



Toute reproduction même partielle, en dehors du cadre du Tutorat, sans l'autorisation des auteurs est interdite.

PCEM 1
ANNEE UNIVERSITAIRE 2007-2008

CORRECTION EPREUVE DE CHIMIE

Date : 16 Novembre 2007

Tutrices : Lachaume Noémie, Cru Danelon Adriana, Dupont Madeleine, Gauthier Diane-Cécile.

Question 1 : Bonnes réponses A et E

A : ${}^1_1\text{H}$ donc $Z=A$

B- : Le numéro atomique Z définit le nombre de protons.

C : Pour le ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, on a 20 protons, 20 électrons car l'atome est neutre et $A-Z$ soit 20 neutrons. Le nombre de nucléons est 40 soit protons + neutrons.

D : Dans ${}^{32}_{16}\text{S}^{2-}$, il y a 16 protons et $16+2=18$ électrons. Il y a donc une différence de 2.

E : Un atome peut donner naissance à plusieurs ions, comme le Fer qui donne Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Question 2 : Bonnes réponses C et E

A : Des isotopes ont le même Z et des A différents.

B : La charge d'un anion est du au nombre d'électrons.

Question 3 : Bonnes réponses A, C et E

D : On arrache les électrons de 4s en premier.

Question 4 : Bonne réponse B

A : L'électronégativité augmente de gauche à droite dans la classification périodique (hormis les gaz rares qui ne sont pas électro-négatifs, de structure $ns^2 np^6$). Donc, les atomes les plus électro-négatifs sont les halogènes de structure $ns^2 np^5$.

Question 5 : Bonnes réponses A, D et E

A : La sous-couche s a au max 2 électrons, la p au max 6 électrons, la d au max 10 électrons et la f au max 14 électrons.

C : On remplit la 4s avant la 3d.

Question 6 : Bonne réponse D

Question 6 :

A- FAUX. NO : $\text{O}=\ddot{\text{N}}\cdot$ AXIE? . L'électron célibataire occupe une orbitale comme un doublet.

B- FAUX.

C- FAUX.

D- VRAI.

E- FAUX.

Question 7 : Réponse A, C, D, E

SO2 : AX2E1, Trigonale coudée

BCl3 : AX3, Trigonale

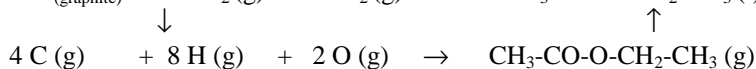
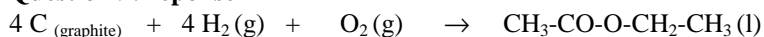
PH3 : AX3E1, Pyramidale tétraédrique

H3PO4 - : AX4, Pyramidale tétraédrique

SOCl2 : AX3E1, Pyramidale tétraédrique

Question 8 : réponse D

Rappel : l'enthalpie standard de formation d'un constituant est l'enthalpie de la réaction qui permet la formation de ce constituant à partir de corps simples.

Ex de corps simples : C (graphite), Br₂ (g), O₂ (g), N₂ (g)...**Question 9: réponse D**

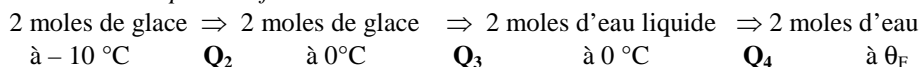
$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_1 &= 4 \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}) + 4 D_{\text{H-H}} + D_{\text{O=O}} - 8 D_{\text{C-O}} - 2 D_{\text{C-C}} - D_{\text{C=O}} - \Delta H^\circ_2 \\ &= 4 \times 715 + 4 \times 430 + 500 - 8 \times 415 - 2 \times 360 - 2 \times 350 - 700 - 20 \\ &= -380 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Question 10 : la réponse C est fautive (et donc à cocher)**Question 11 : réponses A et E****Question 12 : réponse B**On utilise l'expression : $\delta Q = C_P^\circ \cdot n \cdot dT \rightarrow Q_1 = 5 C_P^\circ(\text{liq}) \times (\theta_F - 50)$

NB : il n'est pas nécessaire, dans cet exercice, de convertir les températures de Degré en Kelvin, puisque l'on s'appuie sur des différences de températures.

$$\text{Ex : } (\theta_F + 273 - 50 - 273) = (\theta_F - 50)$$

Il ne faut cependant pas oublier que les températures s'expriment en Kelvin pour la thermodynamique.

