

Correction de l'épreuve de Chimie

PARTIE A

PROBLÈME I

1°) Un système divisé en deux compartiments notés I et II; un compartiment contient le solvant pur (généralement de l'eau pure) et l'autre une solution aqueuse d'un soluté non ionique. Les deux compartiments sont séparés par une paroi semi-perméable rigide, thermoconductrice, qui laisse diffuser les molécules du solvant et qui est rigoureusement impénétrable aux molécules du soluté. Initialement les deux compartiments sont à la même pression. Lorsque le solvant traverse la membrane le système atteint un état d'équilibre; la pression hydrostatique de la solution P_B devient supérieure à P_A d'où $P_B = P_A + \Pi$; Π étant la pression osmotique de la solution.

2°)

Pour le solvant pur on a : $\mu_A(T, P_A) = \mu_A^*(T, P_A)$

Pour la solution on a : $\mu_B(T, P_B, x_A) = \mu_B^*(T, P_B) + RT \ln x_A$

A l'équilibre on a $\mu_A^*(T, P_A) = \mu_B^*(T, P_B) + RT \ln x_A$
 $\mu_B^*(T, P_B) - \mu_A^*(T, P_A) = -RT \ln x_A$

Le premier terme de cette expression n'est autre que la variation du potentiel chimique en fonction de la pression

$$\left(\frac{\partial \mu_A^*}{\partial P} \right)_T = V_A^* ; \quad \int d\mu_A^* = V_A^* dP \quad ; \quad \mu_B^*(T, P_B) - \mu_A^*(T, P_A) = V_A^* (P_B - P_A) = V_A^* \Pi$$

d'autre part $x_A = 1 - x_B$ $-RT \ln(1 - x_B) = RT x_B$ $\Pi = (RT/V_A^*) x_B$

3°) a) $x_B = n_B/(n_B + n_A) = n_B/n_A$ $n_A \gg n_B$ $\Pi = (RT/n_A V_A^*) n_B$

b) $C_B = n_B/V$ avec $V = \text{volume de la solution} = n_A V_A^*$ $\Pi = RT C_B$

4°) $x_B = 1,8012 \cdot 10^{-4}$; $V_A^* = 18,0685$; $\Pi = 0,243 \text{ atm.}$

PROBLÈME II

A-1) : il s'agit d'une pile sans jonction

A-2) : $1/2 H_2 + AgCl(s) \rightarrow H^+ + Ag + Cl^-$

A-3) $E = E^\circ(AgCl / Ag) - E^\circ(H^+ / H_2) - 0,06 \log \frac{[Cl^-][H^+]}{P_{H_2}^{1/2}}$

A-4) $E^\circ(AgCl / Ag) = E^\circ(Ag^+ / Ag) + 0,06 \log K_s$

A-5) $K_s = 2,15 \cdot 10^{-10}$

B)

B-1) : solution saturée ; $[Ag^+] = [Cl^-] = 1,466 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

B-2) a) Précipitation de AgCl

b) $s = 2,15 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.

C)

$$s = [Ag^+] \left\{ 1 + \frac{[NH_3]^2}{K_d} \right\}$$

$$\text{d'où } s^2 = K_s \left\{ 1 + \frac{[NH_3]^2}{K_d} \right\}$$

$$\text{or } s = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[NH_3]^2 = 2,93 \quad [NH_3] = 1,71 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{concentration d'ammoniac non complexée.}$$

$$[NH_3]_0 = [NH_3] + 2[Ag(NH_3)^+] = 1,91 \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où la quantité de NH_3 à ajouter dans $100 \text{ cm}^3 = 0,191 \text{ mol}$.

PROBLÈME III

A-1) : UO_2 et UF_4 sont deux solides purs leurs fractions molaires ne varient pas lorsque le système évolue

A-2) a) $w = 2$

b) deux variables intensives ; oui

c) trois variables intensives ; non

B-1) sens inverse

B-2) a) sens inverse

b) aucune évolution

C-1) sens directe

C-2) sens inverse

D-1) La réaction est exothermique

D-2) Le rendement est meilleur à 200°C

D-3) Pour des raisons cinétiques

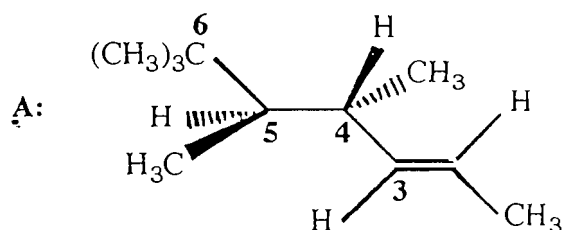
D-4) $X_{H_2O} = r/(1+r)$; $X_{HF} = 1/(1+r)$

D-5) $K^\circ(200^\circ\text{C}) = 1,18 \cdot 10^4$ $K^\circ(300^\circ\text{C}) = 3,136 \cdot 10^3$

Fin Partie A

PARTIE B

PROBLÈME I



1°) Configuration absolue des carbones asymétriques de A.

