



Université Libanaise

# مجلس طلاب الفرع

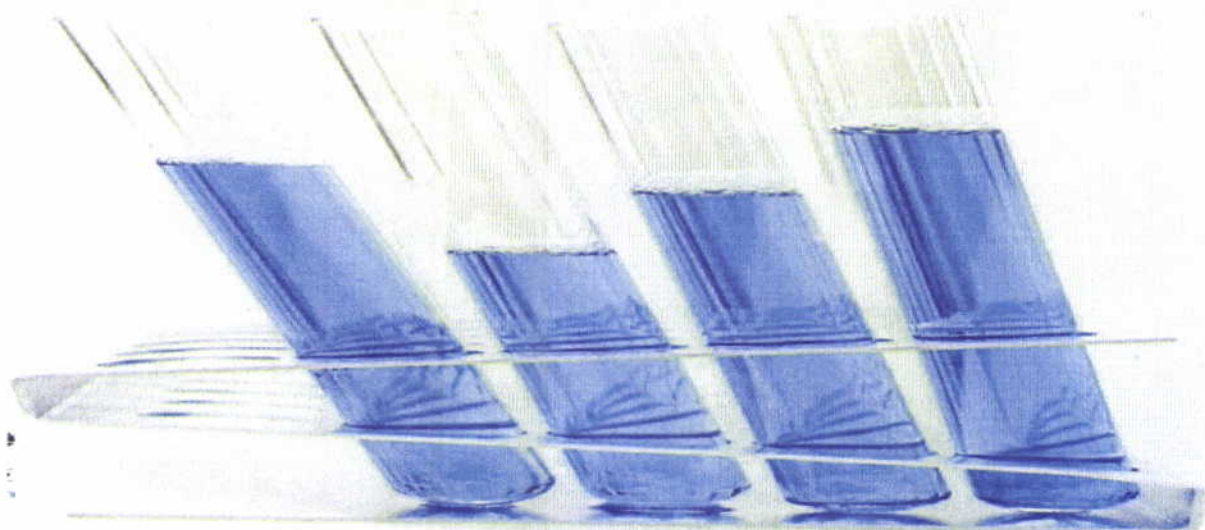
Faculté des sciences (1)\_hadath

**Concours d'entrer  
Aux Facultés des**

**SCIENCES MÉDICALES  
PHARMACIE  
DENTAIRE**

**2011-2012**

**Chimie**







Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 1999-2000

Matière : Chimie

I-[8points]

Un litre d'une solution tampon (T) est formé de  $0,05 \text{ mol}$  d'un acide faible HA ( $pK_a = 4,75$ ) et de  $0,05 \text{ mol}$  du sel NaA.

- Calculer le  $pH$  de la solution tampon (T).
- On ajoute à la solution (T),  $5.10^{-3} \text{ mol}$  de soude NaOH. Calculer le  $pH$ .
- On dilue 10 fois la solution (T). Sans calculer, évaluer le  $pH$  de la nouvelle solution.

II-[10points]

A) On donne  $E^0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1,33\text{V}$ .

- Donner la demi réaction d'oxydoréduction équilibrée en milieu acide, du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .
- Ecrire en fonction du  $pH$ , la relation de *Nernst* pour le couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  en milieu acide.
- Calculer à  $pH=2$ , la valeur du potentiel du couple redox considéré, dans le cas où  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ mol/l}$ .

B) On donne  $E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,8\text{V}$  et  $E^0 (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13\text{V}$ .

Schématiser, en indiquant la polarité, la pile constituée par les deux couples pris à l'état standard  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ .

III-[5points]

On réalise dans les conditions appropriées une étude cinétique de la réaction suivante à  $298^\circ\text{K}$  :



La réaction qui est du *premier ordre*, a pour constante de vitesse  $K = 2,5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

A l'instant  $t = 10^3 \text{ secondes}$ , la concentration en  $\text{CrO}_2^+$  est  $1,5.10^{-4} \text{ mol/l}$ .

- Calculer la concentration initiale de  $\text{CrO}_2^+$  ;  $[\text{CrO}_2^+]_0$ .
- Déterminer le temps de demi-réaction.

IV-[7points]

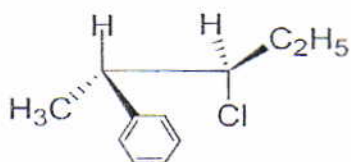
Soit l'équilibre de dissolution dans l'eau :



- Calculer  $K$  et  $\Delta G^0$ , connaissant la pression de  $A_2B(g)$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  et sa solubilité à  $25^\circ\text{C}$  ;  $s = 0,1 \text{ mol/l}$ .
- Calculer l'enthalpie libre de formation d' $A_2B(aq)$  connaissant :  
 $\Delta H_f^0(A_2B(g)) = -20 \text{ KJ/mol}$   
 $\Delta S_f^0(A_2B(g)) = 43 \text{ J/mol } ^\circ\text{K}$

V-[15pts]

Soit le composé A suivante :



- Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques.
- Compléter la représentation de *NEWMAN* du composé A.



- Le composé A subit l'attaque de l'éthylate de sodium ( $C_2H_5ONa$ ) à température élevée. Donner le mécanisme détaillé de cette réaction, et écrire la structure et la stéréochimie du produit majoritaire.
- Le composé A dans l'éthanol subit une réaction de substitution. Ecrire le mécanisme détaillé, et en déduire la stéréochimie et la réactivité optique.

Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2000-2001

Chimie  
Solution

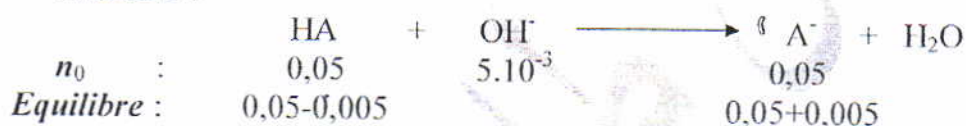
I-[8points]

a) Solution Tampon :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log \frac{n_{A^-}}{n_{HA}} \times \frac{V_{sol}}{V_{sol}} = pK_a + \log \frac{n_{A^-}}{n_{HA}}$$

$$pH = 4,75 + \log \frac{0,05}{0,05} = 4,75$$

b) Ajout de  $5.10^{-3}$  de **NaOH** :  $OH^-$  est une base forte qui se réagit totalement avec **HA** :



Donc à l'équilibre : on trouve dans la solution un acide HA et son base conjuguée A<sup>-</sup> :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log \frac{n_{A^-}}{n_{HA}} \times \frac{V_{sol}}{V_{sol}} = pK_a + \log \frac{n_{A^-}}{n_{HA}}$$

$$pH = 4,75 + \log \frac{0,05 + 0,005}{0,05 - 0,005} = 4,75 + 0,08715 = 4,83715$$

c) Le **pH** d'une solution tampon est inattaquable par la dilution : reset constant avec la dilution.

II-[8points]

A)-  $E^0 (Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = +1,33V$  :



$$b) E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0,059}{n_{e^-}} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

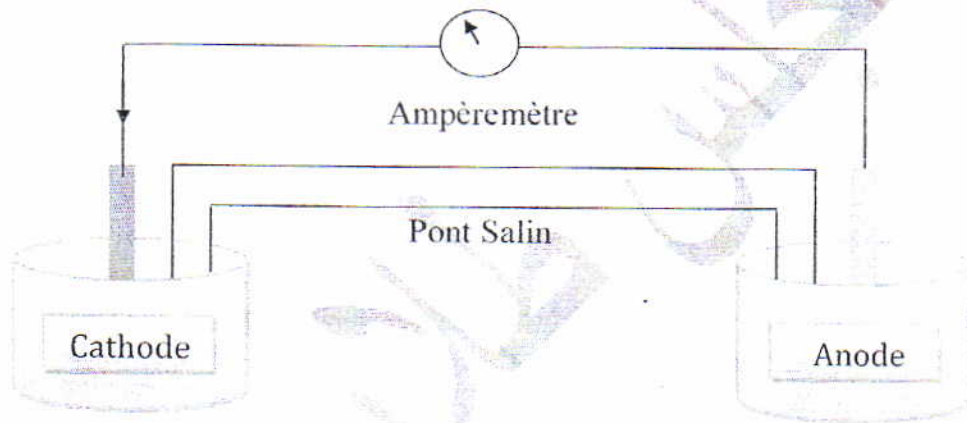
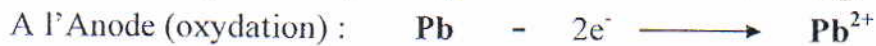
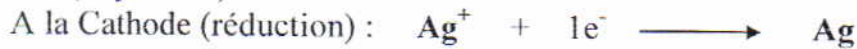
$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = +1,33 + \frac{0,059}{6} \left[ \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} - 14pH \right]$$



$$c) E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1,33 + \frac{0,059}{6} \left[ \log \frac{0,1}{(0,1)^2} - 14(2) \right] = 1,0645 \text{ V}$$

$$B) - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,8 \text{ V} > E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ V}$$

Donc  $\text{Ag}^+$  est l'oxydant le plus fort (réduction) et  $\text{Pb}$  est le réducteur le plus fort (oxydation) :



III-[5 points]

a) La réaction est d'ordre 1, alors :

$$V = \frac{-d[\text{CrO}_2^+]}{dt} = K[\text{CrO}_2^+] \Rightarrow \int \frac{d[\text{CrO}_2^+]}{[\text{CrO}_2^+]} = -K \int dt \Rightarrow \ln \frac{[\text{CrO}_2^+]_0}{[\text{CrO}_2^+]_t} = K t$$

$$\text{Pour } [\text{CrO}_2^+]_{t=10^3} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l ; On a } \ln \frac{[\text{CrO}_2^+]_0}{1,5 \cdot 10^{-4}} = (2,5 \cdot 10^{-4})(10^3)$$

$$\text{Donc : } \ln [\text{CrO}_2^+]_0 = 0,25 + \ln(1,5 \cdot 10^{-4}) = -8,555$$

$$[\text{CrO}_2^+]_0 = 1,926 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$b) t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{\ln 2}{2,5 \cdot 10^{-4}} = 2772,589 \text{ secondes}$$

VI-[7 points]  $K_1$  et  $\Delta G_1^0$

$$a) K = \frac{[A_2B_{(aq)}]}{[A_2B_{(g)}]} = \frac{[A_2B_{(aq)}]}{P(A_2B_{(g)})} = \frac{0,1}{1}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) = -(8,3)(298) \ln(0,1) = -5695,214 \text{ joles/mol}$$

$$b) \Delta G^0 = \Delta G_{f(A_2B_{(g)})}^0 - \Delta G_{f(A_2B_{(aq)})}^0$$

$$\Delta G_{f(A_2B_{(g)})}^0 = \Delta H_{f(A_2B_{(g)})}^0 - T\Delta S_{f(A_2B_{(g)})}^0$$

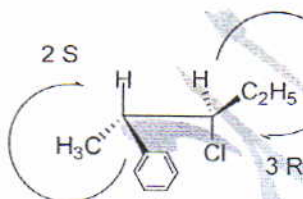
$$\Delta G_{f(A_2B_{(g)})}^0 = (-20.10^3) - (298)(43) = -32814 \text{ joles/mol}$$

$$\text{Donc : } \Delta G_{f(A_2B_{(aq)})}^0 = \Delta G^0 - \Delta G_{f(A_2B_{(g)})}^0 = -5695,214 + 32814 = -27124$$

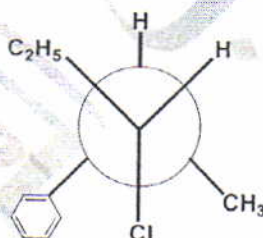
$$\Delta G_{f(A_2B_{(aq)})}^0 = -27124 \text{ joles/mol} = -27,124 \text{ Kjoles/mol}$$

V-[15pts]

a) La configuration absolue de 2 carbones asymétriques est : (2S ; 3R)

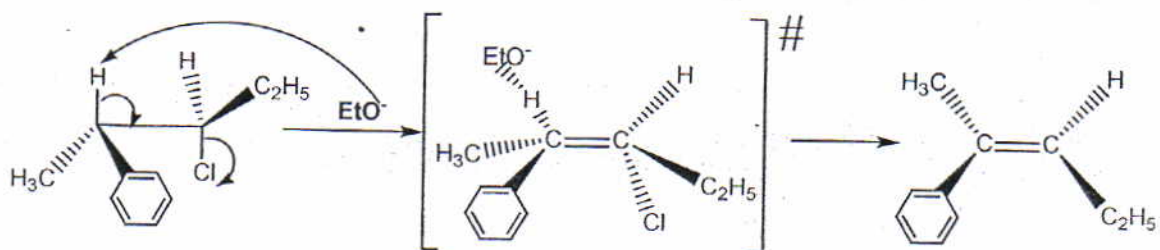


b)

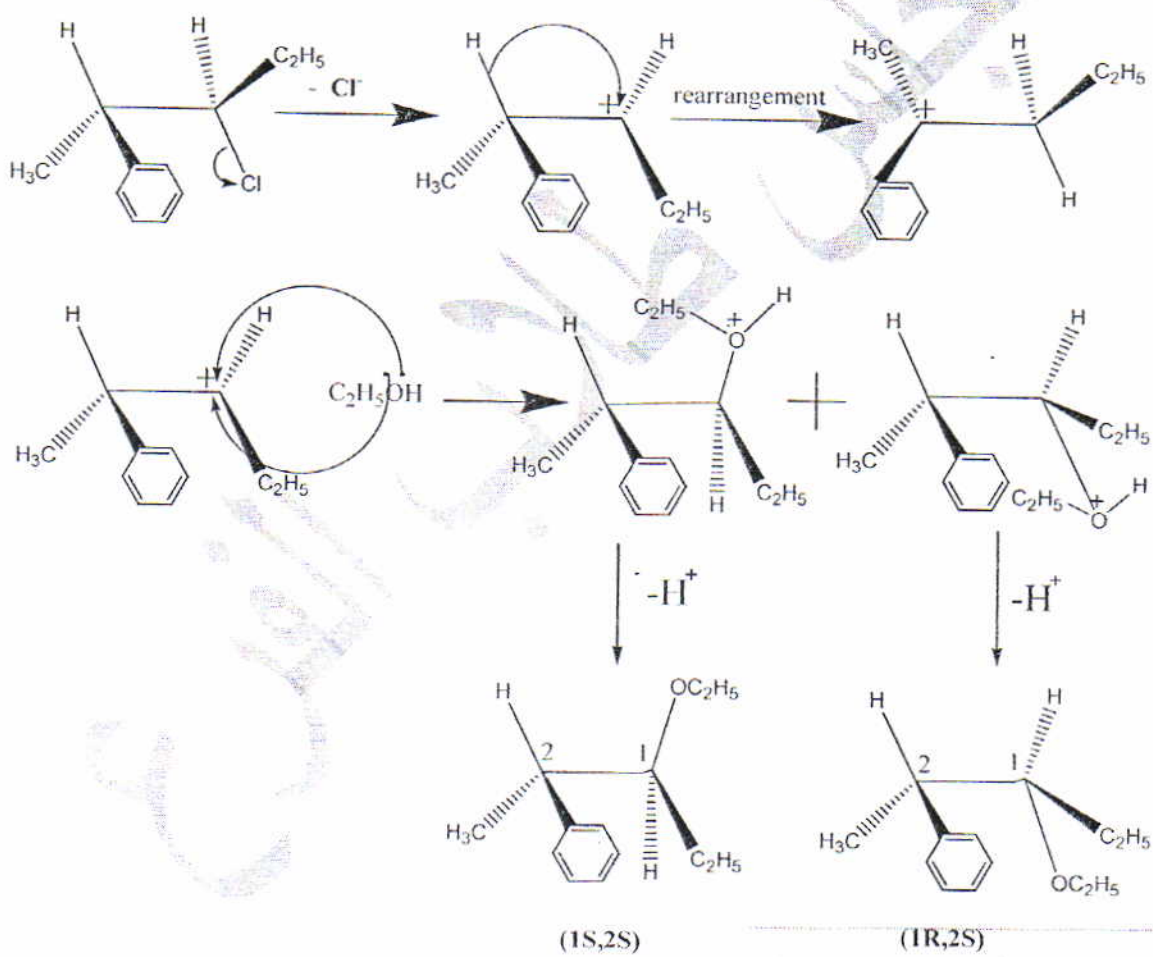


c) L'élévation de la température favorise l'élimination par rapport au substitution : Donc c'est une réaction d'élimination d'ordre 2  $^{\circ}E_2$  (Pas de possibilité d'avoir  $^{\circ}E_1$  car la formation d'un carbanion n'est pas favorisé (carbone secondaire substitué par un groupement attracteur  $^{\circ}Cl$ )).