Chaleur émise par le refroidissement de l'eau :

$$Q_2 = 2 C_P^\circ(\text{glace}) \times 10$$

$$Q_3 = 2 \Delta_{\text{fus}} H^\circ \quad \text{car } \Delta H = \delta Q_P \text{ (définition de l'enthalpie) et } \Delta H = n \cdot \Delta H^\circ$$

$$Q_4 = 2 C_P^\circ(\text{liq}) \times \theta_F$$

$$\delta Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 5 C_P^\circ(\text{liq}) \times (\theta_F - 50) + 2 C_P^\circ(\text{glace}) \times 10 + 2 \Delta_{\text{fus}} H^\circ + 2 C_P^\circ(\text{liq}) \times \theta_F = 0$$

$$\theta_F = [250 C_P^\circ(\text{liq}) - 20 C_P^\circ(\text{glace}) - 2 \Delta_{\text{fus}} H^\circ] / [7 C_P^\circ(\text{liq})] = (250 \times 100 - 20 \times 40 - 2 \times 5000) / (7 \times 100) \approx 14000 / 700 = 20^\circ\text{C}$$

NB: la capacité calorifique n'a été introduite dans le cours de thermodynamique que depuis l'année dernière. Elle n'est pas tombée au concours de l'année dernière, alors pourquoi pas cette année?

Question 13 : réponse B $\Delta_r H^\circ < 0$ (énoncé), il s'agit par définition d'une réaction exothermique.

$$\text{Loi de Van't Hoff : } d \ln K / dT = \Delta_r H^\circ / (RT^2)$$

Lorsque l'on augmente la Température, la réaction est favorisée dans le sens exothermique.

La réaction est donc favorisée dans le sens indirect.

Question 14 : réponse B

La pression ne concerne que les composés sous forme de gaz.

Calcul de Δn (différence des coeff. stoechiométriques des gaz) :

$$\Delta n = n(\text{produits}) - n(\text{réactifs}) = 2 - 1 = 1$$

Lorsque l'on augmente la Pression totale de gaz, cela revient à favoriser l'élément contenant le plus de moles de gaz.

Comme ici $\Delta n > 0$, l'augmentation de la P_{tot} favoriserait la production de produits.

Or, d'après la loi d'opposition à la perturbation du système, la réaction va dans le sens de la diminution de l'élément favorisé.

Ici, la réaction favorise le sens de la diminution de CO (g), il favorise donc le **sens indirect**.

Question 15 : réponse C

L'ajout d'un **gaz inerte augmente le nombre de moles totales de gaz (n_{tot})** mais il n'agit ni sur la réaction.

Or nous sommes ici dans des conditions à T et V constants.

Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$ d'où $P/n = \text{constante}$

$P_{\text{CO}} = [n_{\text{CO}} / n_{\text{tot}}] \times P_{\text{tot}}$ or $P_{\text{tot}} = (n_{\text{tot}} RT) / V$ en remplaçant, on obtient:

$$P_{\text{CO}} = (n_{\text{CO}} RT) / V \quad \text{donc } P_{\text{CO}} = \text{constante}$$

Bien que l'ajout de gaz inerte augmente n_{tot} cela n'entraîne aucun retentissement sur l'évolution du sens de la réaction, car **P_{CO} à T et à V constant est indépendant de n_{tot}** .