C4: C5 > C3 > -CH₃ > -H configuration absolue (R)

C5: C6 > C4 > -CH₃ > -H configuration absolue (R)

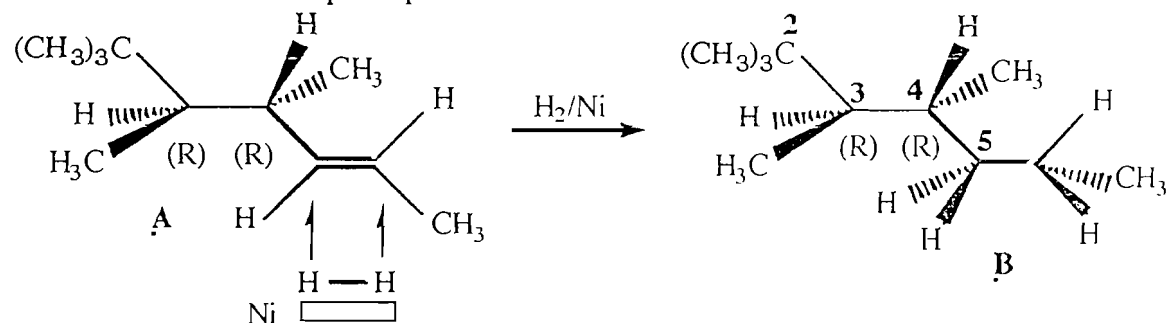
2°) Isomérisie géométrique du composé A: isomère E

3°) Nom de l'alcène A: (E)- (4R, 5R) - 4,5,6,6- tétraméthylhept -2- ène

L'hydrogénation catalytique (H₂/Ni) de A, engendre la formation d'un alcane optiquement actif B.

4°) Mécanisme réactionnel de l'étape de formation de B.

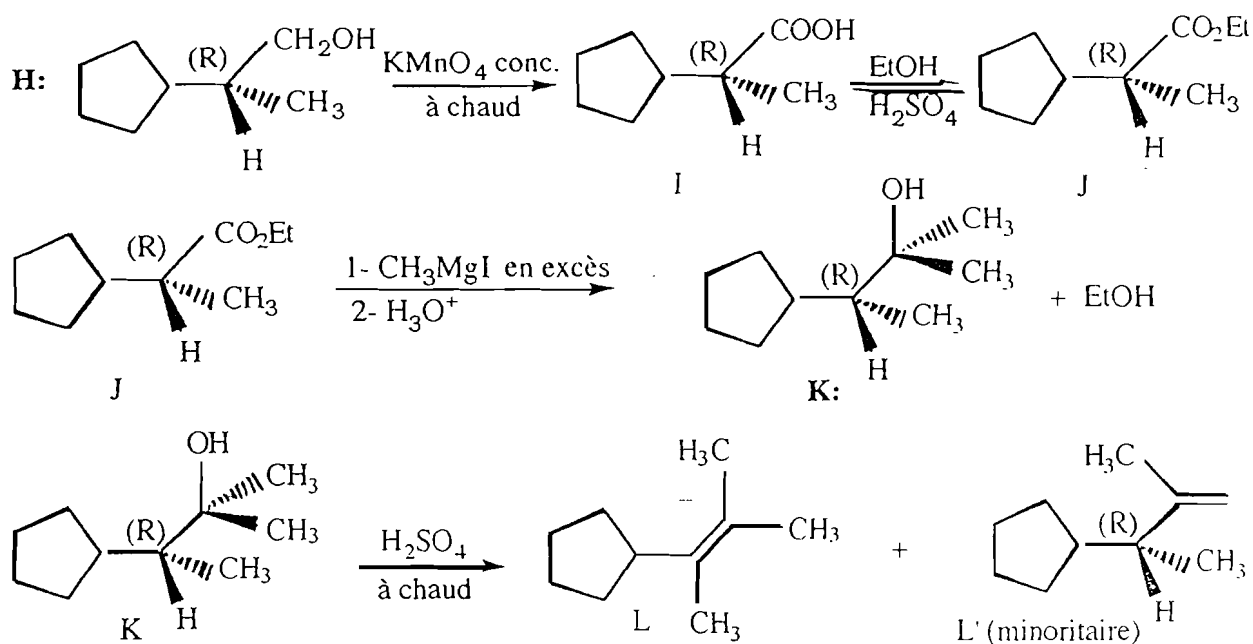
- Réaction stéréospécifique: addition "cis"



