

Correction de l'épreuve de Chimie

PARTIE A



PROBLÈME I (12/60)

1- La solubilité de Ag₂S:

a) $s = 3,68 \cdot 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$ (2 pts)

b) $s = 2 \cdot 10^{-45} \text{ mol.L}^{-1}$ (2 pts)

2- a) équation de conservation du soufre:

* $s_1 = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$
 $s_1 = [S^{2-}] \{ 1 + [H^+]/K_{a2} + [H^+]^2/K_{a1}K_{a2} \}$ (3 pts)

équation de conservation de l'argent:

* $2 s_1 = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$
 $2 s_1 = [Ag^+] \{ 1 + K_1 [NH_3] + K_1 K_2 [NH_3]^2 \}$ (3 pts)

Nota: Pour les équations de conservation on peut se contenter à ce niveau des lignes marquées d'une étoile.

b) $s_1 = 4,67 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$ (2 pts)

PROBLÈME II (26/60)

1. a) $w = 2 + q - \phi - r_{LAM} = 2$ (2 pts)

b) Peut-on choisir arbitrairement :

α) **Non** car on a 3 grandeurs intensives à savoir la température, la pression et la molarité de CO₂ gaz. (2 pts)

β) **Non** car les fractions molaires sont des grandeurs intensives liées. (2 pts)

2. a) L'addition d'une faible quantité de Z (lq) à volume gazeux constant ne modifie ni la valeur des pressions partielles ni la valeur de Π.

Le système reste donc en équilibre dynamique. (2 pts)

b) $\Pi = P(CO_2)^3/P(CO)^3$ n'est pas modifiée par l'addition du gaz inerte à volume gazeux constant :

Le système reste donc en équilibre dynamique. (2 pts)



EI	2	1	0	0
t	2 - ξ	1 - 3 ξ	2 ξ	3 ξ

$3 \xi = 0,96$ soit $\xi = 0,32$

a) $n(Z_2O_3) = 1,68 \text{ mol}; n(CO) = 0,04 \text{ mol};$
 $n(Z) = 0,64 \text{ mol}; n(CO_2) = 0,96 \text{ mol}$ (2 pts)

b) $x(Z_2O_3) = x(Z) = 1$ (2 pts).

c) $K^{\circ}_{1000} = 13,824 \cdot 10^3$ (2 pts).

4. a) Pour le système (S1):

$\Pi_1 = 1$ soit $\Pi_1 < K^{\circ}_{1000}$: La réaction directe (+1) est possible spontanément. Comme les réactifs sont présents elle peut se faire.

Pour le système (S2):

$\Pi_2 = 1$ soit $\Pi_2 < K^{\circ}_{1000}$: La réaction directe (+1) est possible spontanément. Comme Z_2 (sd) est absent du système elle ne peut pas se faire. (2 pts).

b) Pour le système (S1) on a un équilibre dynamique.

Pour le système (S2) on a un équilibre statique. (2 pts).

5. On dispose de l'expression suivante pour l'enthalpie libre standard de la réaction (1):

$$\Delta_r G_T^{\circ} = -278,2 + 0,124 T \ln T - 0,74 T.$$

a) $\Delta_r H_T^{\circ} = -278,2 - 0,124 T$. (2 pts)

$$\Delta_r S_T^{\circ} = 0,616 - 0,124 \ln T$$
 (2 pts).

b) La réaction (1) est exothermique. (2 pts).

PROBLÈME III (22/60)

A. Première partie

A.1)

a) $[A^-] + [OH^-] = [H^+] + [K^+]$ (2 pts).

b) $[K^+] = (6.0,1)/16 = 0,0375 \text{ mol.L}^{-1}$. (2 pts)

$$[A^-] + [AH] = (10.0,1)/16 = 0,0625 \text{ mol.L}^{-1}$$
 (2 pts).

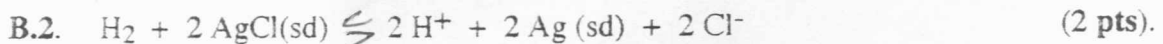
A.2)

a) $\text{pH} = \text{p}K_a + \log [A^-]/[AH]$ (4 pts).

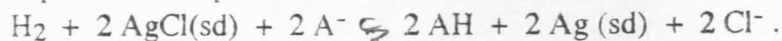
b) $\text{pH} = \text{p}K_a + \log 0,0375/0,025$ (2 pts).

B. Deuxième partie

B.1. La force électromotrice de cette pile n'est pas le potentiel d'électrode du couple $\text{AgCl(sd)}/\text{Ag(sd)}$ car l'électrode à gauche n'est pas l'électrode normale à hydrogène (2 pts).



