

Correction de l'épreuve de Chimie

PARTIE A



**PROBLÈME I (12/60)**

1- La solubilité de Ag<sub>2</sub>S:

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:

\*  $2s_1 = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$

$2s_1 = [Ag^+] \{ 1 + K_1 [NH_3] + K_1K_2 [NH_3]^2 \}$  (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 CO<sub>2</sub> 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).

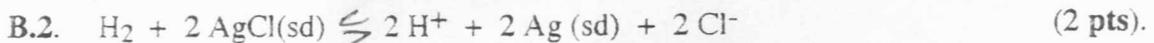
A.2)

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

b)  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log 0,0375/0,025$  (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.  $E = E^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}) - E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,03 \log\{[\text{Cl}^-]^2 [\text{H}^+]^2\}/P(\text{H}_2)$

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

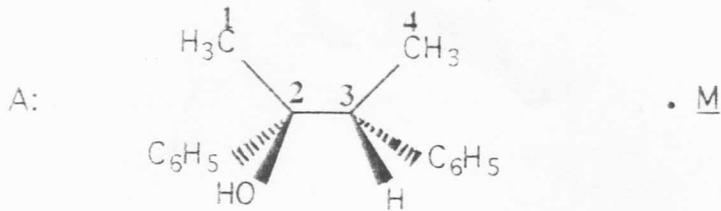
$$E = 0,217 + 0,06 \text{pH}$$
 (4 pts).

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

Fin Partie A.

**PARTIE B**

**PROBLÈME I**

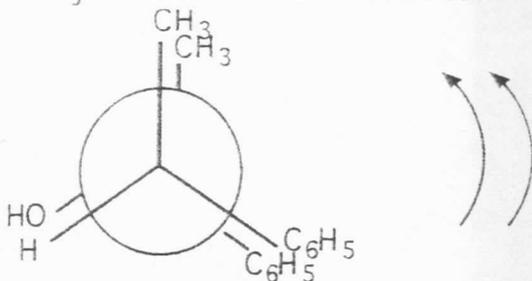


1°) Nomenclature systématique de A: 2,3-diphénylbutan-2-ol (2 pts).

2°) Configuration absolue aux carbones asymétriques de A:  
 C2\*: -OH > -C6H5 > -C3 > -CH3 (S) (1 pt).

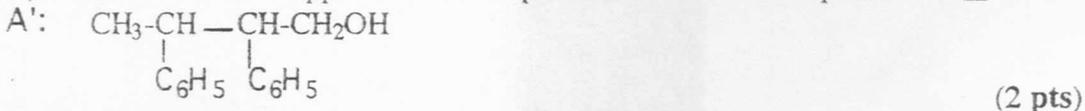
C3\*: -C2 > -C6H5 > -CH3 > -H (R) (1 pt).

3°) a- Projection de Newman du stéréoisomère A: (2 pts).