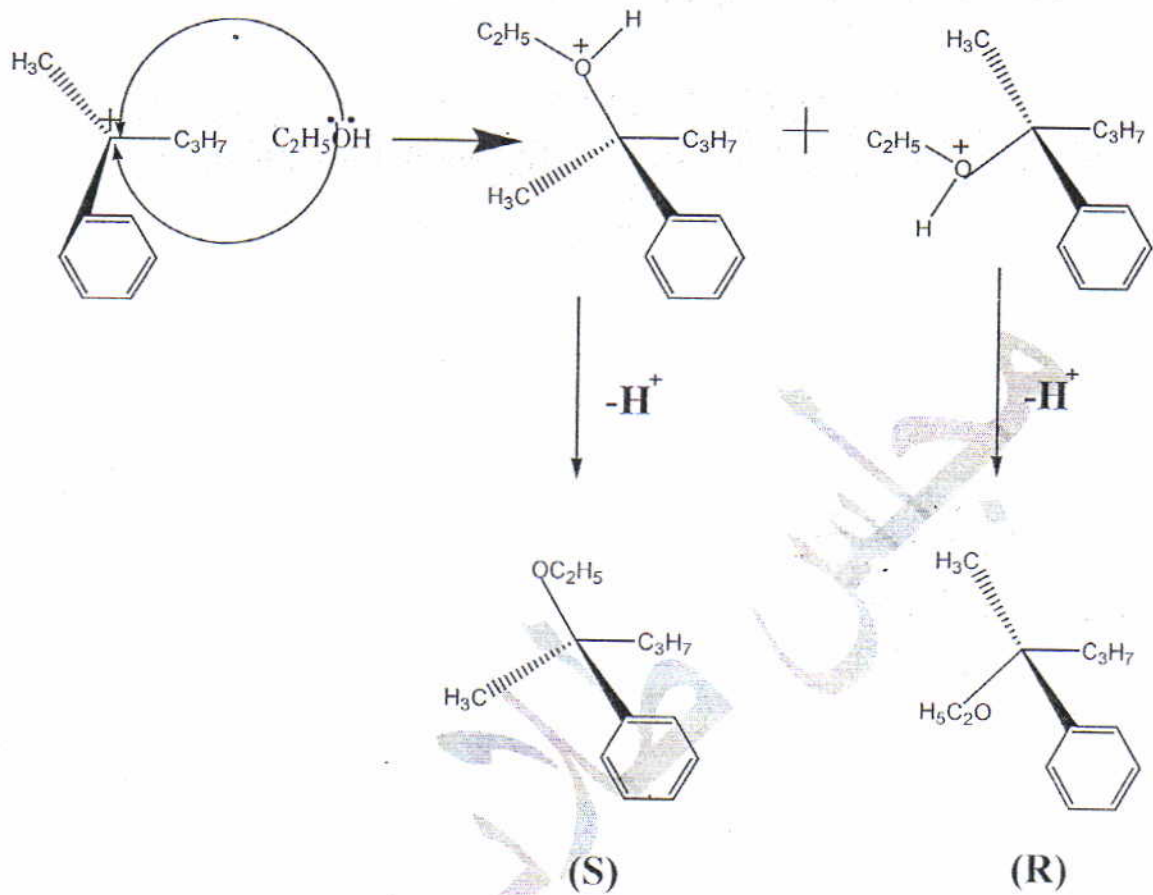




d) Réaction de substitution d'ordre 1 "  $S_N1$  " :



Suit :



Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2000-2001

Matière : Chimie

I-[12points]

A) 0,005 moles du diacide faible  $\text{H}_2\text{CO}_3$  sont dissoutes dans 50 ml d'eau  
( $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^- : K_{a1} = 4,2 \cdot 10^{-7}$  et  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-} : K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$ )

- Ecrire Les réactions de dissociation de ce diacide.
- Quel est le pH de cette solution?
- Quel volume d'une solution NaOH (0,2 mol / l), faut-il ajouter pour neutraliser *complètement* ce diacide?
- Calculer le pH au point équivalent.

B) On dose une solution d'un acide faible HA par une solution NaOH.

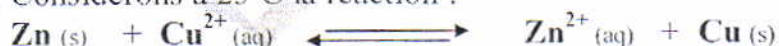
L'addition de 11 ml de la base à la solution acide confère au milieu un pH = 5. L'addition de 22 ml de la base à la solution donne le point d'équivalence. Calculer la constante d'acidité  $K_a$ .

II-[8points]

A)- Compléter et équilibrer la réaction impose suivante en milieu acide :



B) Considérons à 25°C la réaction :



Si  $[\text{Zn}^{2+}]$  est maintenue égale à 1,5 mol/l ; que doit être la valeur minimale de  $[\text{Cu}^{2+}]$  pour que la réaction se déplace spontanément dans les sens directe (1)?

On donne :  $E^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$

$E^\theta (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

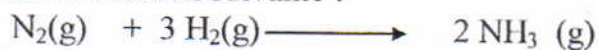
III-[5points]

La désactivation d'un virus donné suite une cinétique d'ordre 1 avec une énergie d'activation égale à 5860 joules/mol. La demi-vie ( $t_{1/2}$ ) de la réaction est de 4,5 heures à 27°C.

- Déterminer la constante de vitesse à 27°C.
- Calculer, pour cette désactivation, la demi-vie ( $t_{1/2}$ ) à 37°C.

IV-[5points]

Calculer l'enthalpie  $\Delta H$  à 500°K et en déduire la valeur de l'énergie interne  $\Delta U$  pour la réaction suivante :



On donne :  $\Delta H = -22,1 \text{ Kcal}$  à 300°K

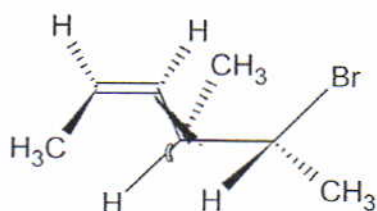
$$C_p(\text{N}_2(\text{g})) = C_p(\text{H}_2(\text{g})) = 6,5 + 10^{-3} T \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

$$C_p(\text{NH}_3(\text{g})) = 8 + 10^{-4} T \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

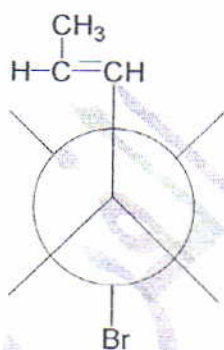
$$R = 2 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

V-[10points]

On considère la molécule A suivante :



- Donner le nom systématique de A, en précisant la stéréochimie.
- Compléter la représentation de la molécule A selon Newman :

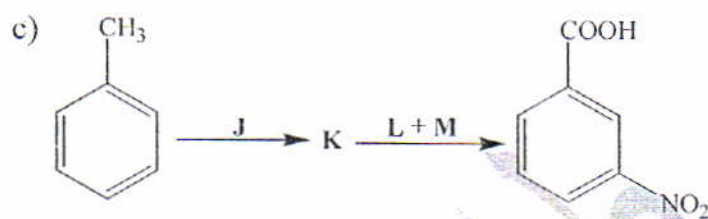
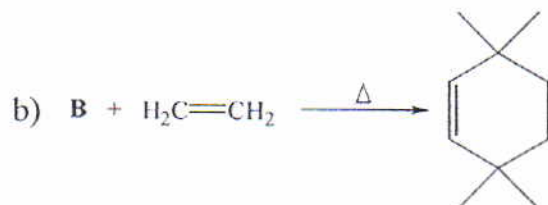
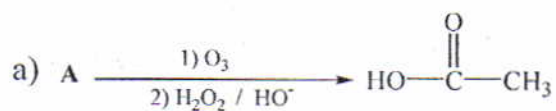


- La molécule A est traitée par l'éthylate de sodium dans l'éthanol. La réaction est d'ordre 2. Ecrire dans chaque cas la structure et la stéréochimie des produits.



VII-[12points]

Donner la structure des composés A ; B ; C ; ..... ; L (sans mécanismes) ;

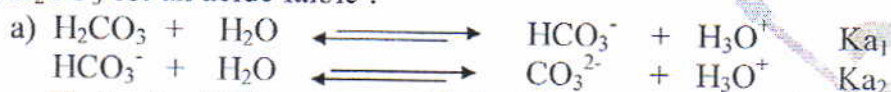


Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2000-2001

Chimie  
Solution

I-[8 points]

A)  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est un acide faible :



$K_a$  le plus faible correspond à l'acide le plus fort (relativement) :

$K_{a1}$  correspond à  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $K_{a2}$  correspond à  $\text{HCO}_3^-$ .

b) 0,005 moles de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  :



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} - \log[\text{H}_2\text{CO}_3]_0) = \frac{1}{2} (-\log(K_{a1}) - \log[\text{H}_2\text{CO}_3]_0)$$

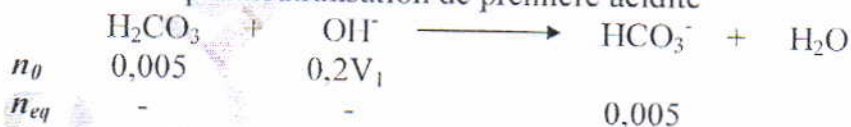
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left( -\log(4,2 \cdot 10^{-7}) - \log\left(\frac{0,005}{50 \cdot 10^{-3}}\right) \right) = 3,6884$$

On néglige l'effet de deuxième dissociation, puisque  $K_{a2} \ll K_{a1}$ .

c) Ajout de  $[\text{NaOH}] = 0,2 \text{ mol/l}$ .

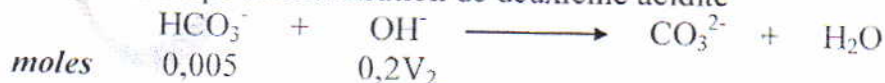
$\text{OH}^-$  est une base forte, elle se réagit totalement avec un acide faible :

Première étape : neutralisation de première acidité



Pour neutraliser  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , il faut :  $0,2V_1 = 0,005$  moles de NaOH

Deuxième étape : neutralisation de deuxième acidité



Pour neutraliser  $\text{HCO}_3^-$ , il faut :  $0,2V_2 = 0,005$  moles de NaOH

Le volume total de NaOH, qu'il faut ajouter pour neutraliser totalement  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est donc :  $0,2(V_1 + V_2) = 0,2(V_{\text{OH}}) = 0,005 + 0,005 = 0,01$  moles

Equivalant à dire :  $V_{\text{OH}} = 0,05 \text{ litre} = 50 \text{ ml}$ .

- d) On a formation de  $0,005 \text{ mol}$  de  $\text{CO}_3^{2-}$  à la fin des réactions de neutralisation.  $\text{CO}_3^{2-}$  est une base faible, tel que le pH est définit par :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_c + \text{pK}_{a_2} + \log[\text{CO}_3^{2-}]) = \frac{1}{2} \left( 14 - \log(\text{K}_{a_2}) - \log\left(\frac{0,005}{V_{\text{solution}}}\right) \right)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left( 14 - \log(4,8 \cdot 10^{-11}) - \log\left(\frac{0,005}{(50 + 50) \cdot 10^{-3}}\right) \right) = 12,8098$$

$$\text{K}_b = \frac{\text{K}_c}{\text{K}_a} ; \text{ Alors } \text{K}_{b_2} \text{ corresponde à la base le plus forte}$$

On néglige la deuxième basicité puisque  $\text{K}_{b_2} \gg \text{K}_{b_1}$ .

- B)  $\text{OH}^-$  est une base forte, elle se réagit totalement avec un acide faible :



À l'équivalence :  $V_{\text{eq}} = 22 \text{ ml}$ , ce qui correspond à  $V_{1/2\text{eq}} = 11 \text{ ml}$

Pour  $V_{1/2\text{eq}}$ , le  $\text{pH} = \text{pK}_a$ , Alors  $\text{pK}_a = 5$

Donc :  $\text{K}_a (\text{HA}/\text{A}^-) = 10^{-5}$ .

## II-[8points]

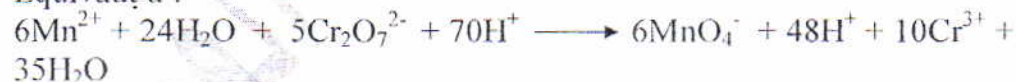
- A) Réaction d'oxydation :



Réaction de réduction :



Equivalut à :



Réaction global d'oxydoréduction :



- B) Réaction oxydoréduction :



La constante d'équilibre de cette réaction est définit par :

$$\text{K} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Zn}]} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{\frac{n_c(E_{\text{Cathode}}^0 - E_{\text{Anode}}^0)}{0,059}} = 10^{\frac{2(0,34 + 0,76)}{0,059}} = 1,9415 \cdot 10^{37}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{min}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{\text{K}} = \frac{1,5}{1,9415 \cdot 10^{37}} = 7,726 \cdot 10^{-38} \text{ mol/l}$$

### III-[5points]

a) Réaction d'ordre 1 :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} \Rightarrow K = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\ln 2}{(4,5)(3600)} = 4,279 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

$$b) \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{4,279 \cdot 10^{-5}}\right) = -\frac{5860}{8,3} \left(\frac{1}{(37 + 273)} - \frac{1}{(27 + 273)}\right)$$

$$\text{Donc : } K_2 = 4,6165 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

### IV-[5points]



$$\Delta C_p = \sum C_p (\text{produits}) - \sum C_p (\text{reactifs})$$

$$\Delta C_p = 2 C_p (NH_3) - C_p (N_2) - 3 C_p (H_2)$$

$$\Delta C_p = 2[8 + (7 \cdot 10^{-4} T)] - 4[6,5 + (10^{-3} T)]$$

$$\Delta C_p = -10 - (2,6 \cdot 10^{-3} T)$$

$$\Delta H_{500} = \Delta H_{300} + \int \Delta C_p dt = -22100 - \int [10 + (2,6 \cdot 10^{-3} T)] dt$$

$$\Delta H_{500} = -22100 - [10(500-300)] - \left[\frac{1}{2} (2,6 \cdot 10^{-3})(500^2 - 300^2)\right] = -24308 \text{ cal/mol}$$

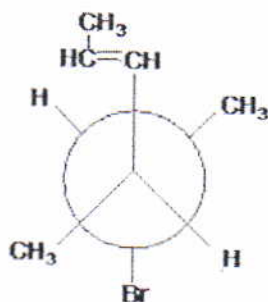
$$\Delta H = \Delta U - RT\Delta n$$

$$\Delta U_{500} = \Delta H_{500} - R(500)\Delta n = -22100 - (2)(500)(-2) = -22308 \text{ cal/mol}$$

### V-[10 points]

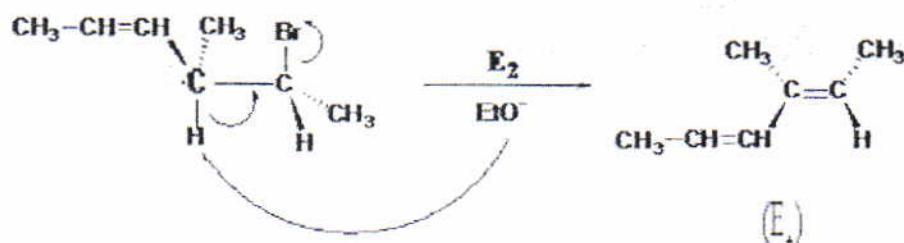
a) (E, 4R, 5R) 5-bromo-4-méthylhex-2-ène

b)

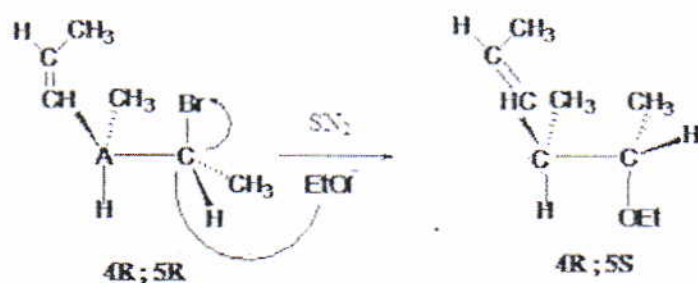




c) Elimination d'ordre 2 ( $E_2$ ) :

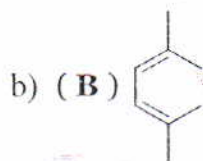


Substitution nucléophile d'ordre 2 ( $SN_2$ ) :

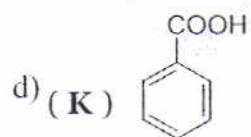


VII-[12 points]

a) (A)  $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$



c) (J)  $\text{KMnO}_4$



e) (L)  $\text{HNO}_3$

f) (M)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2001-2002

Matière : Chimie

I-[9 points]

On donne à 298°K:

| Molécules    | $S^0$ (J/mol K) | $\Delta H_f^0$ (KJ/mol) |
|--------------|-----------------|-------------------------|
| $H_2O_2$ (l) | 143             | -187,6                  |
| $H_2O$ (l)   | 70              | -285,6                  |
| $O_2$ (g)    | 205             | 0                       |
| $H_2$ (g)    | 130             | 0                       |

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de formation du peroxyde d'hydrogène liquide.
  - 2) Calculer l'enthalpie  $\Delta H^0$ ; l'entropie  $\Delta S^0$  et l'enthalpie libre  $\Delta G^0$  de la réaction de formation du peroxyde d'hydrogène à 298°K.
  - 3) Le peroxyde d'hydrogène est-il stable par rapport à ses éléments? Justifier.
  - 4)  $H_2O_2$  (l) peut se décomposer en  $H_2O$  (l) et en  $O_2$  (g). Ecrire l'équation mettant en jeu une mole de dioxygène.
  - 5) Calculer l'enthalpie libre standard  $\Delta G^0$  de la réaction de décomposition de  $H_2O$  (l).
  - 6) Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de décomposition de  $H_2O_2$  (l).
- On donne :  $R = 8,31 \text{ J / K mol}$ .