Question 16 : réponse D

On réalise un tableau d'avancement de la réaction:

2 C (s)	+	O₂ (g)	\rightleftharpoons	2 CO (g)
1 mole		1 mole		0
1 - 2x		1 - x		2x

$K_p = [P_{\text{CO}} / P^\circ]^2 \times [P^\circ / P_{\text{O}_2}]$ car K_p ne prend en compte que les gaz.

or $P_i = (n_i / n_{\text{tot}}) \times P_{\text{tot}}$ et $n_{\text{tot}} = 2x + (1-x) = x + 1$

$$P_{\text{CO}} = (2x / (x + 1)) \times 1$$

$$P_{\text{O}_2} = (x - 1 / x + 1)$$

$$K_p = (2x / (x + 1))^2 \times (x + 1 / x - 1) = 4x^2 / (1-x)(1+x)$$

Question 17 : réponse C

Il ne reste que 80% de Carbone à l'équilibre :

$$1 - 2x = 0,8 \quad \text{soit } x = 0,1$$

en remplaçant x par 0,1, on obtient la valeur approchée de **$K_p = 0,04$**

Question 18 : réponse B

Application de la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = -217 + 62 + 75 = -80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Question 19 : réponse C

D'après le cours : $\mu_i^\circ = dG_i^\circ / dv_i$ or ici tous les coefficients stoechiométriques

$$v_i = 1$$

On peut appliquer la loi de Hess : $\Delta_r G^\circ = -153 + 62 + 51 = 113 - 153 = -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Question 20 : réponse B

Application de l'expression définissant $\Delta_r G^\circ$: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r S^\circ = (-80 + 40) / 298 = -1,34 \cdot 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -134 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Question 21 : réponse B

D'après le cours : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

Question 22 : réponse A

Par application de la formule ci dessus, on obtient :

$$\ln K = (40 \cdot 10^3) / (8,31 \cdot 298) \approx (40 \cdot 10^3) / (8 \cdot 300) = 10^4 / 600 = 0,16 \cdot 10^2 = 16$$

Question 23 : Bonne réponse D

Solution d'un acide faible et d'une base faible : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$.

Question 24 : Bonne réponse A

Chlorure d'ammonium NH_4^+ : acide faible donc $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_0)$.

Question 25 : Bonne réponse C

Mélange base faible/base forte : pH de la base forte.

$$\text{Donc } \text{pH} = 14 + \log C_0$$

Attention à la dilution ! $C_0 = [K^+] = 0,1 \text{ M}$

(Facteur de dilution = $V / 2V = \frac{1}{2}$)

Question 26 : Bonne réponse B

Question 27 : Bonne réponse C

Question 28 : Bonne réponse D

Question 29 : Bonne réponse A

Question 30 : Bonnes réponses C et E

Un acide fort est toujours totalement dissocié quelle que soit la dilution. L'acide conjugué d'une base forte est un acide inactif. Pour deux solutions A et B, $C_A V_A = C_B V_B$ uniquement à l'équivalence.

Question 31 : Bonne réponse D

$K_s = 108 \text{ s}^5$ Donc $s = (K_s/108)^{1/5} = (10^{-17}/108)^{1/5} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. (obtenu par élimination)

Question 32 : Bonnes réponses A, B, D, E

La solubilité du carbonate de fer III dépend du pH car CO_3^{2-} est une base faible.

La dissolution du carbonate de fer III est endothermique par conséquent « s » augmente lorsqu'on augmente la température.

Question 33 : Bonne réponse A

$\text{Zn}(\text{OH})_2 (s) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} (aq) + 2\text{HO}^- (aq)$ $K_s = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2$ donc $-\log K_s = -\log [\text{Zn}^{2+}] - \log (\text{HO}^-)^2$
Donc $pK_s = pZn^{2+} + 2 pHO^-$ (1) Or $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$ donc $pH + pOH^- = 14$ et $pOH^- = 14 - pH$
On remplace alors l'expression de pHO^- dans (1) !