5°) Nom de l'alcane B: (3R,4R) - 2,2,3,4- tétraméthylheptane

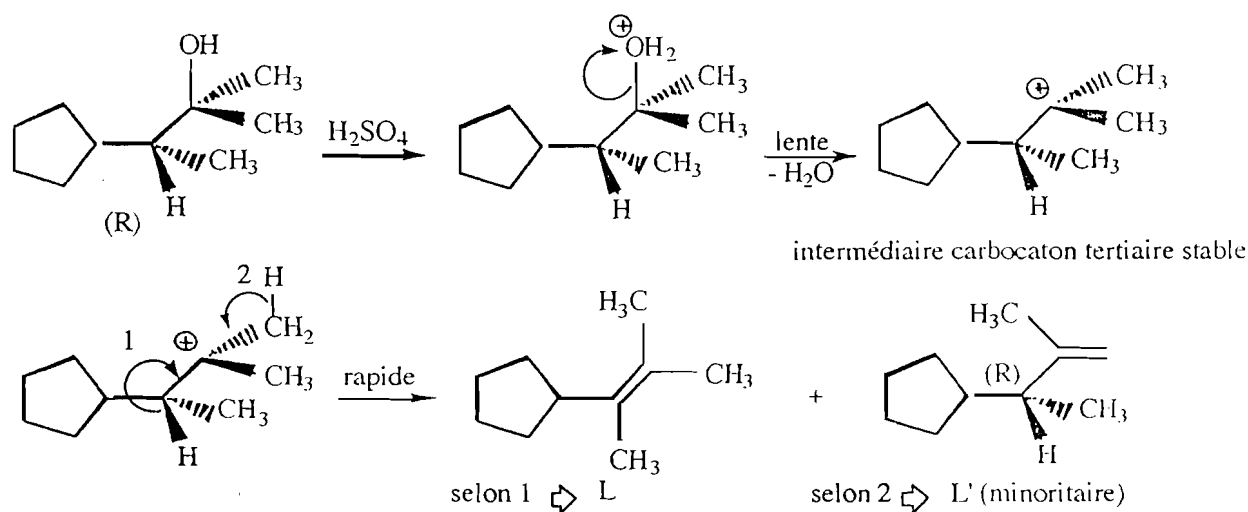
EXERCICE 2:

Question 1: a- Formule des composés I, J, L et L'.

