

Correction de l'épreuve de Chimie

PARTIE I

PROBLÈME I

1°) $\text{pH} > 8$.

2°) a) $E^\circ\{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}\} = E^\circ\{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}\} + 0,03 \log K_s$

b) $\alpha)$ $E^\circ\{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}\} = 0,02 \text{ volt}$

$\beta)$ $E^\circ\{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}\} = - 0,82 \text{ volt.}$

3°) a) $\frac{E\{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}\}}{E\{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}\}} = E^\circ\{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}\} + 0,03 \log[\text{Cd}^{2+}]$
 $E\{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}\} = - 0,46 \text{ volt.}$

$\frac{E\{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}\}}{E\{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}\}} = E^\circ\{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}\} - 0,06 \log[\text{OH}^-]$
 $E\{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}\} = 0,02 - 0,06 \text{ pH.}$

b) voir courbe ci-jointe.

4°) $\frac{E\{\text{H}^+/\text{H}_2\}}{E\{\text{H}^+/\text{H}_2\}} = - 0,06 \text{ pH.}$

5°) $2 \text{H}^+ + \text{Cd (sd)} \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cd}^{2+} \quad (1)$

a) Pour $\text{pH} < 7,6$ les acides peuvent attaquer le cadmium avec dégagement d'hydrogène.

b) Pour pH voisin de 7,7 à 8 la réaction (1) est impossible spontanément.

6°) a) On réalise plusieurs systèmes à la même température comprenant chacun une lame de cadmium de masse et de surface connues en contact avec une solution acide de pH fixe. On détermine la perte de masse pendant la même durée. On rapporte la perte de masse à l'unité de surface car la vitesse de corrosion est d'autant plus importante que la surface de contact métal-électrolyte est grande.

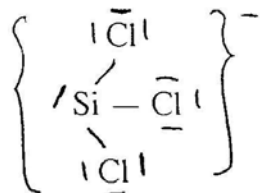
b) La vitesse de corrosion du cadmium devient très faible à des pH compris entre 8,5 et 12 à cause de la passivation du cadmium par $\text{Cd}(\text{OH})_2$ solide.

PROBLÈME II

A) A1)

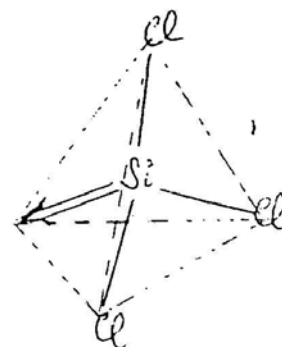
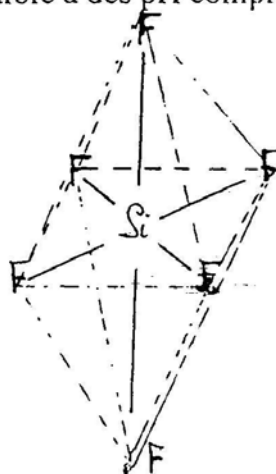


A2)



B) B1) $\rho = 0,34 \neq 0,74$: La structure est non compacte.

B2)



- a) La coordinence est égale à 4.
b) $r = 1,17 \text{ \AA}$.

C) C1) 8 motifs SiO_2 par maille.

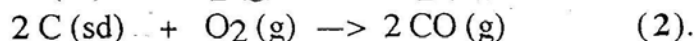
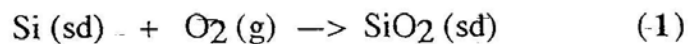
C2)

- a) et b)

- c) La coordinence de Si = 4
La coordinence de O = 2.

C3) $d_{\text{Si-Si}} = 3,10 \text{ \AA}$; $d_{\text{Si-O}} = 1,55 \text{ \AA}$; $d_{\text{O-O}} = 2,53 \text{ \AA}$.

D) D1)



D2)

$$\Delta_r G^\circ_{T(1)} = -910,7 + 0,183 T.$$

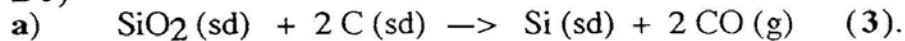
$$\Delta_r G^\circ_{T(2)} = -221 - 0,179 T.$$

D3) Voir courbe ci-jointe.