Question 34 : Bonne réponse D

$K_s = 10^{-16,4} = 4 \text{ s}^3$ donc $pK_s = -\log 2^2 - 3 \log s = -2 \log 2 + 3 pZn^{2+}$ car $s = [\text{Zn}^{2+}]$
De plus $\log 0,2 = \log 2 - 1$ et $\log 0,2 = -0,7$ donc $\log 2 = -0,7 + 1 = 0,3$ Donc $pZn^{2+} = (pK_s + 2 \log 2)/3 = 17/3 = 5,6666$

Question 35 : Bonne réponse B

Solution saturée : $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 2s = 2[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}$ Donc $-\log [\text{HO}^-] = -\log 2 - \log [\text{Zn}^{2+}]$ et $pOH^- = -0,3 + 5,67 = 5,37$
Or $pOH^- + pH = 14$ donc $pH = 14 - pOH^-$

Question 36 : Bonne réponse D

PO_4^{3-} prédomine car $pH > 12,1$

Question 37 : Bonne réponse C

$K_s = [\text{Mg}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 (2s)^2 = 108 \text{ s}^5$ Donc $s = (10^{-29})^{1/5} = 10^{1/5} (10^{-30})^{1/5}$

Question 38 : Bonnes réponses D et E

A : Un oxydant capte les électrons.

B : Un réducteur cède les électrons.

C : Une réaction redox peut se faire en solution aqueuse, avec des gaz ou des solides.

Question 39 : Bonnes réponses C et E

B : L'ion permanganate : MnO_4^- . donc c'est +VII.

C : C'est +III.

D : C'est +VI.

Question 40 : Bonnes réponses A, C et D

✓ VRAI.

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}] [\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}$$
$$= E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log [\text{H}^+]^m + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$
$$= E^{\circ} - \frac{0,06 m}{n} \text{pH} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$
$$= E^{\circ'} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Question 41 : Bonne réponse D

$x + 4(-2) = -2$ donc $x = 6$ (VI)

Question 42 : Bonne réponse D

Question 43 : Bonne réponse B $\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{CrO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^2}{[\text{CrO}_3^{3-}]}$$

$$= E_2^\circ + 0,02 \log [\text{H}^+]^2 + 0,02 \log \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_3^{3-}]}$$

$$\Rightarrow E_2' = E_2^\circ + 0,02 \log [\text{H}^+]^2$$

$$= E_2^\circ + 0,04 \log [\text{H}^+]$$

$$= E_2^\circ - 0,04 \text{ pH}$$

Question 44 : Bonnes réponses A, B et D

A : Il vaut III.

B : Son potentiel standard dans les conditions standard est plus faible.

C : Le nombre d'oxydation maximal du chrome est VI.

E : Le potentiel d'électrode de ce couple ne dépend pas du pH car aucun H^+ n'est échangé dans la demi-équation électronique.

Question 45 : Bonne réponse D

Si $[\text{Ao}] = [\text{Bo}]$

$$V = k[\text{A}][\text{B}] = k[\text{A}]^2$$

Alors comme V s'exprime en $\text{mol/L} \cdot \text{s}^{-1}$ et $[\text{A}]^2$ s'exprime en $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$

Alors k s'exprime en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

Question 46 : Bonne réponse C

La réaction est du premier ordre donc $[\text{A}] = [\text{Ao}] \exp(-kt)$

Avec $[\text{A}] = [\text{HbO}_2] = 0,6[\text{HbO}_2]_0$ car 40% de HbO_2 à disparu il reste donc 60% de la concentration de HbO_2 à l'initial.