II-[11 points]

Un échantillon de 50 ml d'une solution de  $CH_3COOH$  (0,1 mol/l) est titré par une solution de  $NaOH$  (0,2 mol/l).  $pK_a$  ( $CH_3COOH / CH_3COO^-$ ) = 4,74

- 2) Calculer le pH de la solution obtenue après addition de :
  - a) 10 ml d'une solution de  $NaOH$  (0,2 mol/l)
  - b) 25 ml d'une solution de  $NaOH$  (0,2 mol/l)
- 3) A la solution obtenue dans (b), on ajoute 25 ml d'une solution acide  $HCl$  (0,1 mol/l).
  - a) Calculer le pH de la nouvelle solution

b) Quelle propriété peut-on attribuer à cette solution?

III-[3 points]

L'action d'une base **BOH** sur un chlorure d'alkyle **R—Cl** est une réaction d'ordre **un** par rapport au chlorure d'alkyle et d'ordre **zéro** par rapport à la base **BOH**.

À  $0^{\circ}\text{C}$ , on met en présence : **0,5 mol** du chlorure d'alkyle et **0,5 mol** de la base dans un litre de solution. Au bout de 4 heures, il reste **0,25 mol** de chaque réactif.

- 1) Donner sans calcul, l'ordre global de la réaction et calculer la valeur de la constante de vitesse **K**.
- 2) Trouver la quantité du chlorure d'alkyle qui reste après 12 heures.

IV-[7 points]

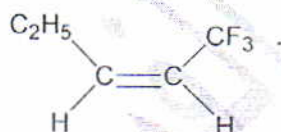
On considère la pile suivante de potentiel : **f.é.m. = + 0,984 V**.

$\text{Fe(s)} \mid \text{Fe(OH)}_2 \text{ (Fe}^{2+} : x \text{ mol/l ; OH}^{-} : 10^{-4} \text{ mol/l)} \parallel \text{Cu}^{2+} \text{ (Cu}^{2+} : 0,7 \text{ mol/l)} \mid \text{Cu(s)}$

- 1) Calculer le potentiel de chaque électrode.
- 2) Calculer la concentration de **Fe<sup>2+</sup>** et déduire la valeur de **K<sub>ps</sub>** de **Fe(OH)<sub>2</sub>**.
- 3) Calculer le potentiel standard (**f.é.m.**) de cette pile.
- 4) Calculer la constante d'équilibre lorsque la pile ne débite plus de courant.  
On donne : **E<sup>0</sup> (Cu<sup>2+</sup>/Cu) = + 0,34V ; E<sup>0</sup> (Fe<sup>2+</sup>/Fe) = - 0,44V.**

V-[4 points]

On étudie l'action de **HBr** sur le composé **A** ci-dessous :



- 1) Donner le nom systématique de **A** en précisant sa géométrie.
- 2) Ecrire le mécanisme détaillé de la réaction en précisant la stéréochimie du produit obtenu et en déduire l'activité optique.

VI-[9 points]

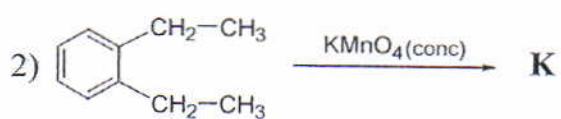
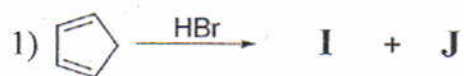
Soit le composé **A** : (2R, 3S) 2-bromo-3-phenylbutane

On traite le composé **A** par **KOH** dans les conditions expérimentales d'ordre 2. On obtient un alcool **B** et deux alcènes **C** et **C'**.

- 1) Donner les formules développées de **B** ; **C** et **C'**.
- 2) Ecrire le mécanisme détaillé qui exprime la formation de l'alcool **B** et de l'alcène majoritaire **C** en précisant la stéréochimie de ces produits.

VII-[9 points]

Compléter, sans mécanisme, les séquences réactionnelles suivantes :





Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2001-2002

Chimie  
Solution

I-[9points]

- 1)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$
- 2)  $\Delta H^0 = \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})) - \Delta H_f^0(\text{H}_2(\text{g})) - \Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g})) = -187,6.10^3 \text{ j/mol}$   
 $\Delta S^0 = S^0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})) - S^0(\text{H}_2(\text{g})) - S^0(\text{O}_2(\text{g})) = -192 \text{ j/mol.}^\circ\text{K}$   
 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 \cdot T = -187,6.10^3 - (-192)(298) = -130,38.10^3 \text{ j/mol}$
- 3)  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$  est plus stable par rapport au  $\text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})$  ; puisque  $\Delta G^0 < 0$
- 4)  $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
- 5)  $\Delta H^0 = 2 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + \Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g})) - 2 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})) = -196.10^3 \text{ j/mol}$   
 $\Delta S^0 = 2 S^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + S^0(\text{O}_2(\text{g})) - 2 S^0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})) = +59.10^3 \text{ j/mol.}^\circ\text{K}$   
 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 \cdot T = -196.10^3 - (59)(298) = -213,58.10^3 \text{ j/mol}$
- 6)  $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K)$   
 $K = e^{-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}} = 4,20.10^{38}$

II-[11 points]

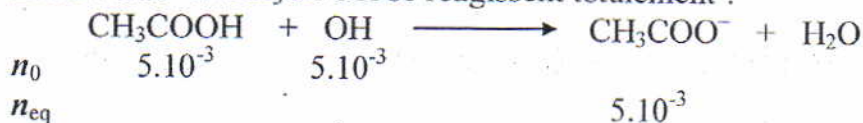
- 1)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$
- a) Addition de 10 ml de NaOH (0,2 mol/l) : C'est une base forte qui réagit totalement avec  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  
 $n_0(\text{NaOH}) = C \cdot V = (0,2)(10.10^{-3}) = 2.10^{-3} \text{ mol}$   
 $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = C \cdot V = (0,1)(50.10^{-3}) = 5.10^{-3} \text{ mol}$   
Donc :  $\text{OH}^-$  est le réactif limitant  

|                 |                          |     |               |                   |                           |     |                      |
|-----------------|--------------------------|-----|---------------|-------------------|---------------------------|-----|----------------------|
|                 | $\text{CH}_3\text{COOH}$ | $+$ | $\text{OH}^-$ | $\longrightarrow$ | $\text{CH}_3\text{COO}^-$ | $+$ | $\text{H}_2\text{O}$ |
| $n_0$           | $5.10^{-3}$              |     | $2.10^{-3}$   |                   |                           |     |                      |
| $n_{\text{eq}}$ | $3.10^{-3}$              |     |               |                   | $2.10^{-3}$               |     |                      |

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{pKa} + \log \left( \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \times \frac{V}{V} \right)$$

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{2.10^{-3}}{3.10^{-3}} = 4,5639$$
- b) Addition de 25 ml de NaOH (0,2 mol/l) : C'est une base forte qui réagit totalement avec  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  
 $n_0(\text{NaOH}) = C \cdot V = (0,2)(25.10^{-3}) = 5.10^{-3} \text{ mol}$   
 $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = C \cdot V = (0,1)(50.10^{-3}) = 5.10^{-3} \text{ mol}$

Donc :  $\text{OH}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se réagissent totalement :



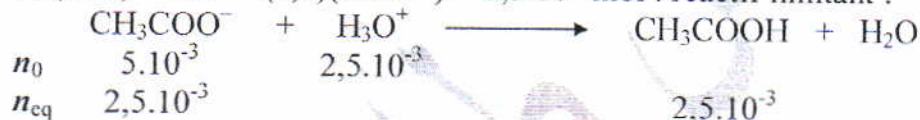
Il ya formation de  $5.10^{-3}$  mol de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  qui est une base faible, tel que :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log[\text{CH}_3\text{COO}^-]) = \frac{1}{2} \left( \text{pK}_e + \text{pK}_a + \log \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{V_{\text{total}}} \right)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left( 14 + 4,74 + \log \frac{5.10^{-3}}{(25 + 50).10^{-3}} \right) = 8,782$$

4) Addition de 25 ml de HCl (0,1 mol/l). C'est un acide fort.

a)  $n_0(\text{HCl}) = C.V = (0,1)(25.10^{-3}) = 2,5.10^{-3}$  mol : réactif limitant :



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \times \frac{V}{V} \right)$$

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{2,5.10^{-3}}{2,5.10^{-3}} = 4,74$$

b) C'est une solution formée d'un acide  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et sa base conjuguée  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  : donc une solution tampon.

Dans une solution tampon le pH ne varie pas avec la dilution.

III-[3 points]

1) L'ordre global de la réaction est **un**.

Après 4 heures 0,25 mol reste a partir de 0,5 mol ; ce qui coresspond au temps de disparation de la moitié de réactifs :  $t_{\frac{1}{2}} = 4h$

$$\text{Pour une réaction d'ordre 1 : } t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} \Leftrightarrow K = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} = 0,173 h^{-1}$$

$$2) \text{ Pour une réaction d'ordre 1 : } \ln \left( \frac{[\text{R} - \text{Cl}]_0}{[\text{R} - \text{Cl}]_t} \right) = K.t$$

$$\text{Après } 12 \text{ h : } \ln\left(\frac{[R - Cl]_0}{[R - Cl]_{12}}\right) = \ln\left(\frac{n_{0(RCl)}}{n_{12(RCl)}} \times \frac{V}{V}\right) = K \cdot (12h)$$

$$\ln\left(\frac{0,5 \text{ mol}}{n_{12(RCl)}}\right) = (0,173h^{-1})(12h) = 2,076$$

$$\text{Donc } n_{12} = 0,0625 \text{ mol}$$

IV-[7 points]

1) D'après le pile, on constate que :

$\text{Fe(s)} \mid \text{Fe(OH)}_2$  : correspond à l'anode (oxydation)

$\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu(s)}$  : correspond à la cathode (réduction)

$$\text{f.é.m.} = +0,984 \text{ V} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,3354 \text{ V}$$

$$\text{Donc : } E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -\text{f.é.m.} + E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = -0,984 + 0,3354 = -0,6486 \text{ V}$$

$$2) E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] = -0,6486 \text{ V}$$

$$-0,6486 = 0,44 + \frac{0,059}{2} \log x$$

$$\text{On obtient : } x = [\text{Fe}^{2+}] = 8,4885 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-] = 8,4485 \cdot 10^{-12}$$

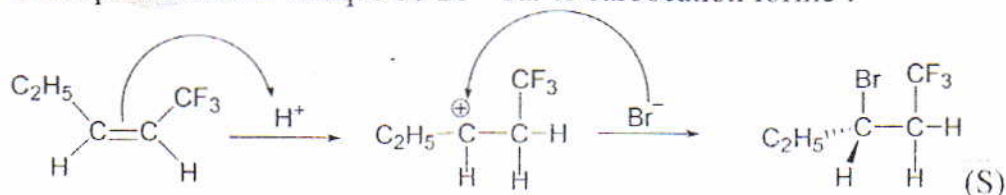
$$3) \text{f.é.m.}^0 = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = (0,34) - (-0,44) = 0,78 \text{ V}$$

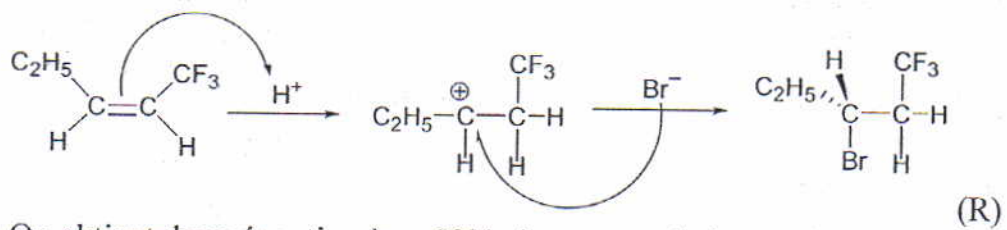
$$4) K = 10^{\frac{n(E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}})}{0,059}} = 10^{\frac{2(0,78)}{0,059}} = 2,75 \cdot 10^{26}$$

V-[4 points]

1) A : (Z) 1,1,1-trifluoropent-2-ène

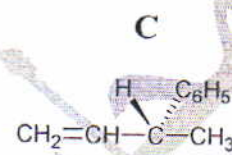
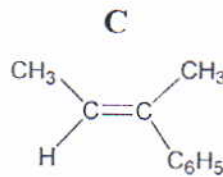
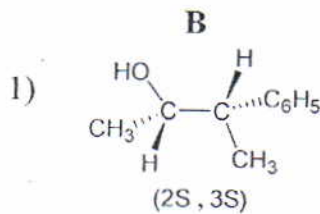
2) Deux possibilités d'attaque de  $\text{Br}^-$  sur le carbocation formé :



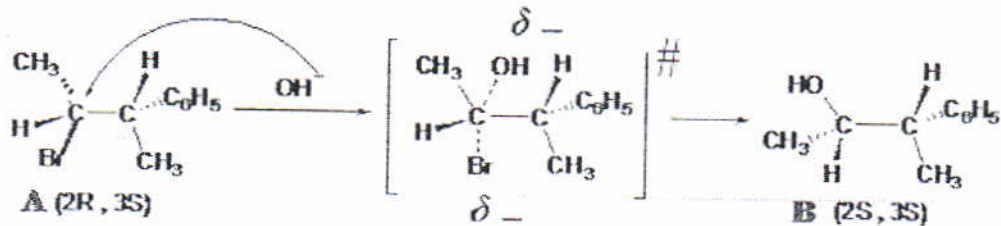


On obtient deux énantiomères 50% chacune : solution optiquement inactive

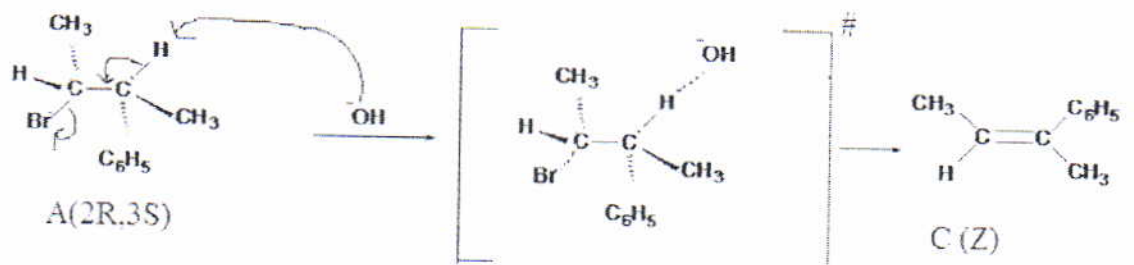
VI-[9 points]



2)  $SN_2$  : ( $Br^-$  est un bon groupe partant)



$E_2$  : C est majoritaire, puisqu'il correspond à l'alcène le plus substituée

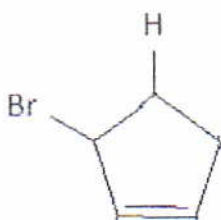




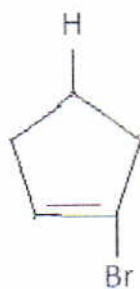
VII-[9 points]

1)

I

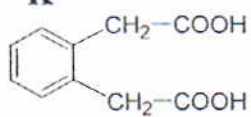


J



2)

K

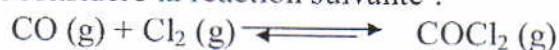


Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2002-2003

Matière : Chimie

I-[10 points]

On considère la réaction suivante :



On donne à 300°K:

| Molécules             | $S^0 \text{ (J/mol K)}$ | $\Delta H_f^0 \text{ (KJ/mol)}$ |
|-----------------------|-------------------------|---------------------------------|
| CO (g)                | 198                     | -110,5                          |
| Cl <sub>2</sub> (g)   | 223                     | -                               |
| COCl <sub>2</sub> (g) | 287                     | -358,5                          |

- 7) Calculer  $\Delta G^0$  pour cette réaction à 300°K ainsi que la constante d'équilibre K.
  - 8) Une augmentation de la température devrait-elle, à priori, augmenter ou diminuer la valeur de K? Justifier sans calcul.
  - 9) En supposant que  $\Delta H^0$  de la réaction indépendante de la température, trouver la valeur de K à 300°K.
- On donne :  $R = 8,32 \text{ J / K mol}$ .

II-[10points]

On considère  $4 \cdot 10^{-3}$  mol d'un diacide organique  $\text{H}_2\text{A}$  (0,1 mol/l) de volume  $V_A$ . On verse progressivement un volume  $V_B$  d'une solution basique de NaOH (0,1 mol/l) sur la solution acide.