D4) Voir diagramme.

D5) $T_i = 1905 \text{ K}$

D6)



b) $w = 1.$

c) La température et la pression sont deux variables intensives leur nombre est supérieure à 1, non on ne peut pas les choisir toutes les deux arbitrairement.

D7) $\Delta_r G^\circ_{T(3)} = \Delta_r G^\circ_{T(2)} - \Delta_r G^\circ_{T(1)}$

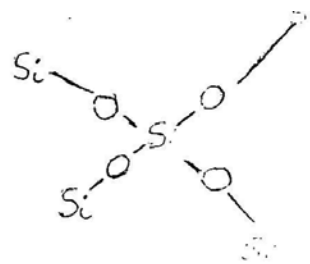
$$\ln K^\circ_{T(3)} = \ln K^\circ_{T(2)} - \ln K^\circ_{T(1)}$$

A la température d'inversion $\Delta_r G^\circ_{T(1)} = \Delta_r G^\circ_{T(2)}$ d'où:

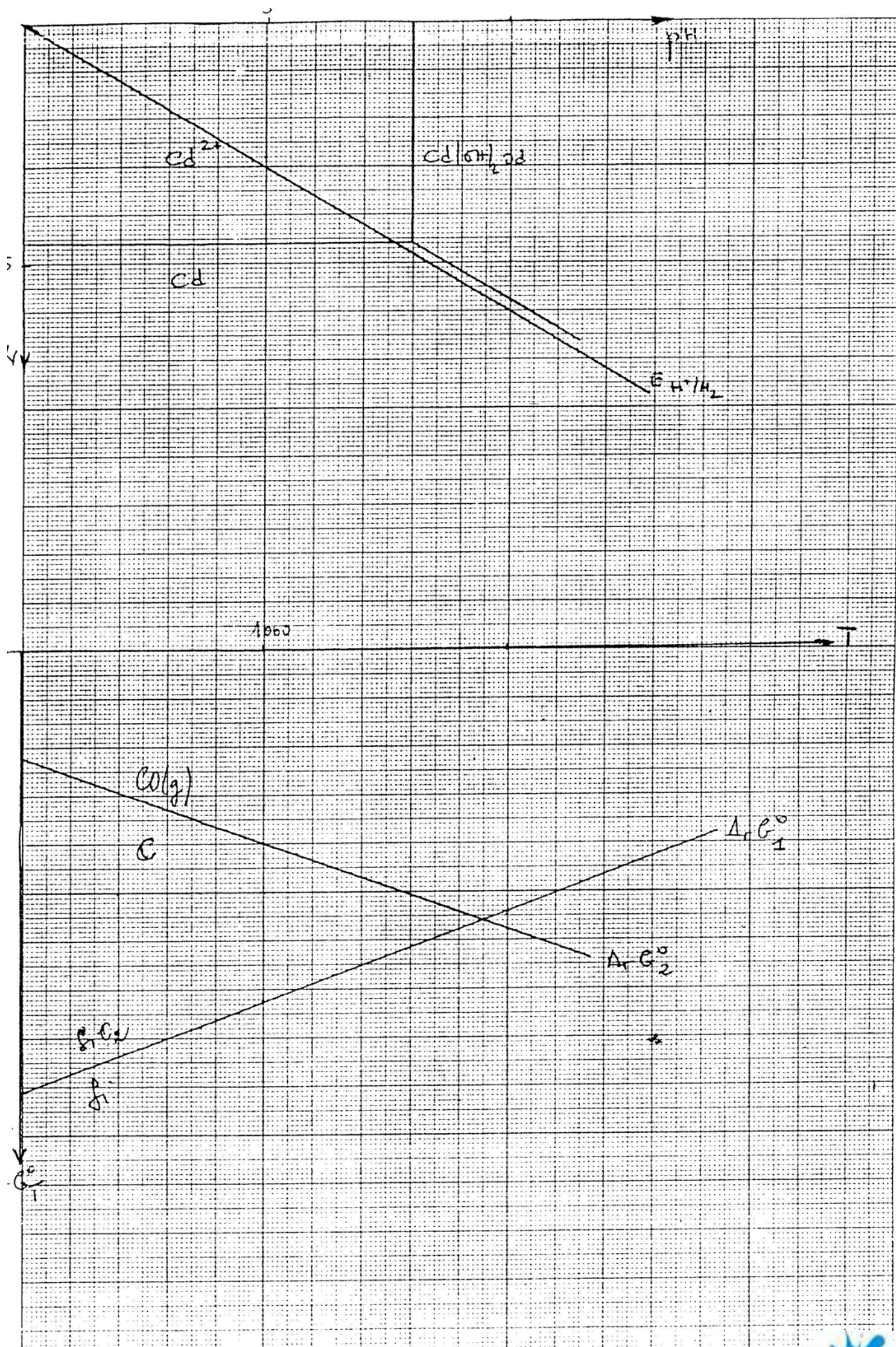
$$K^\circ_{T(3)} = 1.$$

D8) $K^\circ_{T(3)} > 1.$

D9) $P(\text{CO}) < 1 \text{ atm.}$

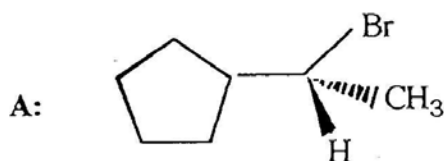


Fin Partie I.

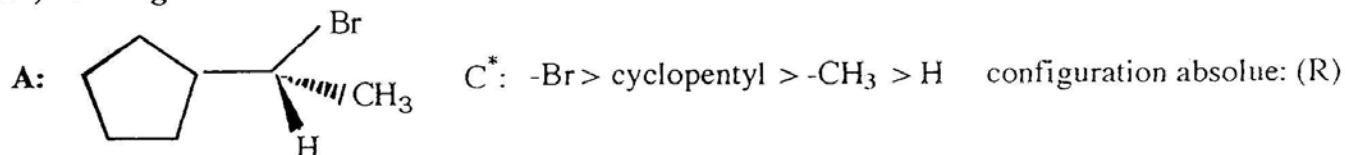


PARTIE II

PROBLÈME I

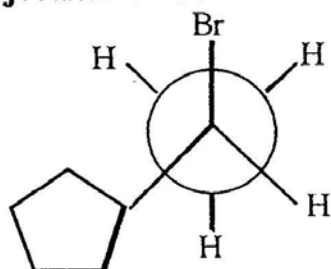


1°) Configuration absolue:



2°) Nom du composé A: (R) 1-bromo-1-cyclopentylethane ou 1-cyclopentylbromure d'éthyle

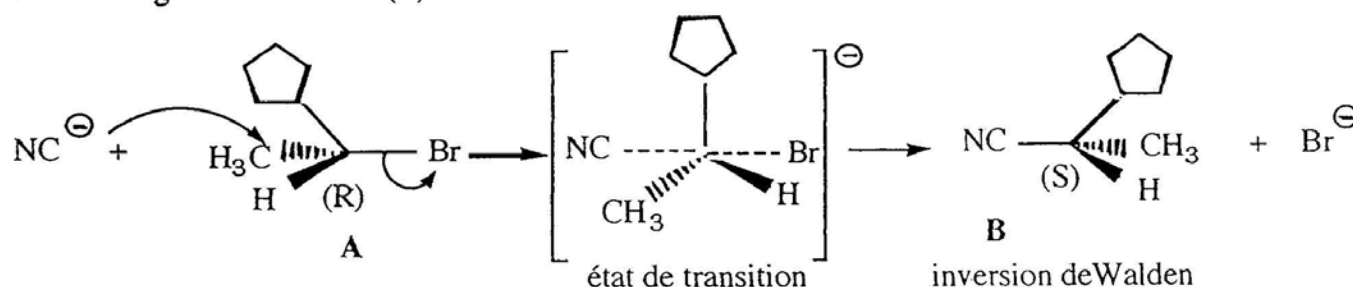
3°) Projection de Newman du stéréoisomère A