Donc : $\ln([\text{HbO}_2]/[\text{HbO}_2]_0) = -kt$ D'où $k = -(\ln 0,6 / 3 \cdot 10^3) = 0,5 / 3 \cdot 10^3 = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Remarque : Comment peut on exprimer la vitesse de la réaction?

$$V = -d[\text{HbO}_2]/dt = d[\text{Hb}]/dt = d[\text{O}_2]/dt = k[\text{HbO}_2]$$

Question 47 : Bonnes réponses A et C

$$T_{1/2} = \ln 2 / k = 0,7 / 1,66 \cdot 10^{-4} = 7 / 16,6 \cdot 10^{-4} = 0,44 \cdot 10^4 \text{ s}$$

Question 48 : Bonne réponse B

D'après la formule : $V = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^\alpha [\text{O}_2]^\beta$

Comme V est proportionnelle à Po_2 or $PV = nRT$ $P = nRT / V = CRT$

Donc V est donc bien proportionnelle à $[\text{O}_2]$. Comme V est proportionnelle à $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$

Alors : alpha vaut 1 et beta vaut 1

Soit $V = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{O}_2]$

Question 49 : Bonne réponse D

Les ordres partiels sont alpha et beta

L'ordre global correspond à alpha + beta, donc $1 + 1 = 2$

Question 50 : Bonnes réponses B et D

Justification A, B et C

$$[[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 = 3,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$k' = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

$$V = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{O}_2] = k'[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \quad (k[\text{O}_2] = k' \rightarrow \text{Pseudo ordre 1})$$

On sait que $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

On cherche t : $\ln([\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] / [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0) = -k't \Leftrightarrow \ln(0,2/3,2) = -0,5t \Leftrightarrow \ln 16 = 0,5t \Leftrightarrow T = 2 \ln 16 = 8 \ln 2 = 8 \times 0,7 = 5,6 \text{ h}$

Justification pour D et E :

On cherche $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$: $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 \exp(-k't) = 3,2 e^{-1} = 3,2/e = 3,2/2,7 = 1,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Question 51 : Bonne réponse E

Quand $[\text{A}] \times 2 \rightarrow V \times 2$ Donc on est en ordre 1 par rapport à A, D'où $V = k'[\text{A}]$ (car $k' = k[\text{B}]$ avec $[\text{B}]$ constant)

Quand $[\text{B}] \times 2 \rightarrow [V]/2$ Donc on est en ordre -1 par rapport à B, d'où $V = k''[\text{B}]^{-1}$ (car $k'' = k[\text{A}]$ avec $[\text{A}]$ constant)

Donc $V = k[\text{A}][\text{B}]^{-1}$ Remarque : L'ordre global est de 0 (-1 + 1)

Question 52 : Bonne réponse B et E

Loi d'Arrhénius : $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$ avec E_a qui s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

On sait d'après le cours : Si T augmente, alors k augmente, et V augmente. Si E_a augmente, k diminue, et V diminue

Un catalyseur diminue E_a , ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse de réaction

Question 53 : Bonne réponse C

Tous ces groupements commencent par un Carbone, donc il faut regarder le rang d'après et classer les composés par ordre de priorités selon les règles de CIN. $Br > Cl > O > N$

Remarque : $C=N > CH_2NH_2$ car il faut ouvrir la triple liaison. Donc c'est « comme si » dans $C=N$ le Carbone est lié à 3 atomes d'Azote. Alors que CH_2NH_2 est lié à 1 N et 2 H.

Question 54 : Bonne réponse B

On sait que les formes équatoriale, équatoriale sont plus stables que les formes axiale, axiale.

Pour pouvoir résoudre la question, il faut arriver à passer d'une forme chaise à une forme « cyclique ». Ce qui permet de voir que seuls les composés B et C sont cis en 1, 3.

Le composé E est un 1, 4 donc celui là est a éliminé directement.

Question 55 : Bonnes réponses A, B et D

Une molécule chirale est une molécule non superposable à son image dans un miroir plan. Une molécule sans carbone asymétrique n'est pas chirale (sauf quelques exceptions vues dans le cours). Une molécule avec un carbone asymétrique est chirale

Une molécule avec plusieurs carbones asymétriques n'est pas forcément chirale, si elle a un plan de symétrie ou un centre de symétrie.

Remarque: Un carbone asymétrique est hybridé sp^3 et à 4 composants différents.