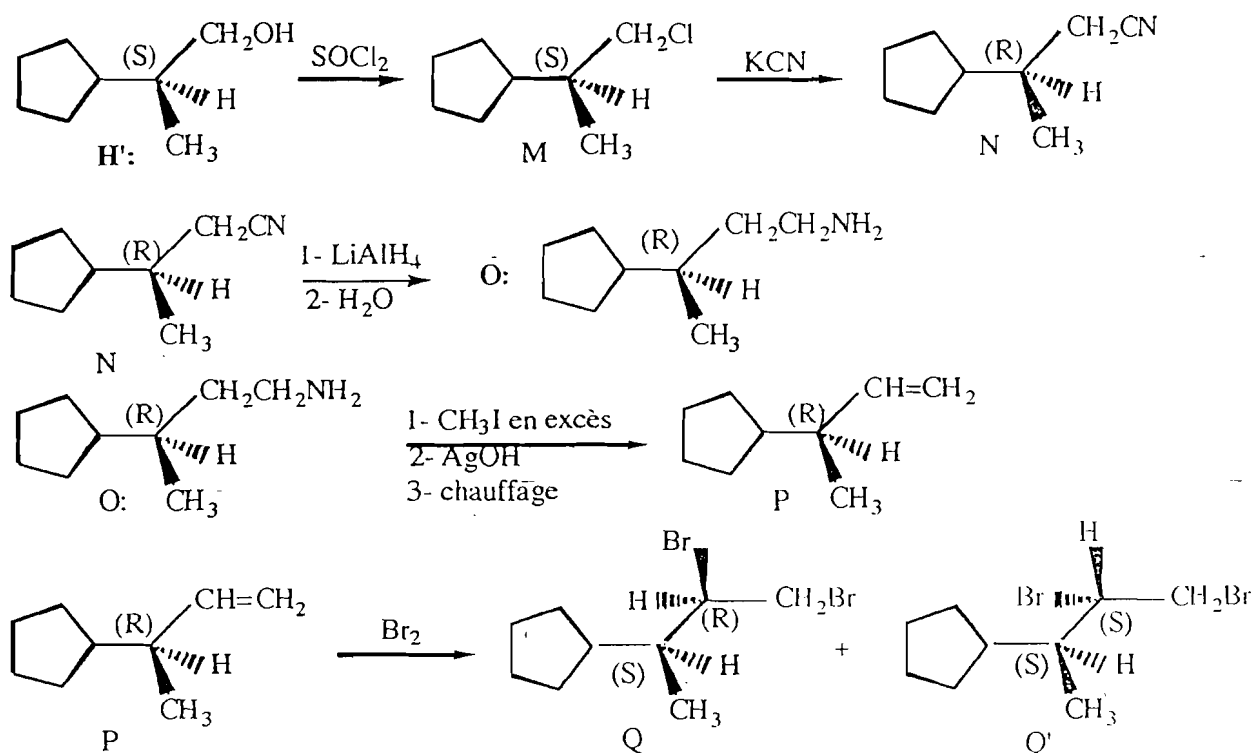


b- Mécanisme réactionnel de l'étape K donne L + L'.

- Déshydratation des alcools en milieu acide: Elimination de type E1

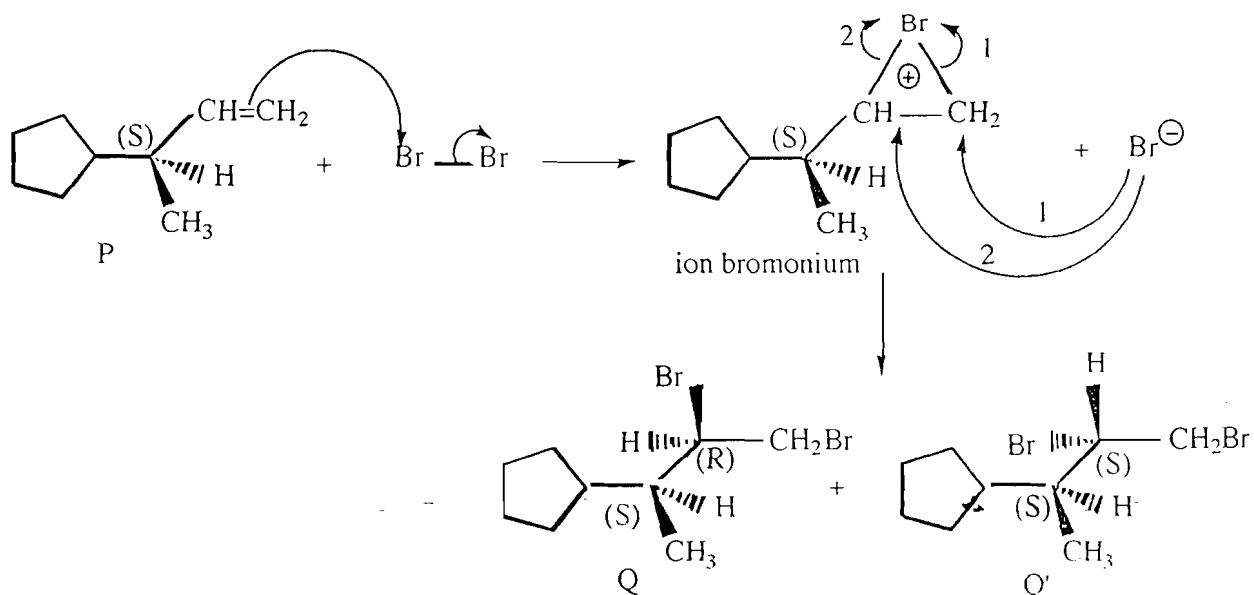


Question 2: a- Formule semi-développée des composés M, N, P, Q et Q'.



b- Mécanisme réactionnel de l'étape P donne Q + Q'

- Trans- addition - passage par l'ion bromonium:



c- Relation stéréochimique entre Q et Q': diastéréoisoméris.

Fin Partie B.