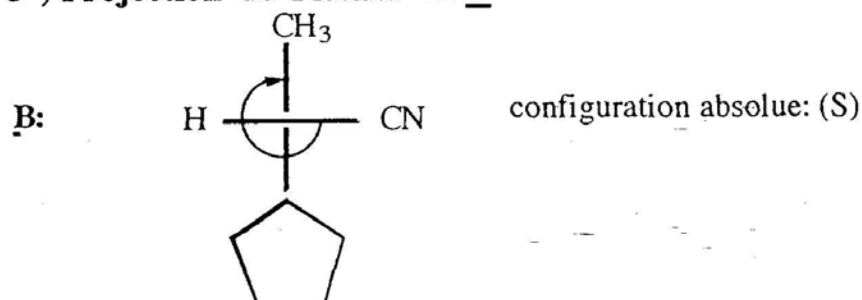
4°) Mécanisme de formation du stéréoisomère B: Mécanisme: S_N2

A: Halogénure secondaire- (CN⁻ nucléophile fort)- formation d'un nitrile.

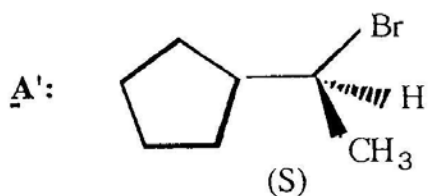
Réaction stéréospécifique- passage par un état de transition (inversion de Walden) - inversion de la configuration absolue (S).