Nota: l'équation chimique suivante est aussi correcte:



B.3. $E = E^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}) - E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,03 \log\{[\text{Cl}^-]^2 [\text{H}^+]^2\}/P(\text{H}_2)$

$$E = 0,22 - 0,03 \log\{[\text{H}^+]^2\}/P(\text{H}_2) = 0,22 + 0,06 \text{pH} - 0,003$$

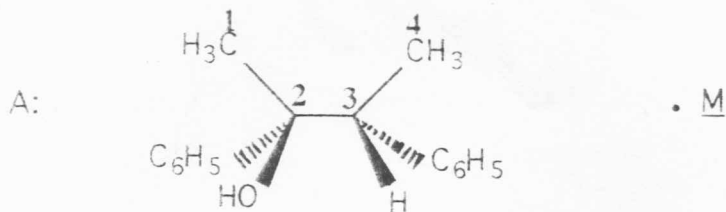
$$E = 0,217 + 0,06 \text{pH}$$
 (4 pts).

B.4. $K_a = 10^{-4,54}$ (2 pts).

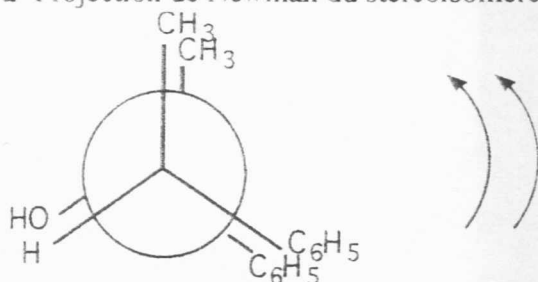
Fin Partie A.

PARTIE B

PROBLÈME I

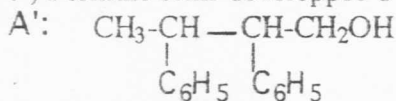


- 1°) Nomenclature systématique de A: 2,3-diphénylbutan-2-ol (2 pts).
 2°) Configuration absolue aux carbones asymétriques de A:
 C2*: -OH > -C6H5 > -C3 > -CH3 (S) (1 pt).
 C3*: -C2 > -C6H5 > -CH3 > -H (R) (1 pt).
 3°) a- Projection de Newman du stéréoisomère A: (2 pts).



b- Configuration Erythro (1 pt).

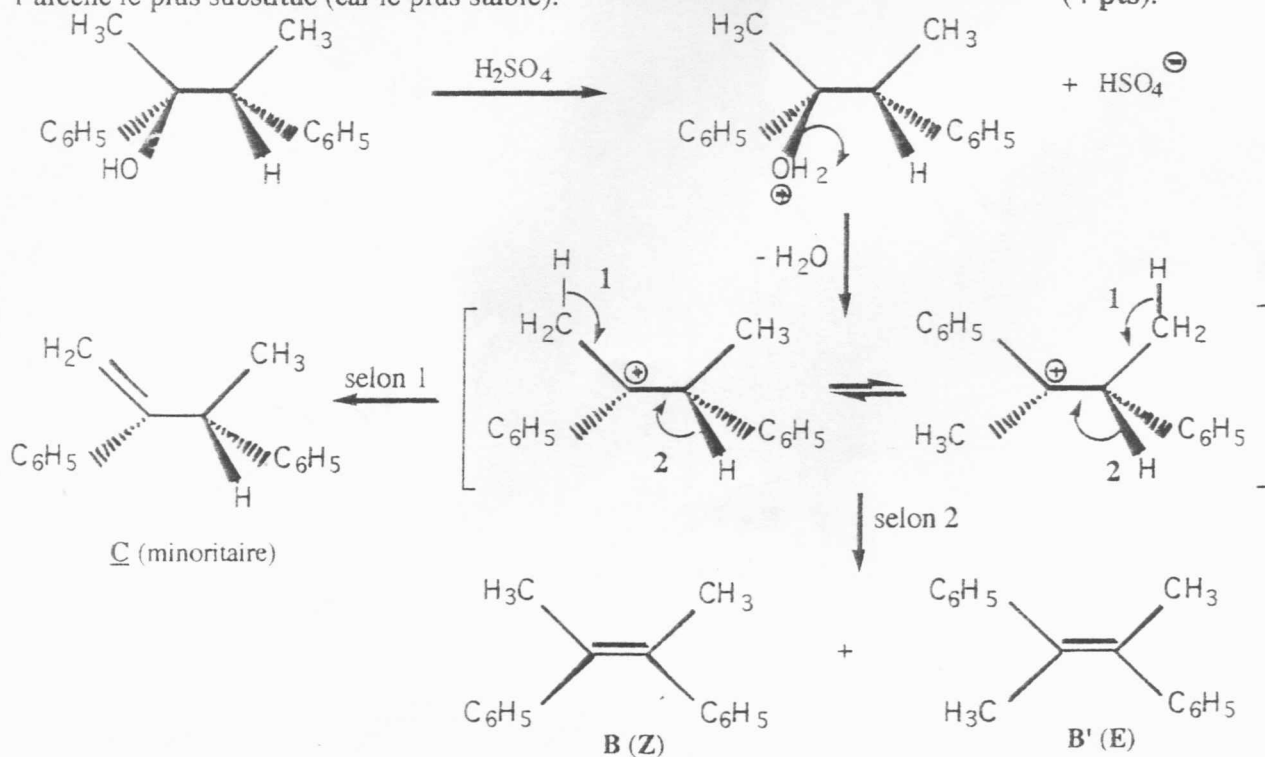
4°) Formule semi-développée d'un alcool primaire A' isomère de position de A.