- Le premier point d'équivalence est atteint au  $\text{pH}=5,85$ , après addition de  $V_B=40\text{ml}$ .
- L'addition de  $V_B'=60\text{ml}$  conduit à un  $\text{pH}=8,08$ .
- Le deuxième point d'équivalence est atteint après addition de  $V_B''=40\text{ml}$ .

- 1) Ecrire les expressions donnant le pH aux points d'équivalence et demi-équivalence.
- 2) Calculer les valeurs des deux constantes d'acidité  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ .
- 3) Déterminer le pH au deuxième point d'équivalence.

III-[6 points]

- 1) Equilibrer la réaction d'oxydoréduction suivante, en milieu acide :  

$$\text{Pb (s)} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{Cr}^{3+}$$
- 2) Une lame d'argent plonge dans une solution de KCl (0,1 mol/l) saturée d'AgCl à 25°K. Calculer le potentiel de cette électrode.  
 On donne  $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ .  
 $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$

IV-[4 points]

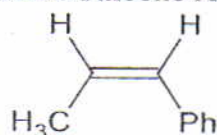
Un électron d'un atome d'hydrogène, à l'état fondamental, reçoit un photon d'énergie égale à  $1,94 \cdot 10^{-18}$  joules.

- c) Calculer la longueur d'onde correspondante à cette énergie.
- d) Trouver le niveau énergétique final occupé par l'électron

On donne :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$   
 $R_H = 10967700 \text{ m}^{-1}$   
 $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

V-[7,5 points]

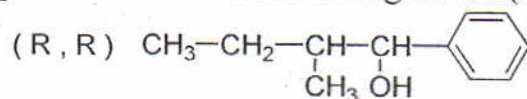
On considère l'alcène A suivant:



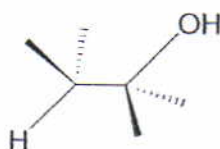
- 1) Donner le nom systématique de A.
- 2) Le composé A est traité par une solution HOBr. Donner le mécanisme détaillé de la réaction mise en jeu (attaques, intermédiaire(s), stéréochimie de produit(s)); En déduire l'activité optique du milieu réactionnel.

VI-[10 points]

Le composé **B** suivante est de configuration (R, R)



1) Compléter sa représentation en perspective:



2) Un premier échantillon de B, est traité, a part, par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré et a chaud, d'autre part, un second échantillon est traité par  $\text{HCl}$ . Sachant que dans les deux cas, la réaction se fait en deux étapes, écrire pour chaque réaction, le mécanisme détaillé (type, cinétique, stercorémie, activité optique, ... ).

VII-[2,5 points]

Comment peut-on préparer l'acide *para*-nitrobenzoïque à partir du benzène?





Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2002-2003

Chimie  
Solution

I-[10 points]



$$1) \Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0$$

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{produits}) - \Delta H_f^0(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{COCl}_2 \text{ (g)}) - \Delta H_f^0(\text{CO (g)}) - \Delta H_f^0(\text{Cl}_2 \text{ (g)})$$

$$\Delta H_r^0 = 358,5 - (-110,5) - 0 = -248 \text{ kJ/mol} = -248000 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_r^0 = \Delta S_f^0(\text{produits}) - \Delta S_f^0(\text{réactifs}) = \Delta S_f^0(\text{Hg(g)}) - \Delta S_f^0(\text{Hg(l)})$$

$$\Delta S_r^0 = \Delta S_f^0(\text{COCl}_2 \text{ (g)}) - \Delta S_f^0(\text{CO (g)}) - \Delta S_f^0(\text{Cl}_2 \text{ (g)})$$

$$\Delta S_r^0 = 287 - 223 - 198 = -134 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 = -248 - (300) \cdot (-134 \cdot 10^{-3}) = -207,8 \text{ kJ/mol}$$

$$K = e^{\frac{\Delta G_r^0}{R \cdot T}} = e^{\frac{(-207,8 \cdot 10^3)}{(8,3)(300)}} = 1,75 \cdot 10^{36}$$

- 2) Si la température augmente  $-\frac{\Delta G_r^0}{R \cdot T}$  diminue, et par conséquent K va diminuer

$$3) \ln \frac{K'}{K} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow \ln K' = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) + \ln K$$

$$\ln K' = -\frac{248 \cdot 10^3}{8,3} \left( \frac{1}{800} - \frac{1}{300} \right) + \ln(1,75 \cdot 10^{36}) = 145,7$$

$$\text{Donc : } K' = 1,89 \cdot 10^{63}$$

II-[10points]

- 1)  $\text{H}_2\text{A}$  est un diacide organique faible, alors on va observer 2 points d'équivalences et 2 points de demi-équivalences :

- Premier point de demi-équivalence :  $\text{pH} = \text{pK}_1$
- Premier point d'équivalence :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$
- Deuxième point de demi-équivalence d'équivalence :  $\text{pH} = \text{pK}_2$
- Deuxième point d'équivalence :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_e + \text{pK}_2 + \log C_b)$

- 2) Au premier point d'équivalence,  $V_B = 40$  et  $\text{pH} = 5,85 = \frac{1}{2}(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$

Au deuxième point d'équivalence,  $V_B'' = 80$

D'autre part le deuxième point de demi-équivalence, correspond au

$$V_B' = \frac{1}{2}(V_B + V_B'') = 60 \text{ ml, et au } \text{pH} = 8,08 = \text{p}K_2 \Leftrightarrow K_2 = 10^{-8,08} = 8,3 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{Alors : } 5,58 = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + 8,08) \Rightarrow \text{p}K_1 = 3,08 \Leftrightarrow K_1 = 10^{-3,08} = 8,3 \cdot 10^{-4}$$

$$3) \text{ Au deuxième point d'équivalence : } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_2 + \log C_b)$$

$$\Rightarrow \text{pH}_{2eq} = \frac{1}{2} \left( 14 + 8,08 + \log \frac{4 \cdot 10^{-3}}{(80 + 40) \cdot 10^{-3}} \right) = 10,3$$

$$\text{Avec } \begin{cases} V_A = \frac{n_A}{C_A} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,04 \text{ l} = 40 \text{ ml} \\ C_b = [A^{2-}]_{2eq} \text{ formé après addition de 80 ml de NaOH} \\ C_b = \frac{n_A}{V_A + V_B''} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{(80 + 40) \cdot 10^{-3}} = 0,0334 \text{ mol/l} \end{cases}$$

### III-[6 points]

1) Réaction d'oxydation :



Réaction de réduction :



Réaction redox (global) :



$$[\text{KCl}] = 0,1 \text{ mol/l} \Leftrightarrow [\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$K_{ps} = 1,6 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{n_e} \log [\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \log \left( \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + 0,059 \log \left( \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,1} \right) = 0,28 \text{ volt}$$

IV-[4 points]

$$1) \varepsilon_{ph} = \frac{h.c}{\lambda} \Leftrightarrow \lambda = \frac{h.c}{\varepsilon_{ph}} = \frac{(6,63.10^{-34})(3.10^8)}{1,94.10^{-18}} = 102,52.10^{-9} m = 102,5 nm$$

$$2) \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_0^2} + \frac{1}{n^2} \right); n_0 < n$$

Avec :  $n_0$  = niveau énergétique fondamentale = 1

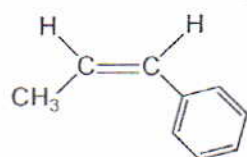
$n$  = niveau énergétique finale occupé par l'électron

$$\text{Alors : } \frac{1}{102,52.10^{-9}} = 10967700 \cdot \left( \frac{1}{1^2} + \frac{1}{n^2} \right) \Rightarrow n^2 = 9,038$$

Donc, le niveau énergétique final qui va occuper l'électron suite à l'excitation par ce photon, est :  $n = 3$

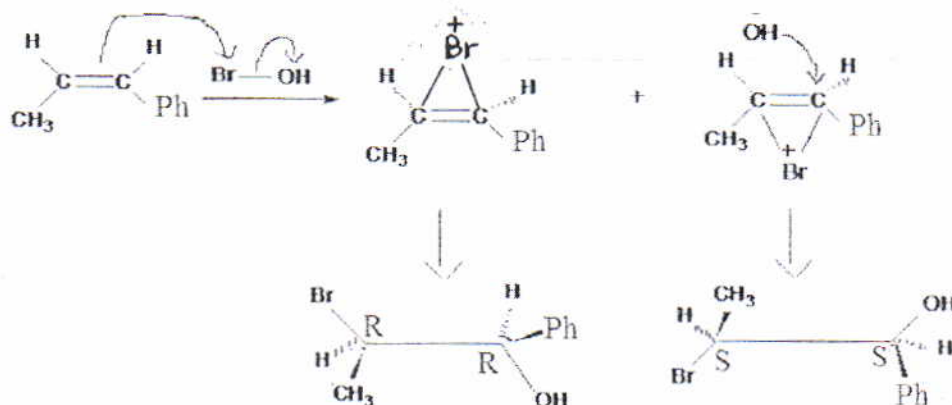
V-[7,5 points]

1) A : (Z) 1-phenylprop-1-ène



Cis (Z) 1-phenylprop-1-ène

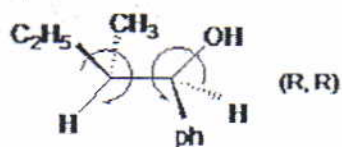
2) Mécanisme :



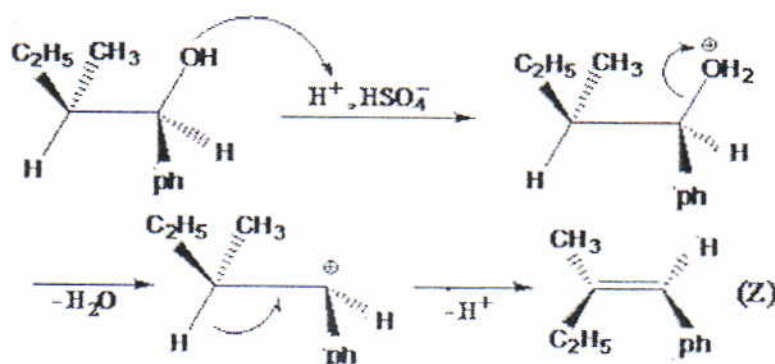
La solution obtenue est optiquement active suivant le composé majoritaire

VI-[10 points]

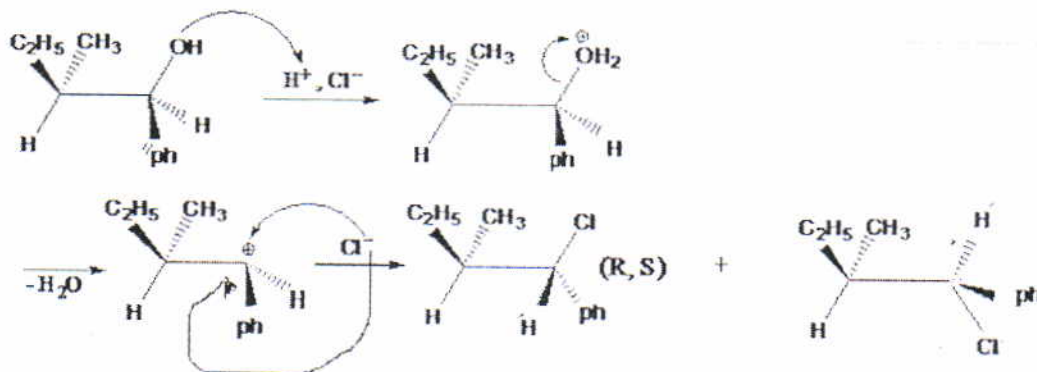
1)



2) B est traité par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à chaud : élimination  $\text{E}_1$

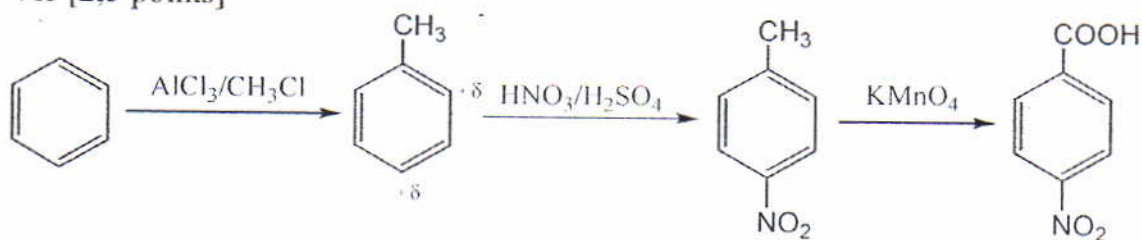


B est traité par  $\text{HCl}$  : Substitution  $\text{S}_{\text{N}}1$



melange optiquement actif

VII-[2,5 points]





Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2003-2004

Matière : Chimie

I-[10pts]

On dose 20 ml d'une solution d'un diacide  $H_2A$  ( $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) par une solution  $NaOH$  ( $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ ).

Les constantes d'acidités de  $H_2A$  sont :  $K_1=10^{-4}$  et  $K_2=10^{-4}$

- 1) Ecrire les équations des réactions de dissociation de  $H_2A$  dans l'eau.
- 2) Calculer le **pH** de la réaction acide avant l'introduction de la base.
- 3) Calculer le **pH** après l'introduction de 20 ml  $NaOH$ .
- 4) On ajoute à la solution obtenue en question (c),  $2 \cdot 10^{-3}$  moles de  $HCl$ .  
Calculer la nouvelle valeur du **pH**.

II-[10pts]

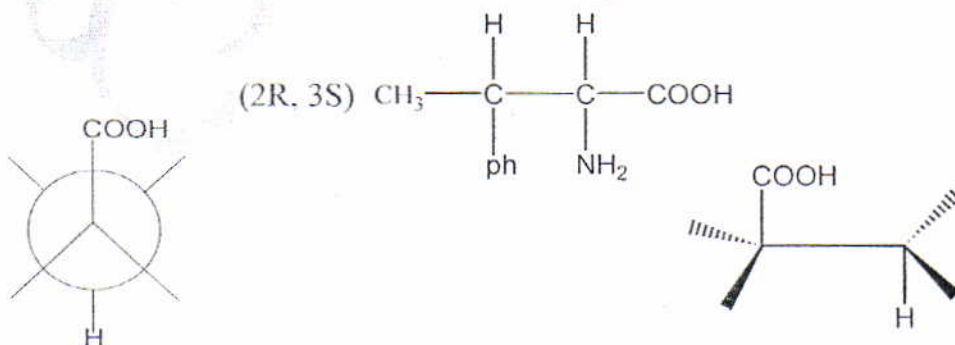
On considère la pile suivante :



- 1) Ecrire la réaction équilibre d'oxydoréduction.
- 2) Calculer le potentiel à la cathode.
- 3) Calculer le potentiel à l'anode.
- 4) Déduire la *f.é.m.* de la pile.

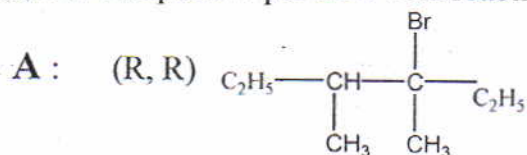
III-[4pts]

Compléter les représentations suivantes du composé



IV-[6pts]

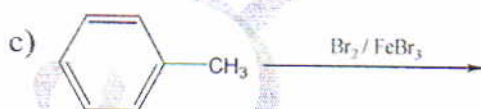
On traite le composé A par  $\text{EtO}^-$ . La réaction est d'ordre 2.



- 1) Représenter en perspective le composé A
- 2) Donner les produits d'élimination.
- 3) Ecrire le mécanisme détaillé conduisant au produit majoritaire (type, état de transition, cinétique, stéréochimie,...).

V-[10pts]

Compléter sans mécanisme les réactions suivantes :



Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2003-2004

Chimie  
Solution

II-[11 points]

- 1)  $\text{H}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HA}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (\text{pK}_{a1})$   
 $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{A}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (\text{pK}_{a2})$   
 2)  $\text{H}_2\text{A}$  est un diacide faible :  $K_1 \gggg K_2$  (plus que 1000 fois), alors le pH est donné par, puisque la quantité de  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de la deuxième dissociation est négligé :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} - \log(C_a)) = \frac{1}{2}(-\log(10^{-4}) - \log[\text{H}_2\text{A}]) = \frac{1}{2}(4 - \log(0,1)) = 2,5$$

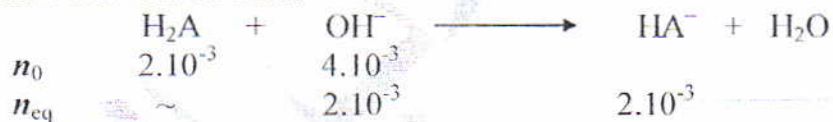
- 3) Addition de 20 ml de NaOH (0,2 mol/l) : C'est une base forte qui réagit totalement avec  $\text{H}_2\text{A}$ .