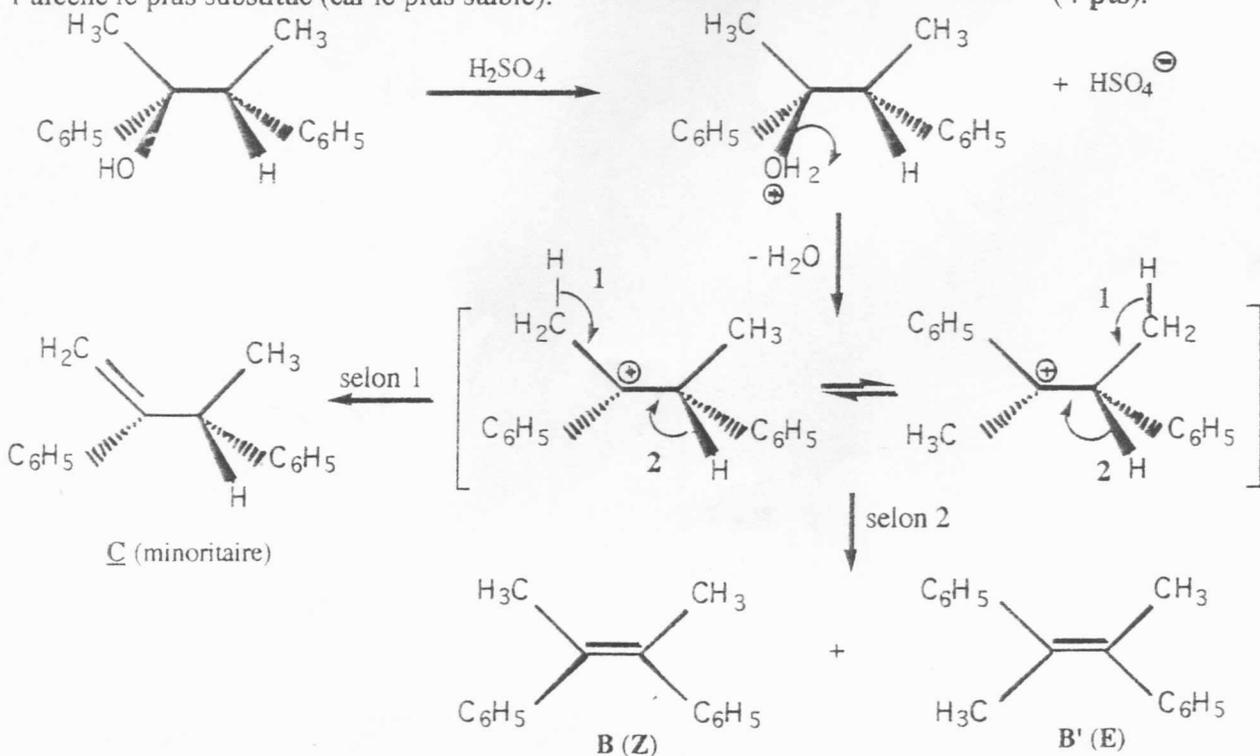
b- Configuration Erythro (1 pt).

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).