5°)

a) Structure des composés de B, B' et C. (3 pts)

b) Mécanisme: Déshydration des alcools selon E1: Selon Saïtzev l'alcène majoritaire est l'alcène le plus substitué (car le plus stable). (4 pts).



Nota

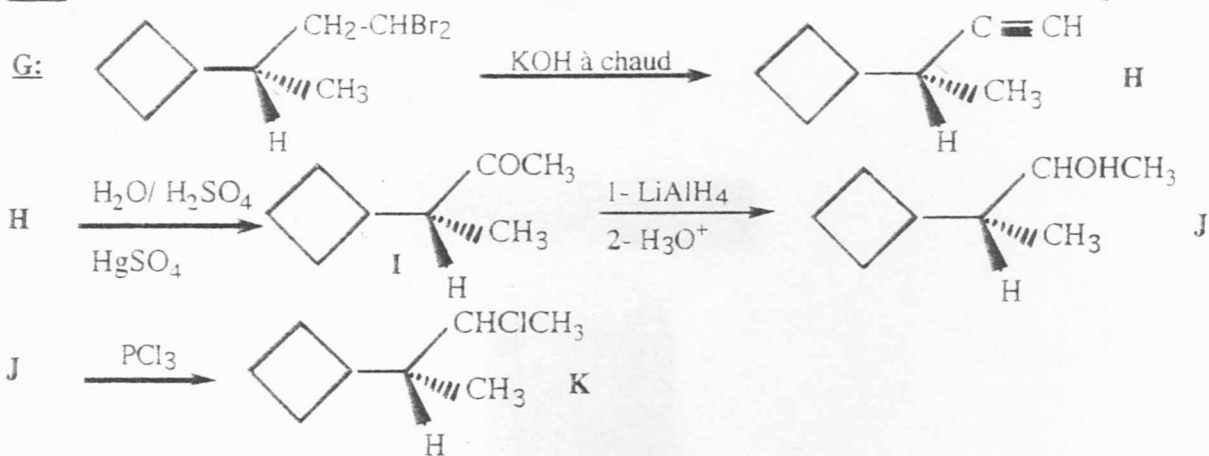
* pour la première étape (1 pt)
* pour la troisième étape (1 pt)

* pour la deuxième étape (1 pt)
* pour la quatrième étape (1 pt)

PROBLÈME II:

A 1)

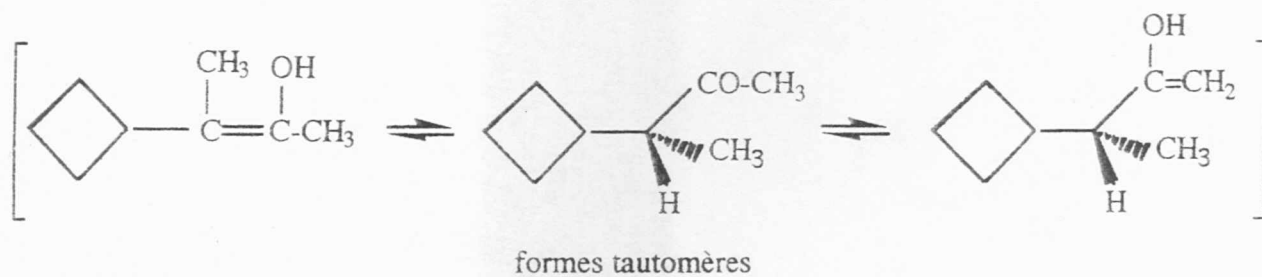
(8 pts).