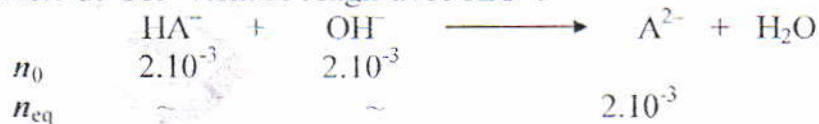
$$n_0(\text{NaOH}) = C.V = (0,2)(20.10^{-3}) = 4.10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_0(\text{H}_2\text{A}) = C.V = (0,1)(20.10^{-3}) = 2.10^{-3} \text{ mol}$$

Donc :  $\text{OH}^-$  est en excès



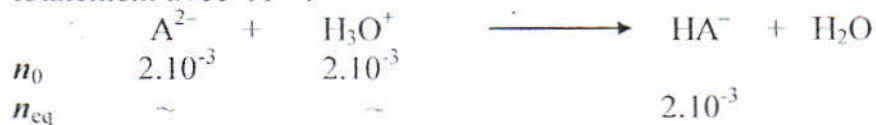
le reste de  $\text{OH}^-$  vient se réagir avec  $\text{HA}^-$  :



Dans ce cas le pH est donné par  $\text{A}^{2-}$  qui est une base faible :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_e + \text{pK}_{a2} + \log[\text{A}^{2-}]) = \frac{1}{2}\left(14 + 8 + \log \frac{2.10^{-3}}{40.10^{-3}}\right) = 10,35$$

- 4) Addition de  $2.10^{-3} \text{ mol}$  de HCl qui est un acide fort et vient de réagir totalement avec  $\text{A}^{2-}$  :



Dans ce cas le pH est donné par  $\text{HA}^-$  qui est un ampholyte :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = \frac{1}{2}(4 + 8) = 6$$

## II-[10pts]

1) Réaction de réduction :



Réaction d'oxydation : ( $\text{SO}_4^{2-}$  est un ion spectateur)



Réaction redox (global) :



2) Le potentiel de cathode est donné par l'électrode de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  :

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{n_{\text{e}^-}} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1,33 + \frac{0,059}{6} \left[ \log \frac{(0,16)(1)^{14}}{(0,27)^2} \right] = 1,3334 \text{ volt}$$

3) Le potentiel d'anode est donné par l'électrode de  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  :

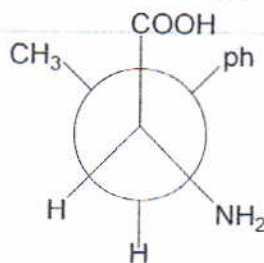
$$E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = E^0_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} + \frac{0,059}{n_{\text{e}^-}} \left[ \log \frac{[\text{PbSO}_4]}{[\text{Pb}] [\text{SO}_4^{2-}]} \right]$$

$$E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = +1,33 + \frac{0,059}{2} \left[ \log \frac{(1)}{(0,3)(1)} \right] = -0,3406 \text{ volt}$$

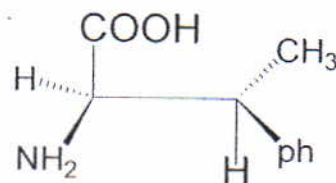
$$4) f.e.m = \Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = +1,33 - 0,3406 = 1,674 \text{ volt}$$

## III-[4pts]

(2S, 3S)



(2S, 3S)

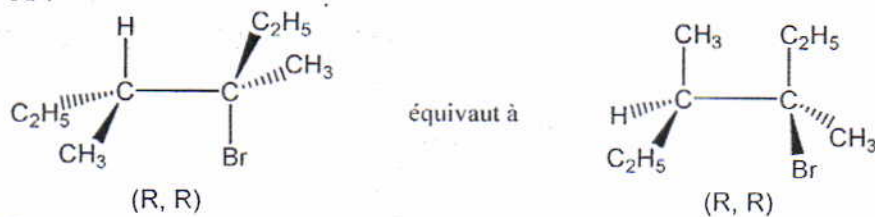




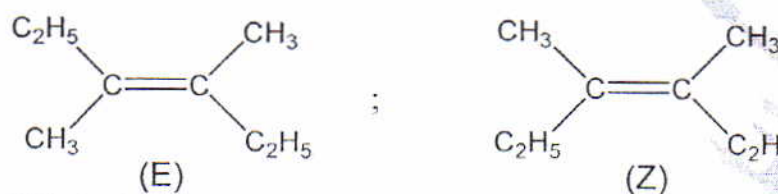
IV-[6pts]

On traite le composé A par  $EtO^-$ . La réaction est d'ordre 2.

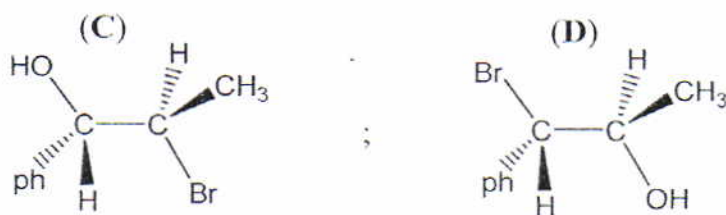
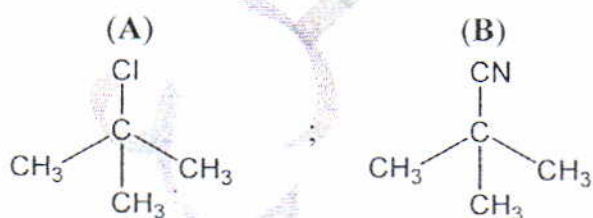
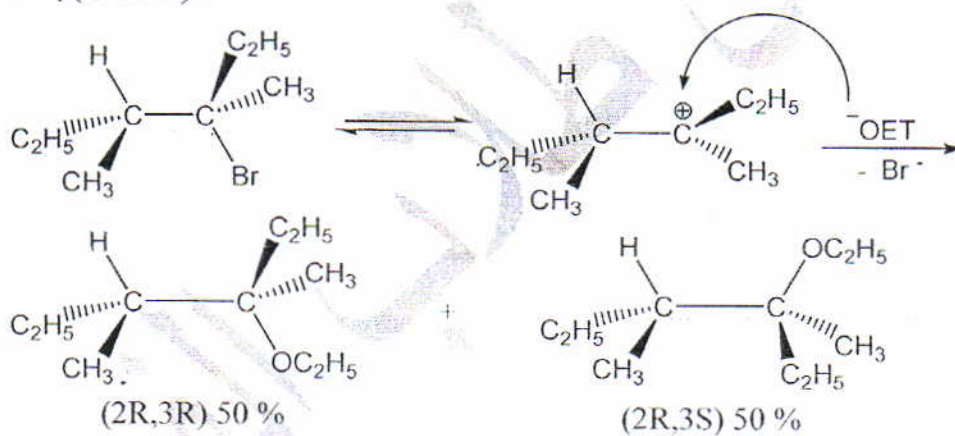
1) A :

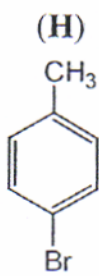
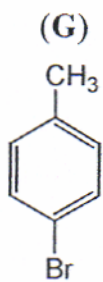
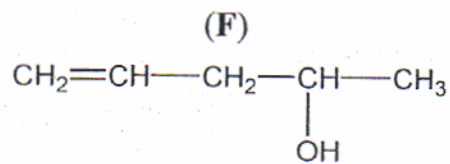
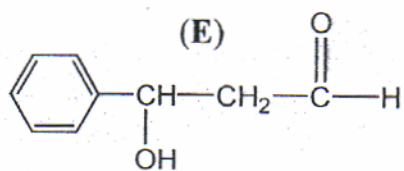


2) Les produits d'élimination  $E_1$  sont :

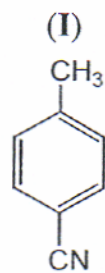


3)  $SN_1$  (ordre 2) :

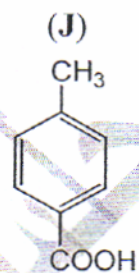




;



;



$$2) [A]_{3s} = [A]_0 - \frac{2}{3}[A]_0 = \frac{1}{3}[A]_0 \Rightarrow \ln \left( \frac{[A]_0}{[A]_0 - \frac{2}{3}[A]_0} \right) = 3K$$

$$\Leftrightarrow \ln(3) = 3K \Rightarrow K = \frac{\ln 3}{3} = 0,366 \text{ s}^{-1}$$

$$3) t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0,693}{0,366} = 1,893 \text{ s}$$

Pour des réaction d'ordre 1, le  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$  est donc indépendante de  $[A]$  ; donc si  $[A]$  est doublée, le  $t_{1/2}$  reste le même.

III-[10 points]

$$1) \ln(K) = -\frac{\Delta G_{298}^0}{RT} \Rightarrow \Delta G_{298}^0 = -RT \cdot \ln(K) = -(8,31)(298) \ln(0,18) = 4246,5 \text{ J/mol}$$

$$2) \Delta H_{r,298}^0 = \sum_{\text{Produits}} \Delta H_{f,298}^0 - \sum_{\text{Réactifs}} \Delta H_{f,298}^0 = 4\Delta H_{f,298}^0(B) + \Delta H_{f,298}^0(C) - 2\Delta H_{f,298}^0(A)$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = 4(0) + \Delta H_{f,298}^0(0) - 2\Delta H_{f,298}^0(-30,5) = 61 \text{ KJ/mol} = 61000 \text{ J/mol}$$

$$3) \Delta G_{298}^0 = \Delta H_{r,298}^0 - T \cdot \Delta S_{r,298}^0 \Rightarrow \Delta S_{r,298}^0 = \frac{\Delta H_{r,298}^0 - \Delta G_{298}^0}{T}$$

$$\Delta S_{r,298}^0 = \frac{44246,5 - 61000}{298} = -190,5 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta S_{r,298}^0 = \sum_{\text{Produits}} S_{f,298}^0 - \sum_{\text{Réactifs}} S_{f,298}^0 = 4S_{f,298}^0(B) + S_{f,298}^0(C) - 2S_{f,298}^0(A)$$

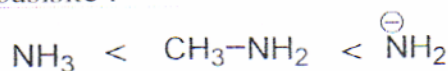
$$\Rightarrow S_{f,298}^0(B) = \frac{\Delta S_{r,298}^0 + 2S_{f,298}^0(A) - S_{f,298}^0(C)}{4}$$

$$\Rightarrow S_{f,298}^0(B) = \frac{-190,5 + 2(113,23) - 204,82}{4} = -42,2 \text{ J/mol.K}$$

V-[3,5 points]

1) Ordre croissante

a) de basicité :



Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2004-2005

Matière : Chimie

I-[5 points]

On considère un non-électrolyte **A** solide non volatile. On dissout une masse  $m$  de **A** dans un litre d'eau. On négligera la variation du volume. L'abaissement de la pression de vapeur de la solution formée est égal à **3,56 torrs** à **25°C**.

- 1) Déterminer la quantité de matière de **A** (en moles) dans cette solution.
- 2) En déduire la concentration de la solution en  $\text{mol/l}$ .

II-[6 points]

On considère les deux électrodes suivantes :

Electrode 1 : lame d'argent dans une solution de  $\text{AgNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol/l}$ )

Electrode 2 : lame de cuivre dans une solution de  $\text{Cu(NO}_3)_2$  ( $0,2 \text{ mol/l}$ )

- 1) Calculer le potentiel de chaque électrode.
- 2) Schématiser la pile.
- 3) Ecrire les équations des réactions aux électrodes ainsi que l'équation de la réaction globale.
- 4) Calculer la constante d'équilibre **K**.

On donne :  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$  et  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,8 \text{ V}$

III-[4 points]

- 1) Ecrire la configuration électronique des atomes suivantes :  ${}_{9}\text{F}$  ;  ${}_{17}\text{Cl}$ .
- 2) Donner le nombre des électrons de valence de :  ${}_{9}\text{F}$  ;  ${}_{17}\text{Cl}$ .
- 3) Représenter pour chacune des molécules suivantes la structures de Lewis et la structure géométrique d'après VSEPR :  $\text{ClF}_3$  et  $\text{ClF}_4^-$ .

IV-[6 points]

Le **pH** d'une solution  $0,1 \text{ mol/l}$  du sel **RCOONa** dans l'eau est **8,43**.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de  $\text{RCOO}^-$  avec l'eau.
- 2) Calculer la constante d'acidité **Ka** de l'acide **RCOOH**.
- 3) Calculer le **pH** après l'addition de  $0,05 \text{ mol}$  de **HCl** à un litre de cette solution (on négligera la variation du volume).



Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2007-2008

Chimie  
**Solution**

I-[10pts]



Solution tampon ; donc :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,25 + \log \left( \frac{0,08 \text{ V}}{0,1 \text{ V}} \right) = 9,153$$

2) Addition de volume :

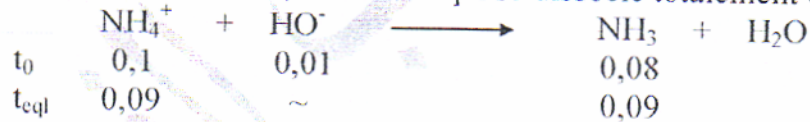
a) 0,08 mol de HCl ; acide fort qui se dissocie totalement en  $\text{H}_3\text{O}^+$  :



A l'équilibre il y a formation de 0,18 mol de  $\text{NH}_4^+$  qui est un acide faible ; donc :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \log[\text{NH}_4^+]) = \frac{1}{2} (9,25 - \log 0,18) = 4,997$$

b) 0,01 mol de NaOH ; base forte qui se dissocie totalement en  $\text{HO}^-$  :



A l'équilibre on 0,09 mol de  $\text{NH}_3$  ainsi que de  $\text{NH}_4^+$  ; solution tampon donc :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,25 + \log \left( \frac{0,09 \text{ V}}{0,09 \text{ V}} \right) = 9,25$$

II-[8 points]

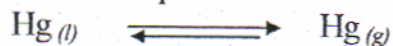
1)  $\text{A} \longrightarrow 2\text{B} + \text{C}$  ; ordre cinétique égale à 1 ; donc :

$$V = K[\text{A}] = -\frac{d[\text{A}]}{dt} \Rightarrow \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -K dt \Rightarrow \int_0^t \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = - \int_0^t K dt$$

$$\Rightarrow \ln \left( \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} \right) = K(t - 0) \Rightarrow \ln \left( \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_t} \right) = \ln \left( \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_0 - x} \right) = Kt$$

V-[4 points]

On considère l'équilibre suivant dans les conditions normales ( $P^0 = 1 \text{ atm}$ )



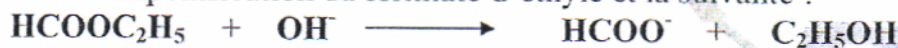
- 1) Donner la valeur de  $\Delta G^0$  pour l'équilibre ci-dessus dans ces conditions.
- 2) Calculer la température normale d'ébullition du mercure.

On donne :  $\text{Hg}_{(l)} : \Delta H_f^0 = 0,00 \text{ KJ/mol}$  ;  $S^0 = 77,4 \text{ J/mol. } ^\circ\text{K}$

$\text{Hg}_{(g)} : \Delta H_f^0 = 60,78 \text{ KJ/mol}$  ;  $S^0 = 174,7 \text{ J/mol. } ^\circ\text{K}$

VI-[4 points]

La réaction de saponification du formiate d'éthyle et la suivante :



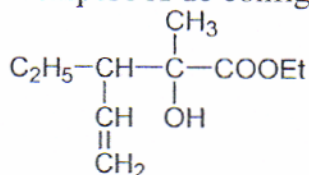
Cette réaction est du second ordre et sa constante de vitesse est de  $0,19 \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$

En partant de  $[\text{HCOOC}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 = 10^{-2} \text{ mol/l}$  ; Calculer :

- 1) la concentration de au temps  $t = 360 \text{ sec}$ .
- 2) le temps de demi-réaction.

