrow V = n.R.T/P$

→ $R=8,31$; Condition standard = $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

DONC: $(3 \times 300 \times 8,31) / 10^5 = \underline{0,075 \text{ m}^3} = 75 \times 10^{-3} = 75000 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 75 \text{ dm}^3$

Et $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L} \rightarrow 0,075 \times 10^3 \text{ l} = 75 \text{ l}$

A) $75000 \times 10^{-6} \text{ m}^3$

B) 750 m^3

C) 75 dm^3

D) $0,075 \times 10^3 \text{ l}$

E) $0,75 \text{ ml}$

QCM 4: B

A propos des fonctions d'état, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s):

A) L'enthalpie (grandeur extensive adaptée aux transformations à pression constante) équivaut à l'énergie interne à laquelle on soustrait le produit Pression x Volume → Faux:

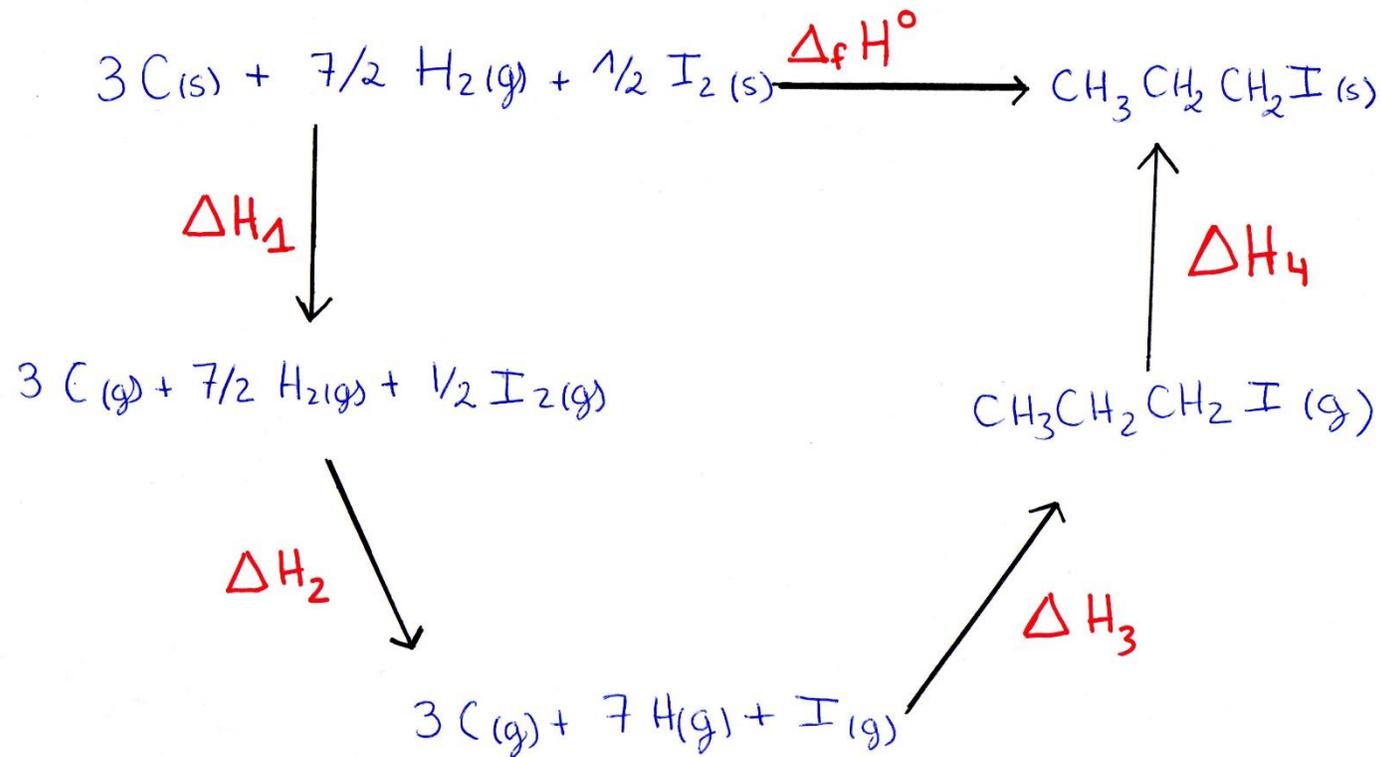
H = U + PV

B) Si la réaction ne fait pas intervenir de composé gazeux, la variation d'enthalpie est égale à la variation d'énergie interne. → $\Delta H = \Delta U$

C) L'entropie est reliée à la notion d'ordre, plus le désordre augmente, plus l'entropie diminue. → C'est l'inverse: plus le désordre augmente plus l'entropie augmente

D) Si la variation d'enthalpie libre de la réaction est positive dans le sens de formation des produits, alors la réaction est spontanée dans ce sens. → NON SPONTANEE dans ce sens