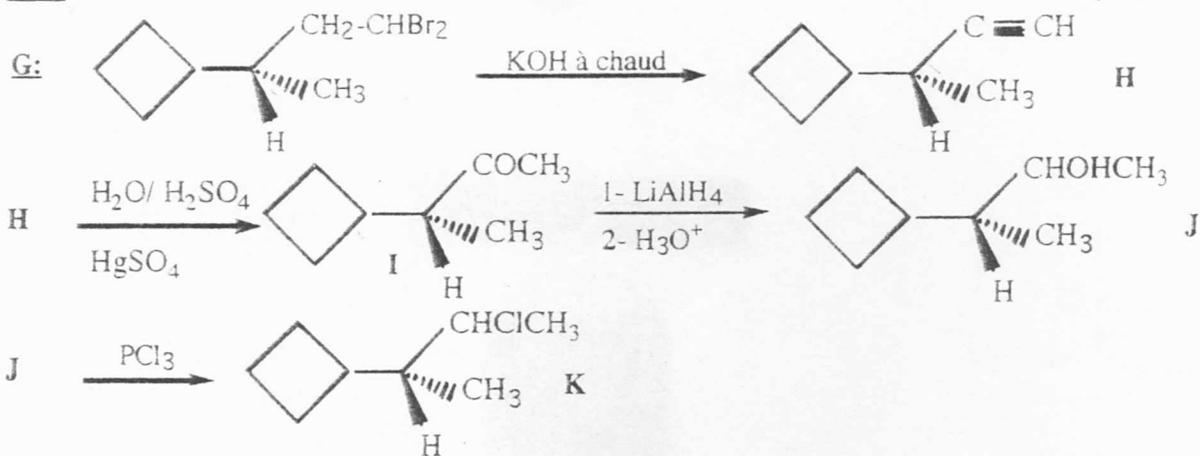
**Nota**

\* 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:**

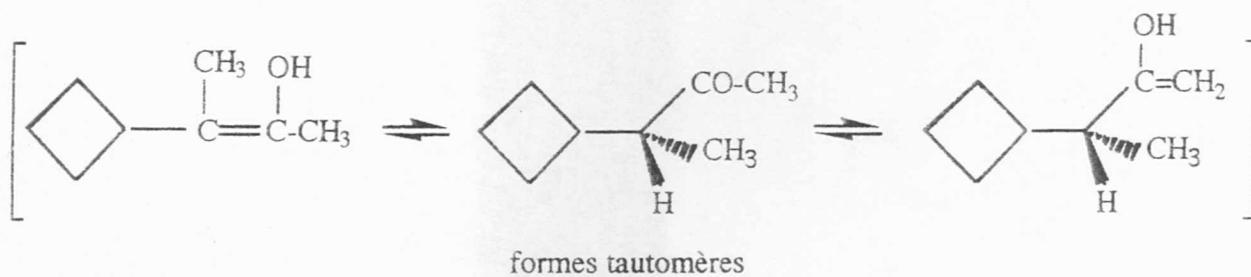
**A 1)**



**Nota:** Attribuer 2 pts par composé.

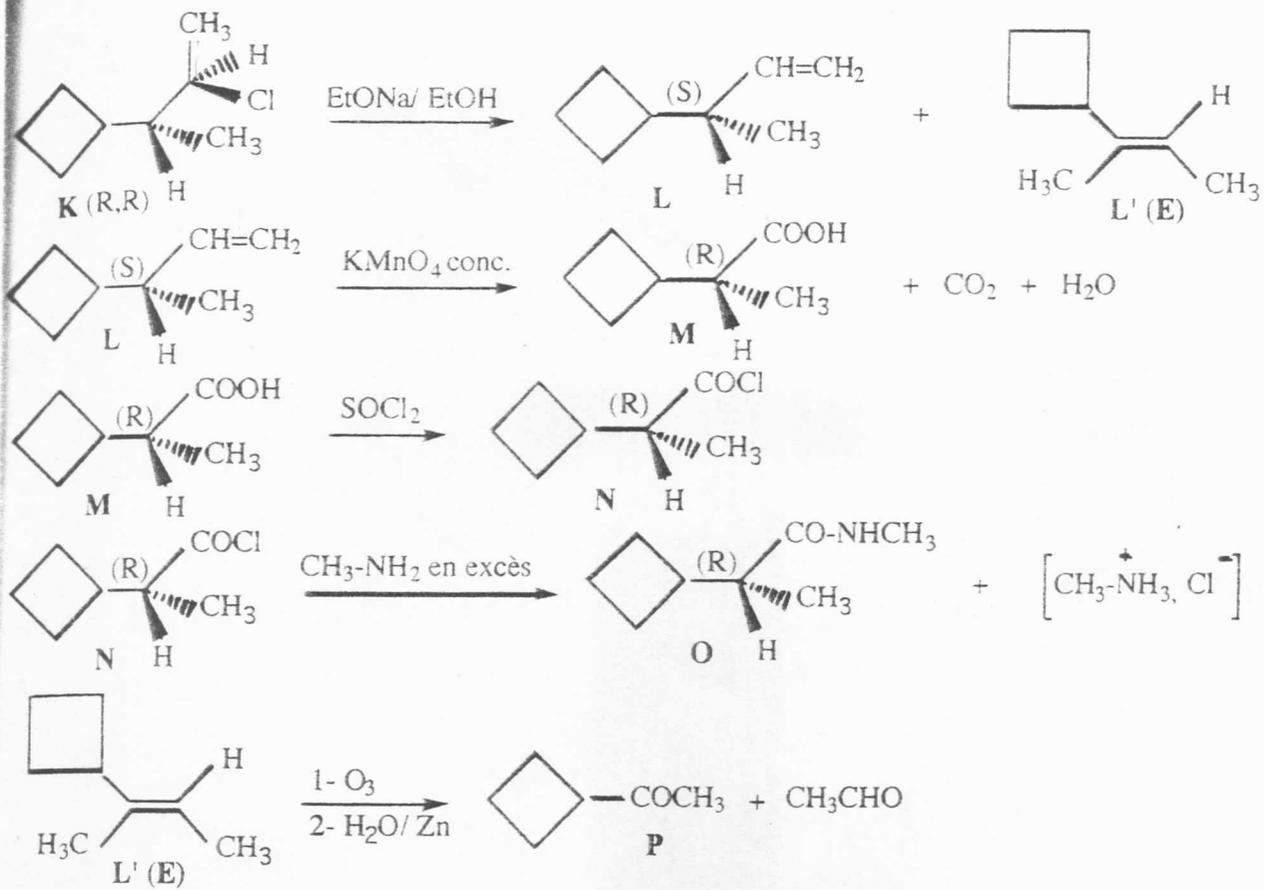
**A 2) Equilibres céto-énoliques correspondant au composé I:**

(3 pts).