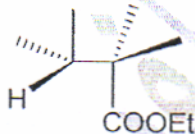
VII-[4 points]

Soit le composé A de configuration (2R,3 R) :

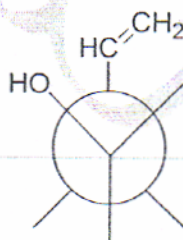


Compléter les représentations suivantes de A :

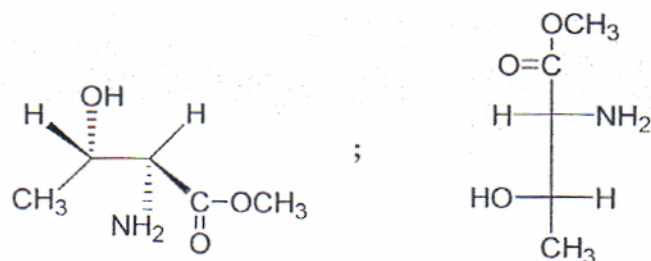
1)



2)



2) Donner la relation qui existe entre les deux stéréoisomères suivants :



Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2004-2005

Chimie  
Solution

I-[5 points]

- 1) L'addition du solide A entraîne un abaissement de la pression de vapeur de l'eau tel que :

$$\Delta P = P_{H_2O}^0 - P_{H_2O} = P_{H_2O}^0 - P_{H_2O}^0 \cdot X_{H_2O} = P_{H_2O}^0 (1 - X_{H_2O}) = P_{H_2O}^0 (X_A)$$

$$\text{Alors: } X_A = \frac{\Delta P}{P_{H_2O}^0} = \frac{3,56}{1853,26} = 1,92 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Avec } P_{H_2O}^0 = 3,17 \cdot 10^3 \text{ pascal ; } 1 \text{ torr} = \frac{1,013 \cdot 10^5}{760} = 1,7105 \text{ pascal}$$

L'addition du solide n'entraîne pas une variation de volume, alors le volume de la solution finale reste :  $V=1$  litre

$$1 \text{ litre d'eau} \rightarrow 1000 \text{ g d'eau} \rightarrow \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ moles d'eau}$$

$$X_A = 1,92 \cdot 10^{-3} = \frac{n_A}{n_{H_2O} + n_A} = \frac{n_A}{55,55 + n_A} \approx \frac{n_A}{55,55} \Rightarrow n_A = 0,1067 \text{ mol de A}$$

- 2) La concentration de A dans la solution est tel que :

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{0,1067}{1} = 0,1067 \text{ mol/l}$$

II-[6 points]

- 1) Electrode 1 :  $Ag^+_{(aq)} + 1e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0,059}{n_e} \log[Ag^+] = 0,8 + \frac{0,059}{1} \log(0,1) = 0,741 \text{ Volt}$$

- Electrode 2 :  $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$

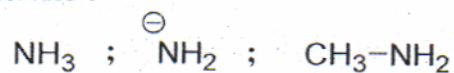
$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{n_e} \log[Cu^{2+}] = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log(0,2) = 0,319 \text{ Volt}$$



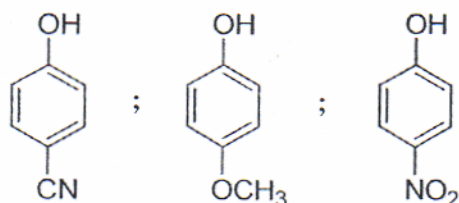
V-[3,5 points]

1) Classer, sans justification, les espèces suivantes par ordre croissant de :

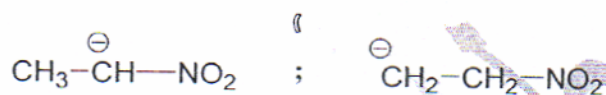
a) Basicité :



b) Acidité :



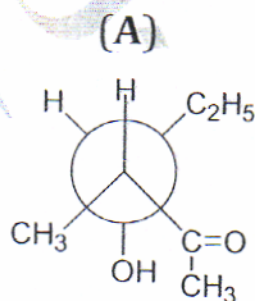
2) Comparer, en justifiant, la stabilité des deux carbanions suivants :



En déduire l'hydrogène le plus acide dans :  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NO}_2$

VI-[4,5 points]

1) Soit la représentation de *Newmann* du composé (A) suivante :



a) Déterminer la configuration absolue de chaque carbone asymétrique.

b) Compléter la représentation de *Fisher* du composé (A) suivante :

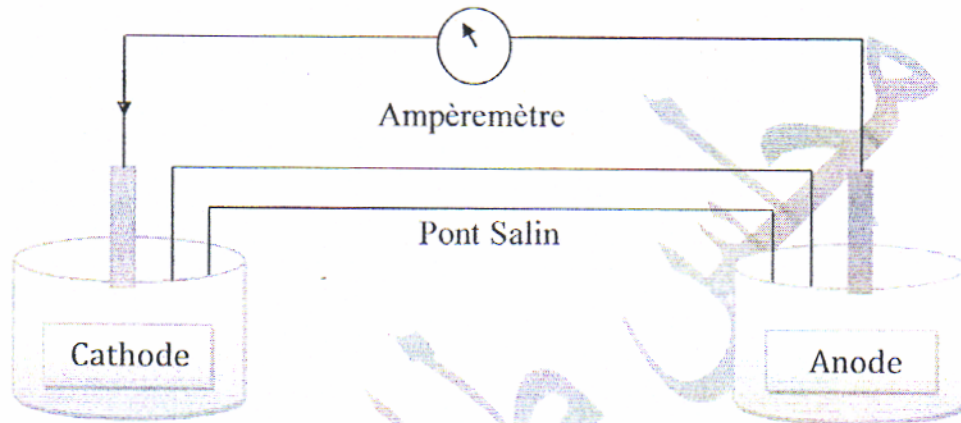
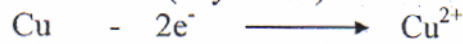


2)  $E_{Cu^{2+}/Cu} < E_{Ag^+/Ag} \Rightarrow Ag^+/Ag$  est le cathode, et  $Cu^{2+}/Cu$  est l'anode

A la Cathode (réduction) :



A l'Anode (oxydation) :



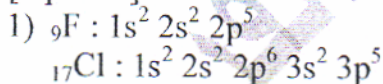
3) A la Cathode (réduction) :  $Ag^+ + 1e^- \longrightarrow Ag$

A l'Anode (oxydation) :  $Cu - 2e^- \longrightarrow Cu^{2+}$



$$4) K = 10^{\frac{n_e \cdot m_e \cdot \Delta E}{0,059}} = 10^{\frac{1 \cdot (2) \cdot (0,741 - 0,319)}{0,059}} = 2,018 \cdot 10^{14}$$

III-[4 points]

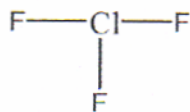


2) Le nombre d'électron de valence = nombre d'électron du dernier couche

Pour  ${}_9F$ , nombre d'électron de valence = 7

Pour  ${}_{17}Cl$ , nombre d'électron de valence = 7

3)  $ClF_3 : AX_3E_2$ , forme T



Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2007-2008

Matière : Chimie

I-[10pts]

On considère un litre d'une solution (S) formée par 0,1 mol de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et 0,08 mol de  $\text{NH}_3$ .

- 1) Calculer le **pH** de la solution (S)
- 2) Calculer le **pH** de la solution obtenu après addition sur (S), sans changement de volume de :
  - a) 0,08 mol de **HCl**
  - b) 0,01 mol de **NaOH**

On donne  $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,25$

II-[8 points]

A la température **T**, on réalise la réaction suivante, d'ordre 1 :  $\text{A} \longrightarrow 2\text{B} + \text{C}$   
Au bout de 3 secondes, 2/3 de A initialement introduit ont été décomposés

- 1) Donner l'expression de la loi cinétique intégrée correspondante en fonction des concentrations
- 2) Calculer la valeur de la constante de vitesse **K**, à cette température
- 3) Calculer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . Déterminer  $t_{1/2}$  si la concentration initiale de A est doublée

III-[10 points]

On considère à 25°C, l'équilibre suivant :



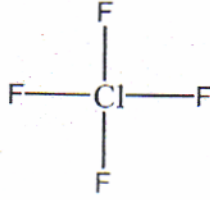
La constante d'équilibre est **K = 0,18**

- 1) Calculer  $\Delta G_{298}^0$  de la réaction
- 2) Calculer  $\Delta H_{298}^0$  de la réaction
- 3) Déterminer  $S_{298}^0$  de  $\text{B}_{(s)}$  pour  $\Delta G_{298}^0$  de la réaction égale à 4,3 kJ/mol

On donne à 298°K :

- $S_{298}^0 (\text{A}_{(s)}) = 113,23 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{K}$  ;  $S_{298}^0 (\text{C}_{(g)}) = 113,23 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{K}$
- $\Delta H_{f, 298}^0 (\text{A}_{(s)}) = -30,5 \text{ kJ/mol}$  ;  $\Delta H_{f, 298}^0 (\text{B}_{(s)}) = \Delta H_{f, 298}^0 (\text{B}_{(s)}) = 0 \text{ kJ/mol}$
- $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{K}$

$\text{ClF}_4$  :  $\text{AX}_4\text{E}_2$  , quadrangulaire plane (carré)



IV-[6 points]

1) La réaction de  $\text{RCOO}^-$  avec l'eau est une réaction acido-basique :

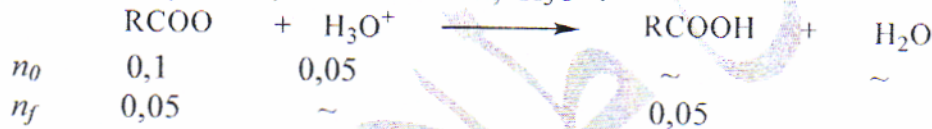


2)  $\text{RCOO}^-$  est une base faible dont le pH est donné par :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log[\text{base}]) \Rightarrow 8,43 = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log(0,1))$$

$$\text{Alors } \text{pK}_a (\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-) = 6 \Leftrightarrow \text{K}_a = 10^{-6}$$

3) Addition 0,05 mol, d'un acide fort,  $\text{H}_3\text{O}^+$  :



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right) = \text{pK}_a + \log\left(\frac{n_{\text{RCOO}^-}}{n_{\text{RCOOH}}}\right) = 6 + \log\left(\frac{0,05}{0,05}\right) = 6$$

V-[4 points]

$$\begin{aligned} 4) \Delta G_r^0 &= \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 \\ \Delta H_r^0 &= \Delta H_f^0(\text{produits}) - \Delta H_f^0(\text{réactifs}) = \Delta H_f^0(\text{Hg}_{(g)}) - \Delta H_f^0(\text{Hg}_{(l)}) \\ \Delta H_r^0 &= 60,78 - 0 = 60,78 \text{ kJ/mol} = 60780 \text{ J/mol} \\ \Delta S_r^0 &= \Delta S_f^0(\text{produits}) - \Delta S_f^0(\text{réactifs}) = \Delta S_f^0(\text{Hg}_{(g)}) - \Delta S_f^0(\text{Hg}_{(l)}) \\ \Delta S_r^0 &= 174,7 - 77,4 = 97,3 \text{ J/mol.K} \\ \Delta G_r^0 &= \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 = 60780 - (298) \cdot (97,3) = 31784 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$5) \Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} \Rightarrow T_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{\Delta S_{\text{vap}}} = \frac{60780}{174,7} = 347,91 \text{ K}$$

VI-[4 points]

$$1) \text{Ordre cinétique} = 2, \text{ alors : } \frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{a_0} = kt \Leftrightarrow \frac{1}{a_t} - \frac{1}{a_0} = kt$$

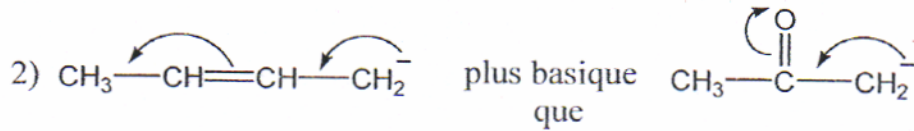
$$\frac{1}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{t=360}} - \frac{1}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0} = kt \Rightarrow \frac{1}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{t=360}} - \frac{1}{10^{-2}} = (0,193) \cdot (360)$$

$$\text{Donc } [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{t=360} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$



Car :  $-\text{COCH}_3$  est un groupement attracteur par effet mésomère, ce qui diminue la densité électronique sur N  $\Rightarrow$  basicité diminue.

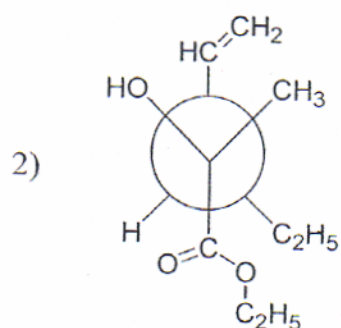
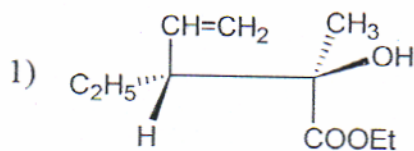
Tandis que  $-\text{OCH}_3$  est un groupement donneur par effet mésomère, ce qui enrichit la densité électronique sur N  $\Rightarrow$  basicité augmente.



L'effet mésomère de  $\text{C}=\text{O}$  est supérieur à l'effet mésomère de  $\text{C}=\text{C}$  (O est plus électronégatif que C)  $\Rightarrow$  basicité augmente.

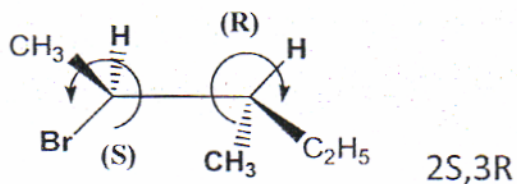
$$2) t_{1/2} = \frac{1}{a_0 \cdot k} = \frac{1}{10^{-2} (0,193)} = 518,135 \text{ s}^{-1}$$

VII-[4 points]

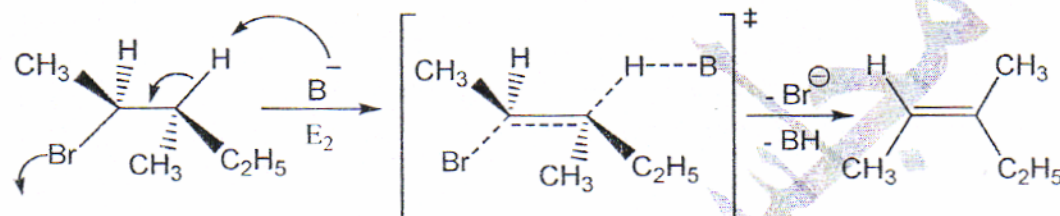


IX-[10 points]

1)

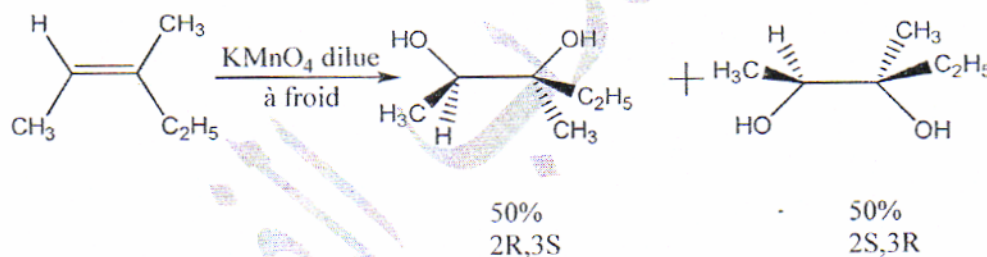


## 2) Mécanisme :



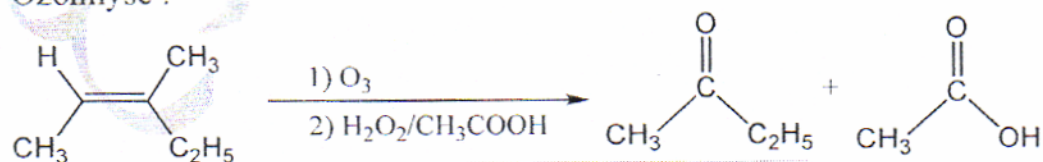
Base forte à haute température  $\Rightarrow$  E<sub>2</sub> concentré ou une seule étape  
 $V = k[B^-][RBr]$

3) Addition **Cis** de 2 cotés de l'alcène  $\Rightarrow$  mélange de 2 énantiomères

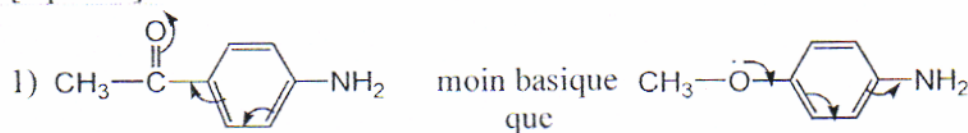


Melange racémique  $\Rightarrow$  milieu optiquement inactif

4) Ozonilyse :



X- [4 points]



Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2005-2006

Matière : Chimie

I-[3points]

On dose 20 ml d'une solution d'un diacide  $H_2A$  (0,1 mol/l) par une solution basique NaOH (0,2 mol/l).

Les constantes d'acidités de  $H_2A$  sont :  $K_{a1} = 10^{-4}$  et  $K_{a2} = 10^{-8}$ .

- 1) Ecrire les équations des réactions de dissociation de  $H_2A$ .
- 2) Calculer le pH de la solution acide avant l'introduction de la base.
- 3) Calculer le pH après addition de 20 ml NaOH (0,2 mol/l).
- 4) On ajoute à la solution obtenue en question (3),  $2 \cdot 10^{-3}$  mol de HCl. Calculer la nouvelle valeur du pH.

II-[2,5points]

Une solution contient 103,8 g de saccharose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ , non électrolyte) dans 1000 g d'eau pure. Sa masse volumique qu'on suppose indépendant de la température, est de  $1,038 \text{ g.ml}^{-1}$ . Calculer la pression osmotique de la solution à  $20^\circ \text{C}$ .

III-[8points]

L'acide carbonique  $H_2CO_3$  est un diacide de  $pK_{a1} = 6,4$  et  $pK_{a2} = 10,25$ .