Nota: Attribuer 2 pts par composé.

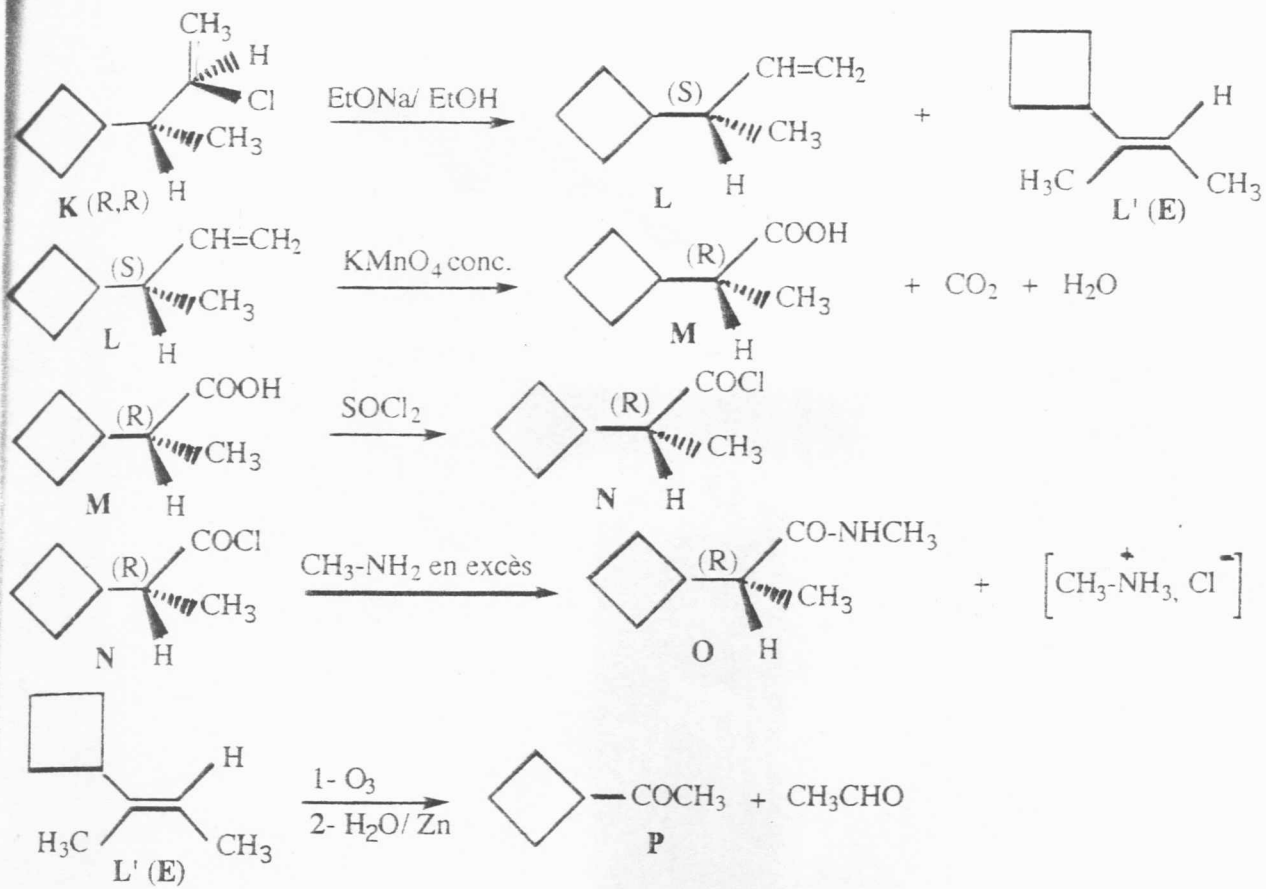
A 2) Equilibres céto-énoliques correspondant au composé I:

(3 pts).



B 1)

(9 pts)



Nota:

- * Pour les produits L ; L' et M attribuer 1 pt.
- * Pour les produits N ; O et P attribuer 2 pts.

B 2) Mécanisme réactionnel de l'étape K donne L + L': Elimination E2 (4 pts).

- EtONa/EtOH: base forte- mécanisme concerté - réaction stéréospécifique- on passe par un état de transition.

- L'alcène majoritaire est de configuration E
- L'alcène minoritaire est de configuration absolue (S)