**B 1)**

(9 pts)



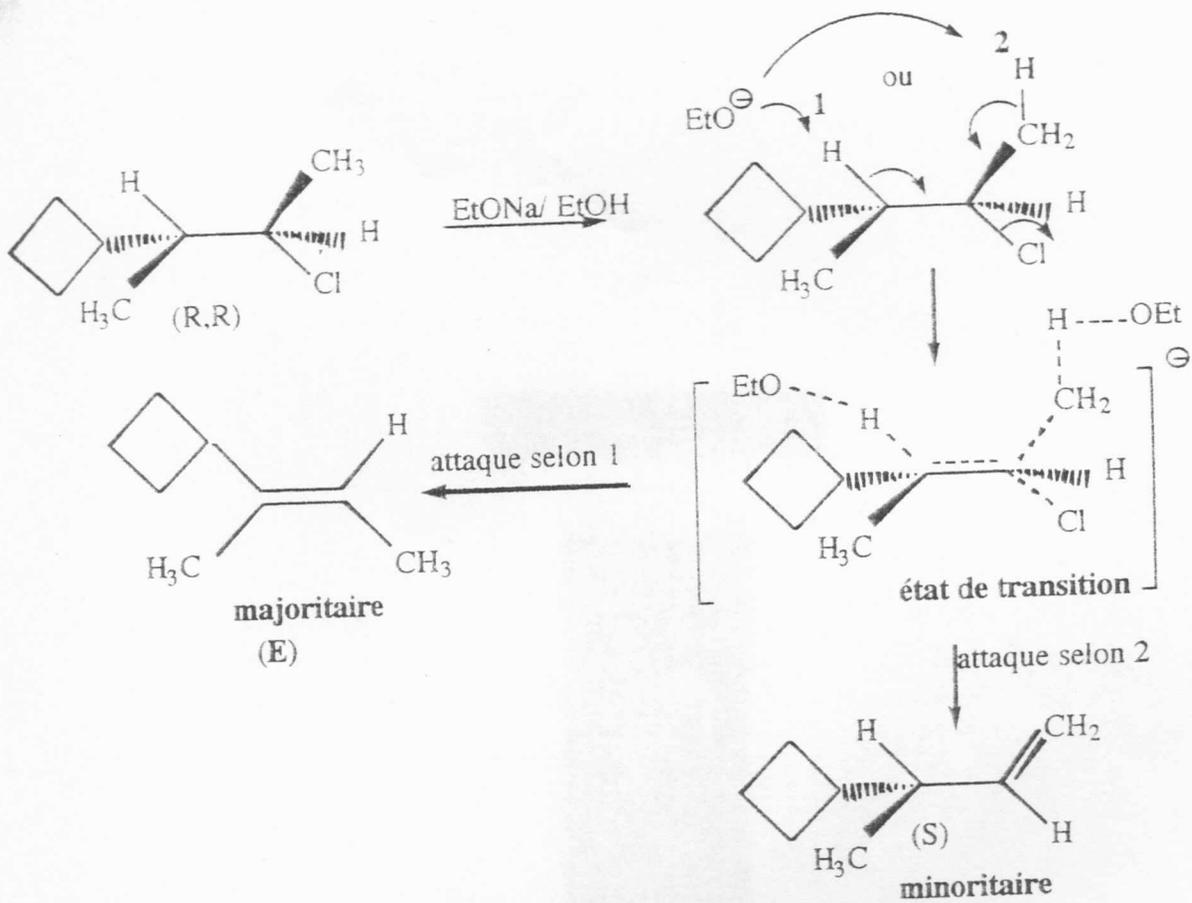
**Nota:**

- \* 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)



Nota: Attribuer 1 pt pour chaque étape.

Fin Partie B.