- 1) Ecrire les équations des réactions acido-basiques de l'acide carbonique dans l'eau.
- 2) Calculer le pH d'une solution  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  de  $H_2CO_3$ .
- 3) Une solution est préparée en mélangeant 100 ml d'une solution de  $Na_2CO_3$   $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  et 200 ml d'une solution de  $NaHCO_3$   $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Calculer le pH de cette solution.

IV-[7points]

On tire une solution d'ions  $Sn^{4+}$  par une solution de  $Ti^{2+}$

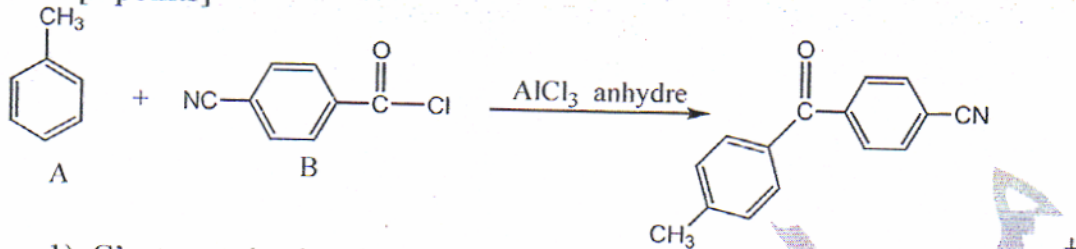
- 1) Ecrire les équations des deux demi-réactions oxydoréduction et l'équation de la réaction globale équilibrée
- 2) Calculer la constante d'équilibre  $K$  de cette
- 3) Quel est la valeur du potentiel à l'équivalence

On donne :  $E^0(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15 \text{ v}$        $E^0(Ti^{3+}/Ti^{2+}) = -0,37 \text{ v}$ .

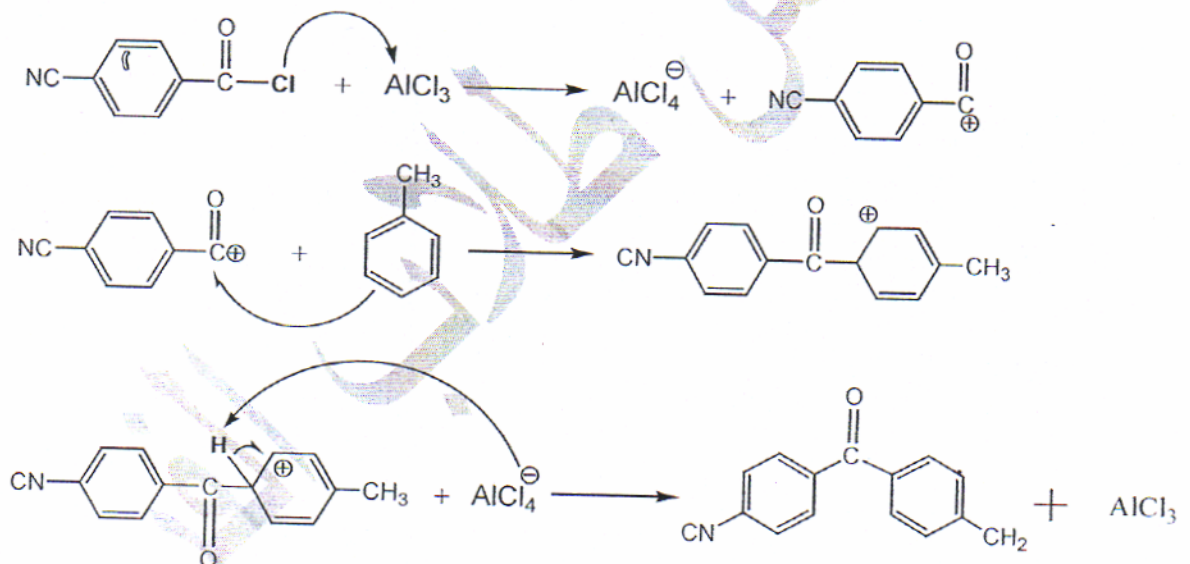


$$3) \ln \frac{k'}{k} = -\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \Leftrightarrow \ln \frac{10^{-2}}{2,58 \cdot 10^{-3}} = -\frac{Ea}{8,3} \left( \frac{1}{508} - \frac{1}{302} \right) \Rightarrow Ea = 8369,5 \text{ joules}$$

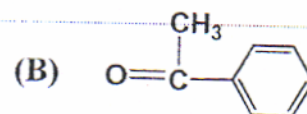
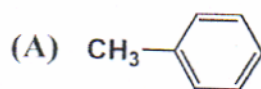
VIII-[6 points]



- 1) C'est une réaction de substitution électrophile sur les aromatiques ( $S_E$ ) ; acylation/Friedel-Crafts
- 2) Mécanisme :

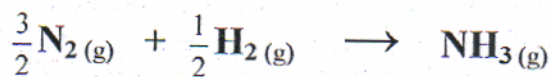


- 3)  $\text{CH}_3-$  est un groupement donneur, et donc activant vis-à-vis  $S_E$  ; par contre  $\text{CH}_3\text{CO}-$  est un groupement attracteur, et donc désactivant vis-à-vis d'une attaque électrophile  $S_E$ . Alors (A) est plus réactif que (B) vis-à-vis  $S_E$ .



V-[9points]

On considère la réaction suivant :



La constante d'équilibre est :  $K_p = 0,826$  à  $298^\circ \text{K}$

1) Calculer  $\Delta G^0$  à  $298^\circ \text{K}$

2) Déduire  $\Delta S^0$  à  $298^\circ \text{K}$

3) Calculer  $\Delta H^0$  à  $373^\circ \text{K}$

On donne :

$$\Delta H_f^0(\text{NH}_3) \text{ à } 298^\circ \text{K} = -51160 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

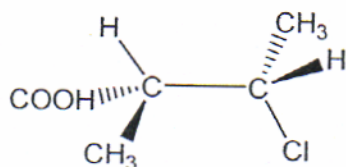
$$C_p(\text{H}_2) = 28,8 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,9 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

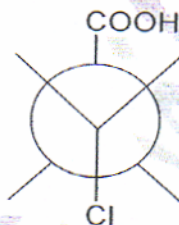
$$C_p(\text{NH}_3) = 36 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

VI-[7,5 points]

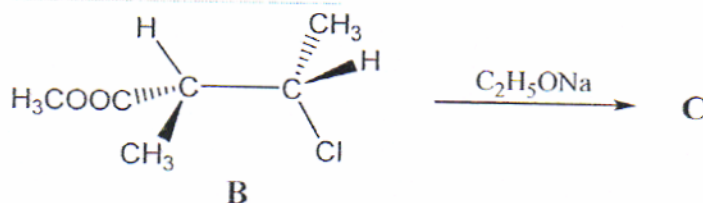
On considère le composé A suivante :



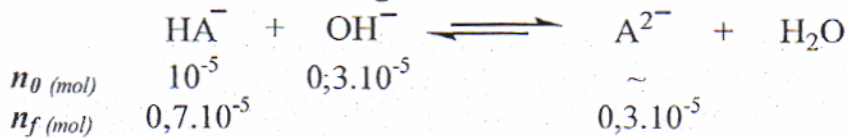
1) Compléter la représentation de Newman du composé A.



2) L'ester B est traité par  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  dans l'éthanol à chaud. Donner le mécanisme détaillé conduisant au produit majoritaire C (type, vitesse, stéréochimie, ...)



L'excès de  $\text{OH}^-$  se réagit de nouveau avec  $\text{HA}^-$  :



Les nouvelles concentrations sont donc :

$$[\text{HA}^-] = \frac{0,7 \cdot 10^{-5}}{23 \cdot 10^{-3}} = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{0,3 \cdot 10^{-5}}{23 \cdot 10^{-3}} = 1,304 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{Le pH de la solution sera : } \text{pH} = \text{pKa}_2 + \log \left( \frac{1,304 \cdot 10^{-5}}{3,04 \cdot 10^{-5}} \right) = 7,63$$

VI-[3 points]



Réaction de réduction :



Réaction d'oxydation :



$$\log K = \log (10^8) = \log \left( 10^{\frac{n \cdot m \cdot \Delta E}{0,035}} \right) = \frac{n \cdot m \cdot \Delta E}{0,035} = \frac{1(2)}{0,035} \Delta E = 57,14 \Delta E$$

$$\text{Alors : } \Delta E = \frac{8}{57,14} = 0,14 \text{ volt}$$

$$\text{Cependant : } \Delta E = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0$$

$$\text{Alors : } E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \Delta E = 0,77 - 0,14 = 0,63 \text{ volt}$$

VII-[6 points]

$$1) \text{ Second ordre : } t_{1/2} = \frac{1}{a_0 \cdot k} = \frac{1}{0,7(2,58 \cdot 10^{-3})} = 553,7 \text{ s}^{-1}$$

$$2) \text{ Second ordre : } \frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{a_0} = kt \Leftrightarrow \frac{1}{a_t} - \frac{1}{a_0} = kt$$

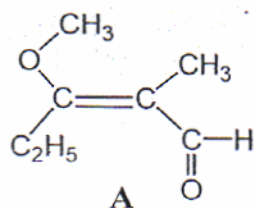
Pour  $t = 45 \text{ minutes} = 2700 \text{ seconds}$  :

$$\frac{1}{0,7 - x} - \frac{1}{0,7} = (2,58 \cdot 10^{-3}) \cdot (2700) \Rightarrow x = 0,58 \text{ mol/l}$$

$$\text{Cependant } [\text{AB}]_{45 \text{ min}} = 2x = 1,16 \text{ mol/l}$$

VII-[7,5 points]

Le composé A est traité par HOBr :



- 3) Ecrire le mecanisme detaillee de la reaction (type, vitesse, stéréochimie, ...)

k



Energie de liaison :

$N(B_2^-) > N(B_2) > N(B_2^+)$ , Alors  $E(B_2^-) > E(B_2) > E(B_2^+)$

IV-[6 points]

1) Structure des Lewis :



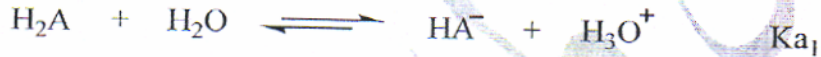
2) VSEPR :

$\text{SOCl}_2$  :  $\text{AX}_3\text{E}$  ; pyramidale à base triangulaire

$\text{SO}_3$  :  $\text{AX}_3$  ; triangulaire planaire = plan codé

V-[9 points]

1) 10 ml  $\text{H}_2\text{A}$  ( $10^{-3}$  mol/l) acide faible :



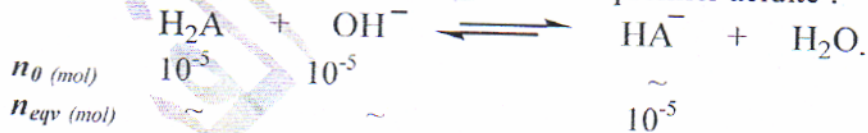
2)  $pK_{a2} \gg pK_{a1}$ , C'est-à-dire  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  provenant de la dissociation de  $\text{H}_2\text{A}$  est le plus dominant :

$$\text{Alors : } \text{pH} = 0,5 \quad (\text{p}K_{a1} - \log [\text{H}_2\text{A}]) = 0,5 \quad (4 - \log 10^{-3})$$

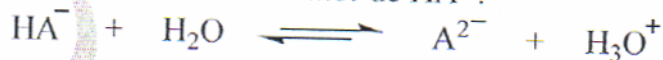
$$\text{pH} = 3,5$$

3) addition d'une base forte  $\text{NaOH}$  ( $10^{-3}$  mol/l) :

a) 10 ml  $\text{NaOH}$ , neutralisation totale de la première acidité :



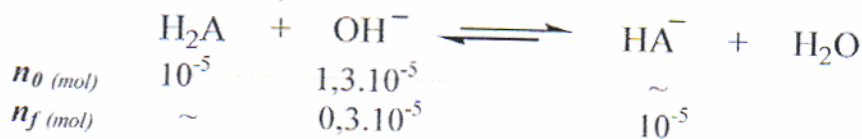
Il y a donc formation de  $10^{-5}$  mol de  $\text{HA}^-$  :



$$\text{La nouvelle concentration est donc : } [\text{HA}^-] = \frac{10^{-5}}{20 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{Le pH de la solution sera : } \text{pH} = 0,5 \quad [\text{p}K_{a2} - \log [\text{HA}^-]] = 5,65$$

b) 13 ml  $\text{NaOH}$  :  $1,3 \cdot 10^{-5}$  mol



Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2005-2006

Chimie  
Solution

I-[10points]

Transition du niveau énergétique  $n_i$  au niveau  $n = 2$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} + \frac{1}{n_i^2} \right); n < n_i$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{434.10^{-9}} = (1,1.10^7) \left( \frac{1}{2^2} + \frac{1}{n_i^2} \right) \Rightarrow n_i = 4,967 \approx 5$$

II-[2,5points]

La pression osmotique  $\pi$  est tel que :  $\pi = C.R.T$ , avec  $C$  est la concentration du soluté, et  $T$  est la température.

$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

$$n_{\text{soluté}} = n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{m_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{M_{C_{12}H_{22}O_{11}}} = \frac{103,8}{342} = 0,3035 \text{ mol}$$

$$V_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solution}}} = \frac{(m_{H_2O} + m_{C_{12}H_{22}O_{11}})}{\rho_{\text{solution}}} = \frac{1000 + 103,8}{1,038.10^3} = 1,0634 \text{ litre}$$

$$\Rightarrow C = [C_{12}H_{22}O_{11}] = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{0,3035}{1,0634} = 0,2854 \text{ mol/l}$$

$$\pi = C.R.T = (0,2854) . (0,082) . (273 + 20) = 6,8574 \text{ atm}$$

III-[8points]

1)  $H_2CO_3$  est un acide faible :



$K_a$  le plus faible correspond à l'acide le plus fort (relativement) :

$K_{a1}$  correspond à  $H_2CO_3$  et  $K_{a2}$  correspond à  $HCO_3^-$ .

2)  $10^{-2} \text{ mol/l}$  de  $H_2CO_3$  :



$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a2} - \log[H_2CO_3]_0) = \frac{1}{2} (6,4 - \log(10^{-2})) = 4,2$$

On néglige l'effet de deuxième dissociation, puisque  $pK_{a2} > pK_{a1}$ .

Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2006-2007

Chimie  
**Solution**

I-[7 points]

1) Loi de **Hess** :

$$\begin{aligned}\Delta H_r^0 &= \sum E_{\text{liaisons}} (\text{produits}) - \sum E_{\text{liaisons}} (\text{réactifs}) \\ \Delta H_r^0 &= \sum E_{\text{liaisons}} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}) - \sum E_{\text{liaisons}} (\text{C}_2\text{H}_4_{(g)}) - \sum E_{\text{liaisons}} (\text{H}_2\text{O}_{(g)}) \\ \Delta H_r^0 &= [E_{\text{C-C}} + 5E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}}] - [E_{\text{C=C}} + 4E_{\text{C-H}} + 2E_{\text{O-H}}] \\ \Delta H_r^0 &= -46,4 \text{ kJ/mol} = -46400 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

2) Loi de **Hess** :

$$\begin{aligned}\Delta H_r^0 &= \sum \Delta H_f^0 (\text{produits}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{réactifs}) \\ \Delta H_r^0 &= \Delta H_f^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}) - \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta H_f^0 (\text{C}_2\text{H}_4_{(g)}) \\ \Delta H_r^0 &= -47,1 \text{ kJ/mol} = -47100 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

II-[3 points]

A  $T = 298\text{K}$  ; Loi de **Hess**

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= \sum \Delta H_f^0 (\text{produits}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{réactifs}) \\ \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_f^0 (\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) - 2\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta H_f^0 (\text{CO}_{(g)}) \\ \Delta H_{298}^0 &= -90,7 \text{ kJ/mol} = -90700 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

A  $T = 523\text{K}$  ; Loi de **Kirchhoff** :

$$\begin{aligned}\Delta H_{523}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{523} \Delta C_p dT ; \text{ avec } \Delta C_p = \sum \Delta C_p (\text{produits}) - \sum \Delta C_p (\text{réactifs}) \\ \int_{298}^{523} \Delta C_p dT &= \int_{298}^{523} \Delta C_p dT (\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) - \int_{298}^{523} \Delta C_p dT (\text{CO}_{(g)}) - 2 \int_{298}^{523} \Delta C_p dT (\text{H}_2\text{O}_{(g)}) \\ \int_{298}^{523} \Delta C_p dT &= \int_{298}^{523} [(8,4 + 0,25T) - 2(27,8) - 28,6] dT \\ \int_{298}^{523} \Delta C_p dT &= \int_{298}^{523} [-75,8 + 0,25T] dT \\ \int_{298}^{523} \Delta C_p dT &= -75,8(523 - 298) + 0,25[0,5(523^2 - 298^2)] = 6035,625 \text{ J/mol} \\ \Delta H_{523}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{523} \Delta C_p dT \\ \Delta H_{523}^0 &= -90700 + (6035,625) = -84664,375 \text{ J/mol} = -84,664 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