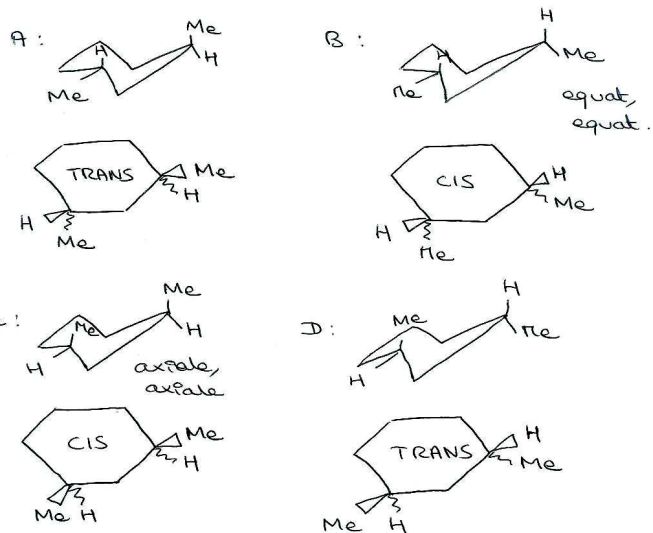
A : La molécule à 2 C^* mais a aussi un plan de symétrie. Elle est donc achirale.

B : La molécule à 2 C^* et est chirale.

C : La molécule n'a pas de C^* donc ce n'est pas une molécule chirale.

D : La molécule à 2 C^* mais a aussi un plan de symétrie. Elle est donc achirale.

E : La molécule n'a pas de C^* donc ce n'est pas une molécule chirale.



Question 56 : Bonne réponse B

Justification ci-dessus

Question 57 : Bonne réponse B

Pour déterminer une configuration R ou S, le carbone doit obligatoirement être asymétrique. On nomme les groupements du C^* par ordre de priorités. Si le groupement 4 (souvent l'H) est en arrière :

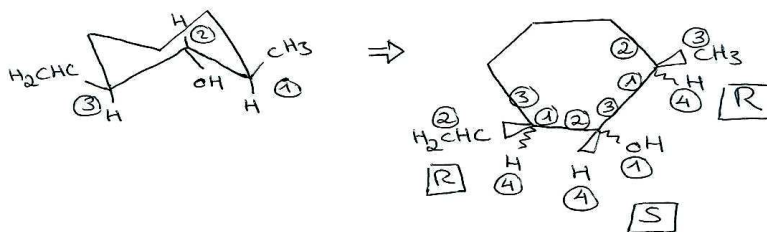
Et qu'on tourne dans le sens horaire alors le C^* est R

Et qu'on tourne dans le sens anti horaire alors le C^* est S

Si le groupement 4 (souvent l'H) est en avant :

Et qu'on tourne dans le sens horaire alors le C^* est S

Et qu'on tourne dans le sens anti horaire alors le C^* est R

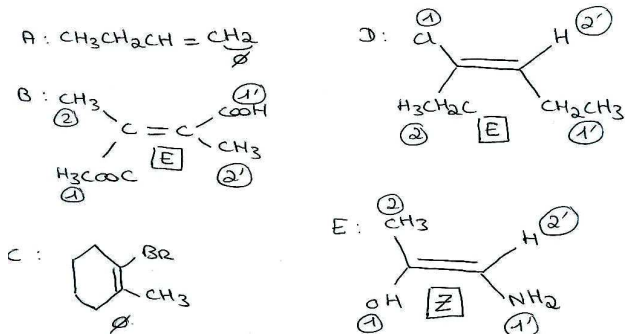


Question 58 : Bonne réponse B et D

On nomme les groupements autour de la double liaison par ordre de priorité.

Pour la molécule A on ne peut pas avoir de configuration Z ou E car le carbone CH_2 a deux groupements identiques.

Pour la molécule C, comme on est en présence d'une cycle il n'y a pas de configuration Z ou E. (On a une isomérisie cyclanique)



Question 59 : Bonnes réponses C et D

Question 60 : Bonnes réponses A, B et D