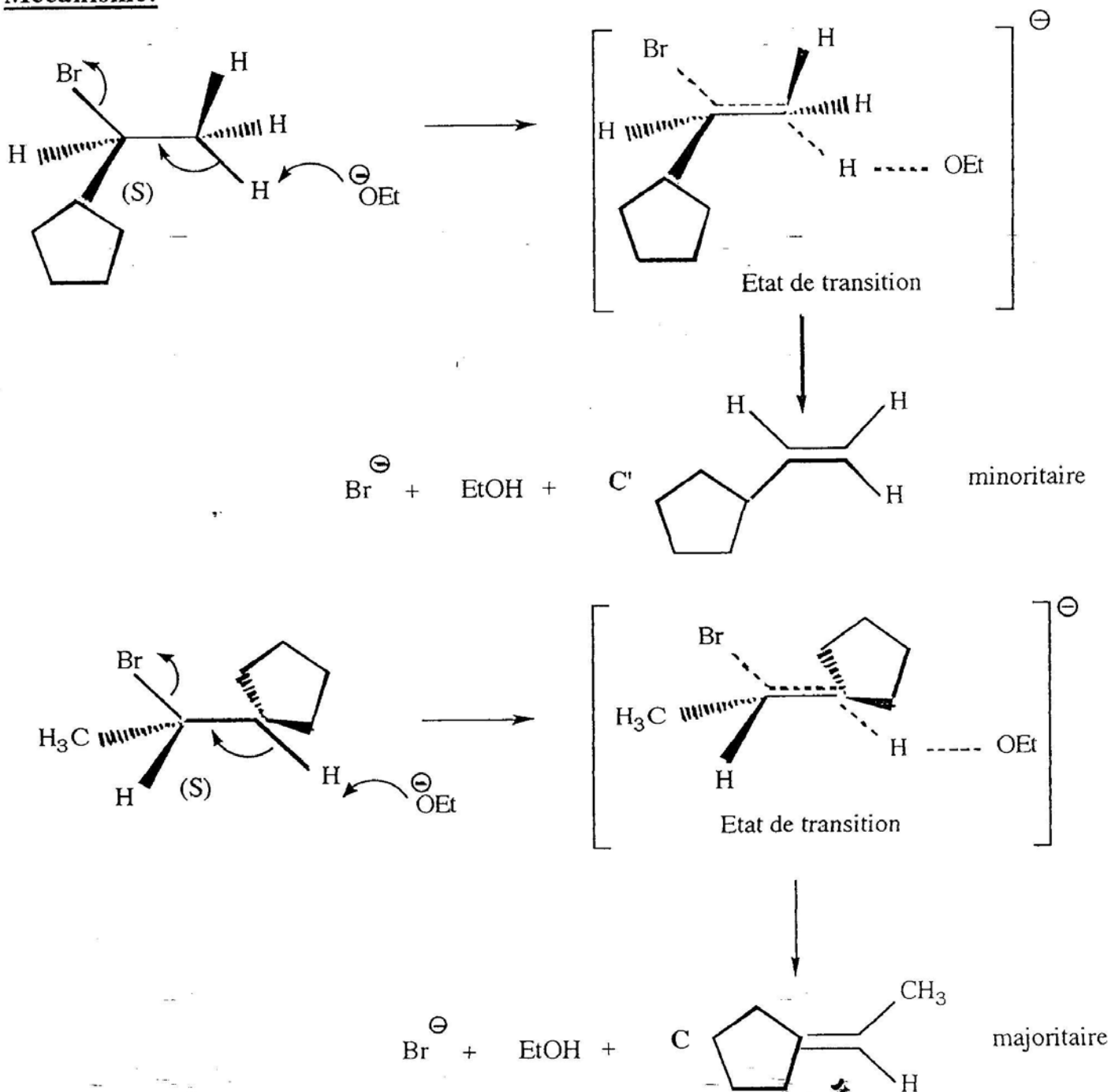
5°) Projection de Fischer de B



6°) A' Halogénure secondaire, EtONa (base forte) donc élimination de type E2 (β-élimination) H et Br doivent être coplanaires et antiparallèles. On obtient 2 alcènes (C et C'). L'alcène majoritaire est celui qui présente la plus grande stabilité (règle de Saïtzev).



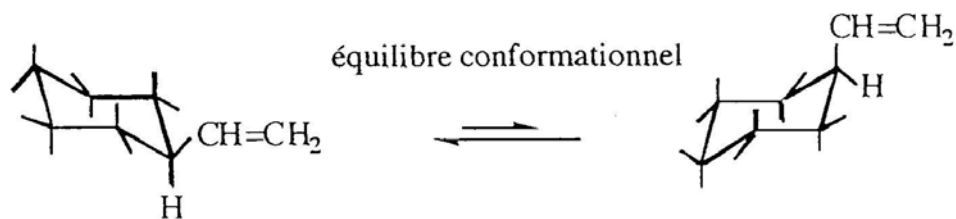