QCM 5:



$$\Delta H_1 = -\frac{1}{2} \Delta H^\circ_{\text{condensation}} \text{I}_2 + 3 \Delta H^\circ_{\text{sublimation}} \text{C} = 30 + 130 \times 3 = 420$$

$$\Delta H_2 = \frac{1}{2} D_{\text{I-I}} + 7/2 D_{\text{H-H}} = \frac{1}{2} x + 7/2 \times 500 = \frac{1}{2} x + 1750$$

$$\Delta H_3 = -2 D_{\text{C-C}} - 7 \times D_{\text{C-H}} - D_{\text{C-I}} = -2 \times 45 - 7 \times 180 - 320 = -90 - 1260 - 320 = -1670$$

$$\Delta H_4 = \Delta H^\circ_{\text{solidification}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} - \Delta H^\circ_{\text{vaporisation}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} = -100 - 50 = -150$$

QCM 5: B

$$\Delta H1 = - \frac{1}{2} \Delta H^0_{\text{condensation}} \text{I}_2 + 3 \Delta H^0_{\text{sublimation}} \text{C} = 30 + 130 \times 3 = 420$$

$$\Delta H2 = \frac{1}{2} D_{\text{I-I}} + 7/2 D_{\text{H-H}} = \frac{1}{2} x + 7/2 \times 500 = \frac{1}{2} x + 1750$$

$$\Delta H3 = - 2 D_{\text{C-C}} - 7 \times D_{\text{C-H}} - D_{\text{C-I}} = - 2 \times 45 - 7 \times 180 - 320 = - 90 - 1260 - 320 = -1670$$

$$\Delta H4 = \Delta H^0_{\text{solidification}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} - \Delta H^0_{\text{vaporisation}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} = -100 - 50 = -150$$

$$\Delta_f H^0 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} (\text{s}) = \Delta H1 + \Delta H2 + \Delta H3 + \Delta H4 = 420 + 1750 + \frac{1}{2} x - 1670 - 150 = \frac{1}{2} x + 350 =$$

$$\frac{1}{2} x + 350 = 450 \rightarrow \frac{1}{2} x = 100 \rightarrow \frac{1}{2} x = \mathbf{200 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

Correction QCM 6

On considère la réaction suivante $\text{XeO}_{4(s)} \rightarrow \text{Xe}_{(g)} + 2 \text{O}_{2(g)}$.

On note son enthalpie $\Delta_r H^0 = -643 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Identifiez les propositions justes :

A) La réaction est endothermique => Exothermique ! $\Delta_r H^0$ négatif

B) L'activité du tétraoxyde de xénon vaut 1 => c'est un solide

C) Une élévation de la température déplace l'équilibre dans le sens indirect

D) La constante d'équilibre de la réaction s'écrit : $K = a_{\text{Xe}(g)} * a_{\text{O}_2(g)}^2$

E) Toutes les propositions sont fausses

Correction QCM 7

On considère la réaction suivante : $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{SO}_{3(g)}$

La pression totale du système est égale à 1bar et demeure constante.

On introduit dans l'enceinte 2 moles de chaque espèce du système, à 600K la constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 2$

Identifiez les propositions justes :

- A) Le quotient réactionnel vaut 4
- B) Le quotient réactionnel vaut 3
- C) La réaction évolue dans le sens direct
- D) La réaction évolue dans le sens indirect
- E) Toutes les propositions sont fausses

Correction QCM 7

$$\text{A) et B) } \Rightarrow Q = \frac{p_{SO_3(g)}^2}{p_{SO_2(g)}^2 * p_{O_2(g)}} = \frac{\left(\frac{n_{SO_3}}{n_T} * P_T\right)^2}{\left(\frac{n_{SO_2}}{n_T} * P_T\right)^2 * \frac{n_{O_2}}{n_T} * P_T} = \frac{n_{SO_3}^2 * n_T}{n_{SO_2}^2 * n_{O_2}} = \frac{2^2 * 6}{2^2 * 2} = 3$$

C) et D) => Lorsque $Q > K$ le système évolue dans le sens indirect (formation des réactifs/ sens 2)

Correction QCM 8

Identifiez les propositions justes :

- A) Une équilibre hétérogène caractérise une vitesse différente pour les deux sens (1 et 2) de réaction => Un équilibre hétérogène qualifie un système comportant des espèces en phases distinctes (liquides, solides, gaz)
- B) L'état d'équilibre peut être qualifié de statique => Il est dit dynamique !
- C) Une des façon de faire baisser la pression d'un système à l'équilibre est de faire diminuer le nombres de moles dans la phase gazeuse
- D) La constante d'équilibre varie en fonction de la température
- E) La loi de Kirchhoff permet de trouver la valeur de la constante d'équilibre à une température T_2 , connaissant sa valeur K_1 à une température T_1
=> C'est la relation de Van't Hoff, ne pas confondre avec la Thermo !