Mécanisme:



PROBLÈME II

1°) Le nom du composé **Q**: Cyclohexylméthylamine

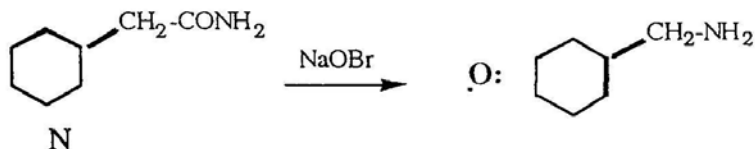
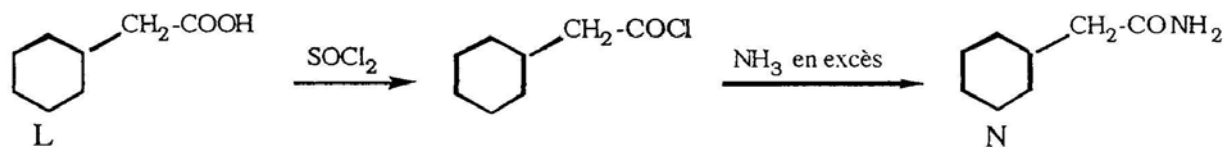
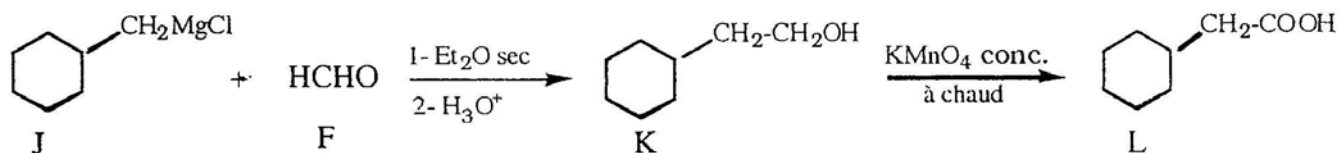
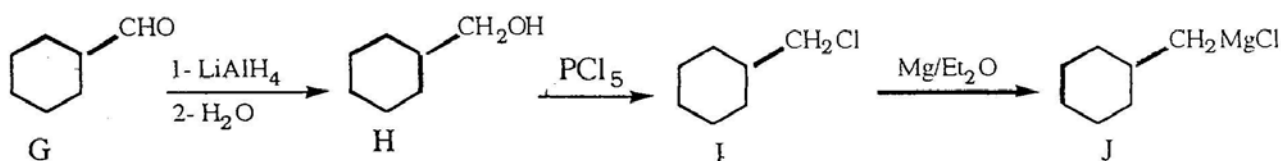
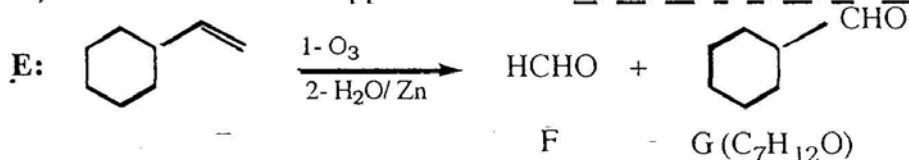
2°) Equilibre conformationnel correspondant au vinylcyclohexane **E**:



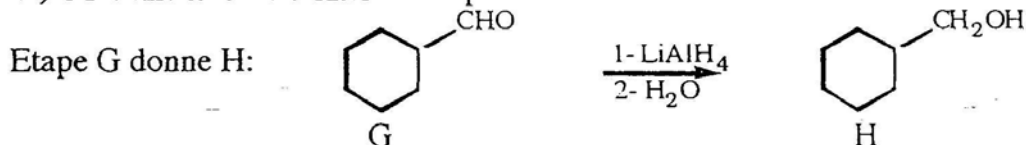
conformation chaise la plus stable:

-CH=CH₂ en position équatoriale

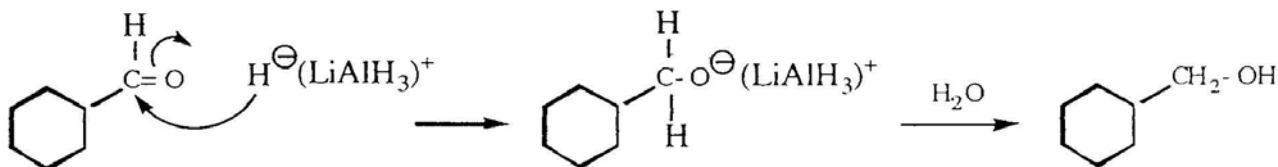
3°) Formule semi-développée des dérivés F, G, H, I, J, K, L, M et N:

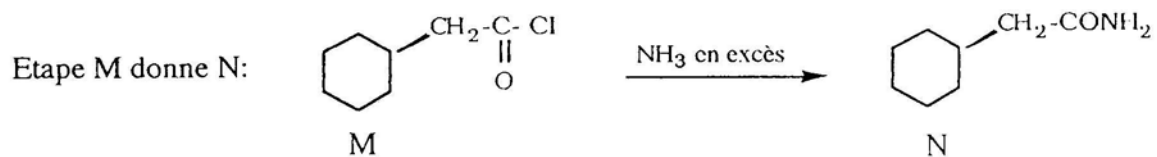


4°) Mécanisme réactionnel des étapes:

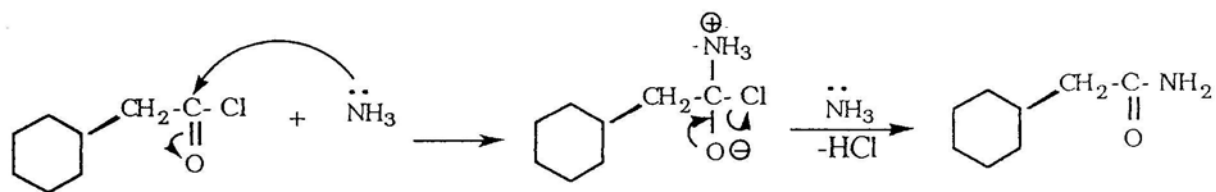


Mécanisme:





Mécanisme:



Fin Partie II.