III-[6 points]

1) Configurations électroniques :

$$\begin{aligned}\text{B}_2 : & (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^2 ; N=0,5 (6 - 4) = 1 \\ \text{B}_2^+ : & (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^1 ; N=0,5 (5 - 4) = 0,5 \\ \text{B}_2^- : & (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^1 ; N=0,5 (7 - 4) = 1,5\end{aligned}$$

3) Solution = 100 ml de  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1 \text{ mol/l}$  + 200 ml  $[\text{HCO}_3^{2-}] = 0,1 \text{ mol/l}$

$$V_{\text{solution}} = V_f = 100 + 200 = 300 \text{ ml}$$

Les nouvelles concentrations seront :

$$[\text{CO}_3^{2-}]_f = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] V_i}{V_f} = \frac{(0,1) \cdot (100)}{300} = 0,033 \text{ mol/l}$$

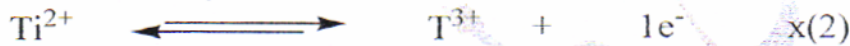
$$[\text{HCO}_3^{2-}]_f = \frac{[\text{HCO}_3^{2-}] V_i}{V_f} = \frac{(0,1) \cdot (200)}{300} = 0,067 \text{ mol/l}$$

Le pH d'une solution contenant l'acide et sa base conjugué, est tel que :

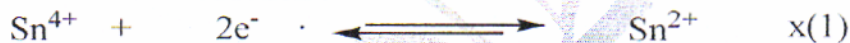
$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \log\left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^{2-}]}\right) = 10,25 + \log\left(\frac{0,033}{0,067}\right) = 9,95$$

IV-[7points]

1) Réaction d'oxydation :



Réaction de réduction :



Réaction redox (globale) :



2) La constante d'équilibre K est tel que :

$$K = 10^{\frac{n.m.\Delta E^0}{0,059}} = 10^{\frac{n.m.(E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0)}{0,059}} = 10^{\frac{(1) \cdot (2) \cdot (0,15 - (-0,37))}{0,059}} = 4,237 \cdot 10^{17}$$

$$\begin{cases} \Delta E^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0 = 0,15 - (-0,37) = 0,52 \text{ volt} \\ n = \text{nombre d'électron échangé lors d'oxydation} \\ m = \text{nombre d'électron échangé lors de la réduction} \end{cases}$$

3) A l'équivalence :  $2[\text{Sn}^{4+}]$  et  $[\text{Ti}^{3+}] = 2[\text{Sn}^{2+}]$

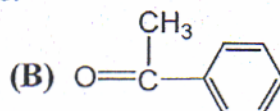
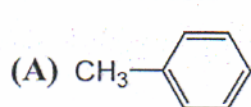
$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}\right) \quad \times(2)$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}} = E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \log\left(\frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Ti}^{2+}]}\right) \quad \times(1)$$

$$\text{Alors : } 3E_{\text{eq}} = 2(E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}) + (E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}})$$

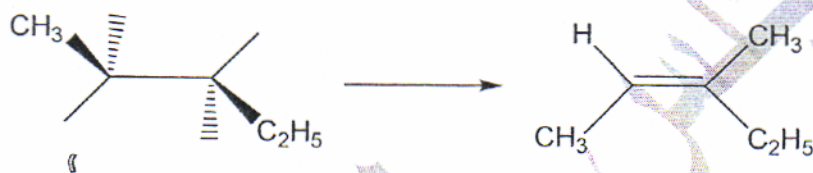


- 3) Détailler le mécanisme de cette réaction.
- 4) Comparer la réactivité des composés A et A' vis-à-vis de la réaction ci-dessus. Justifier votre réponse.



IX-[10 points]

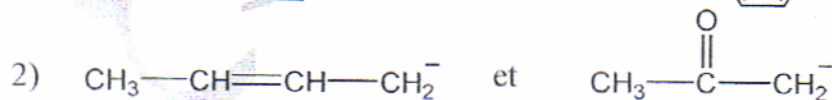
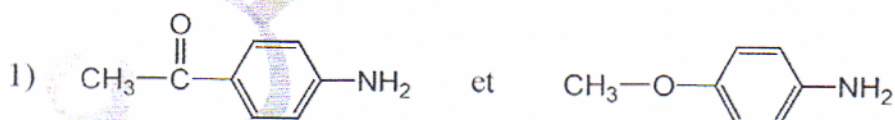
Un bromure d'alkyle secondaire (A) traité par une base forte à haute température conduit à l'alcène (B).



- 1) Compléter la représentation de (A) et préciser la configuration des carbones asymétriques.
- 2) Détailler le mécanisme de cette réaction.
- 3) L'alcène (B) est traité par une solution  $\text{KMnO}_4$  dilué à froid. Donner la structure du produit obtenu et préciser l'activité optique du milieu réactionnel.
- 4) L'alcène (B) est traité par l'ozone  $\text{O}_3$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ . Ecrire l'équation de cette réaction.

X- [4 points]

Comparer la basicité des composés suivants en justifiant votre réponse.



$$3E_{eq} = 2 \left( E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \right) \right) + \left( E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \log \left( \frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{2+}]} \right) \right)$$

$$3E_{eq} = (2E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^0) + \left( \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \right) \right) \left( \frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{2+}]} \right)$$

Or a l'équivalence :  $2[Sn^{4+}]$  et  $[Ti^{3+}] = 2[Sn^{2+}]$ , alors par simplification on obtient :

$$3E_{eq} = (2E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^0) + \left( \frac{0,059}{2} \log 1 \right) = (2E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^0)$$

$$\Rightarrow E_{eq} = \frac{(2E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^0)}{3} = \frac{(2(0,15) + (-0,37))}{3} = -0,0233 \text{ volt}$$

V-[9points]

$$1) \Delta G^0 = -R.T.\ln(K_p) = -(8,3).(298).\ln(0,826) = 472,85 \text{ J/mol}$$

$$2) \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \Rightarrow \Delta S^0 = -\frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} = -\frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$$

$$\Delta S^0 = \frac{-51160 - 472,85}{298} = -173,265 \text{ J/mol.k}$$

$$3) \Delta H_{373}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{373} \Delta C_p dt ; \text{ avec } \Delta C_p = \sum C_{p(\text{produits})} - \sum C_{p(\text{réactifs})}$$

$$\Delta C_p = \sum C_{p(\text{produits})} - \sum C_{p(\text{réactifs})} = C_{p_{NH_3}} - \frac{1}{2}C_{p_{N_2}} - \frac{3}{2}C_{p_{H_2}}$$

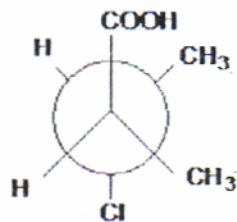
$$\Delta C_p = 36 - \frac{1}{2}(27,9) - \frac{3}{2}(28,8) = -21,15 \text{ J/k}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{373}^0 = -51160 + \int_{298}^{373} (-21,15) dt = -51160 - 9 - (21,15)(373 - 298)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{373}^0 = -52746,25 \text{ joules}$$

VI-[7,5 points]

1) La représentation de Newman du composé A :



#### IV-[6 points]

On considère les molécules suivantes :  $\text{SOCl}_2$  et  $\text{SO}_3$

- 4) Ecrire la structure de *Lewis* de chaque molécule.
- 5) Dessiner et nommer la forme géométrique de chaque molécule d'après la méthode de VSEPR.

On donne :  ${}_8\text{O}$  ;  ${}_{16}\text{S}$  ;  ${}_{17}\text{Cl}$

#### V-[9 points]

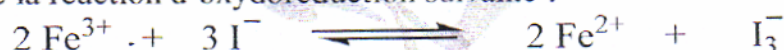
On considère 10 ml d'un diacide faible  $\text{H}_2\text{A}$  de concentration  $10^{-3} \text{ mol/l}$ .

- 3) Ecrire les réactions de dissociation de  $\text{H}_2\text{A}$  en solution aqueuse.
- 4) Calculer le pH de la solution.
- 5) Calculer le pH de la solution finale après addition des volumes suivants de la base  $\text{NaOH}$  ( $10^{-3} \text{ mol/l}$ ).
  - a) 10 ml
  - b) 13 ml

On donne pour  $\text{H}_2\text{A}$  :  $\text{pK}_{a1} = 4$  ;  $\text{pK}_{a2} = 8$

#### VI-[3 points]

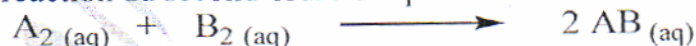
On considère la réaction d'oxydoréduction suivante :



La constante d'équilibre  $K$  égale à  $10^8$ . Calculer  $E^0$  du couple  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  sachant que celui du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est égale à 0,77 volt.

#### VII-[6 points]

On considère la réaction du second ordre d'équation suivante :



A  $302^\circ\text{C}$ , la constante de vitesse est  $K = 2,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ .

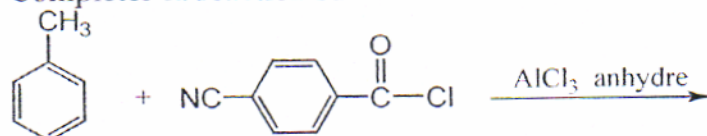
$[\text{A}_2]_0 = [\text{B}_2]_0 = 0,7 \text{ mol/l}$ .

- 1) Calculer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .
- 2) Calculer la concentration de  $\text{AB} (\text{aq})$  après 45 minutes.
- 3) A  $302^\circ\text{C}$ , la constante de vitesse est  $K' = 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ . Déterminer la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$ .

On donne :  $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

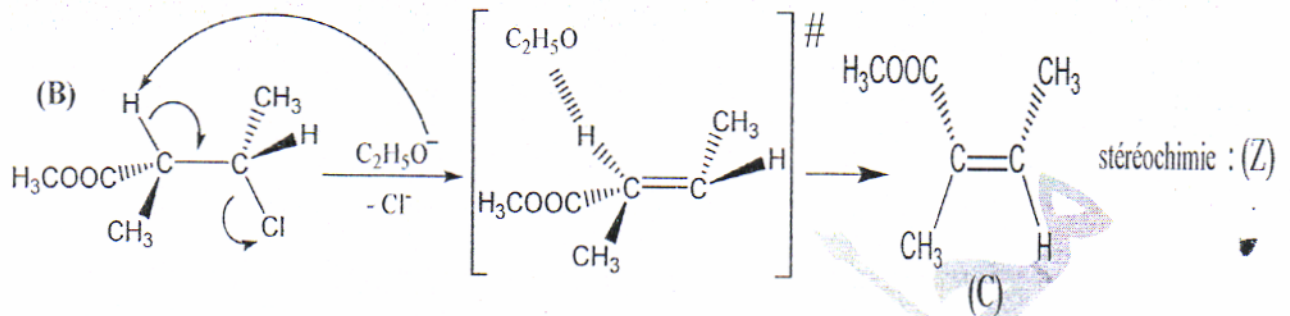
#### VIII-[6 points]

- 1) Compléter la réaction suivante :



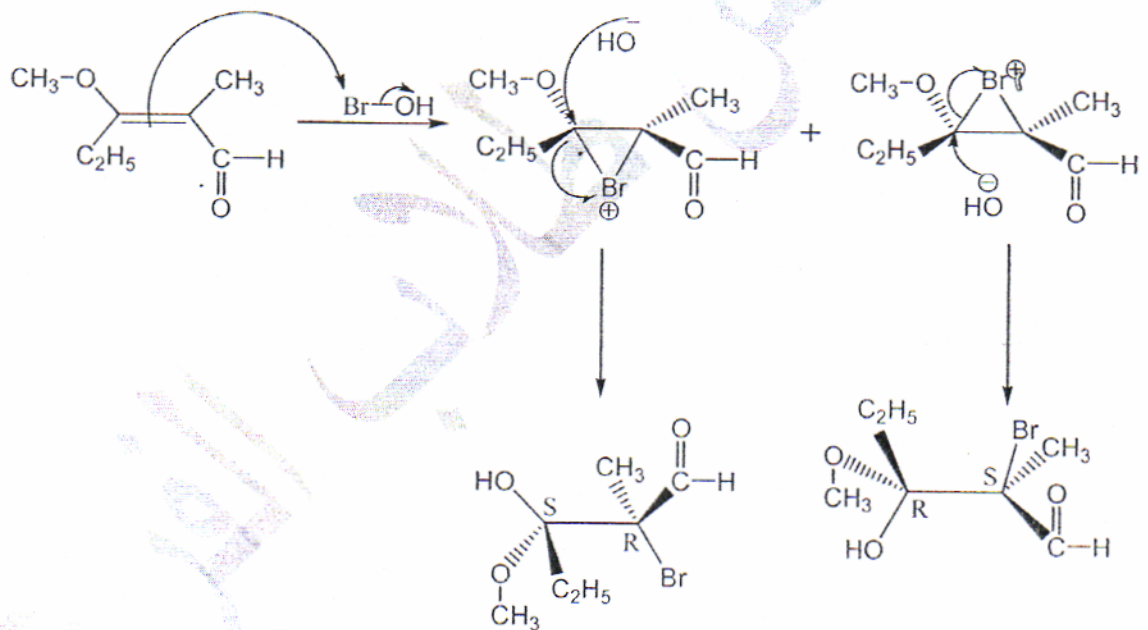
- 2) Quels sont le type et le nom de cette réaction.

2) A chaud, l'élimination est plus favorisée que la substitution nucléophile :



VII-[7,5 points]

1) Mécanisme :



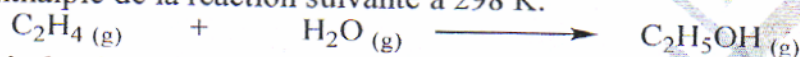


Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2006-2007

Matière : Chimie

I-[7 points]

Calculer l'enthalpie de la réaction suivante à 298 K.



3) A partir des énergies de liaison.

4) A partir des enthalpies standards de formation.

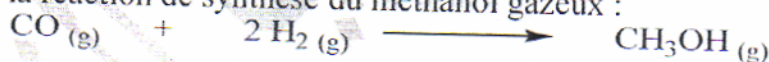
On donne :

| Liaison           | C - H   | C = H | C - C   | C - O   | O - H   |
|-------------------|---------|-------|---------|---------|---------|
| Energie (kj /mol) | - 357,8 | - 423 | - 260,4 | - 313,5 | - 462,3 |

| Composé                  | $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ | $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{g})$ |
|--------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------|
| $\Delta H_f^0$ (kj /mol) | - 241,6                         | - 52,5                            | - 236,2                                    |

II-[3 points]

On considère la réaction de synthèse du méthanol gazeux :



On donne :

|                                                 | $\text{CO} (\text{g})$ | $\text{H}_2 (\text{g})$ | $\text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$ |
|-------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| $\Delta H_f^0$ à 298 K (kj /mol)                | - 110,5                | 0                       | - 201,2                           |
| $C_p$ (kj .mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | 28,6                   | 27,8                    | 8,4 + 0,25 T                      |

Calculer  $\Delta H_r$  (enthalpie de la réaction) à 525 K

III-[6 points]

On considère les espèces suivantes :  $\text{B}_2$  ;  $\text{B}_2^+$  ;  $\text{B}_2^-$

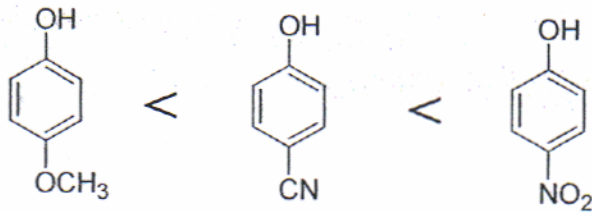
4) Ecrire les configurations électroniques de ces espèces moléculaires (orbitales moléculaires).

5) Déterminer les ordres (indices) de liaisons.

6) Classer ces espèces par ordre croissant de leur énergie de liaison.

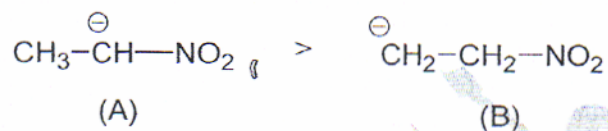
On donne :  $Z(\text{B}) = 5$

b) d'acidité :

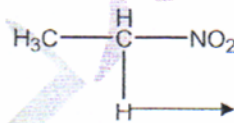


2) Stabilité :

$\text{NO}_2$  est un groupement hautement attracteur par effet mésomères et inductif. Il stabilise les anions par effet inductif attracteur, mais en (A) la charge négative est en plus délocalisée par résonance avec  $\text{NO}_2$  ; c'est qui n'est pas le cas en (B). Donc (A) est plus stabilisé que (B) :



L'hydrogène le plus acide correspond à la base conjuguée le plus stable donc qui correspond

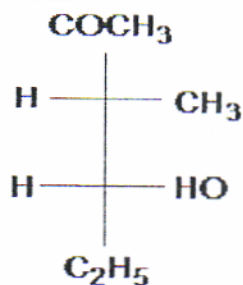


→ C'est l'hydrogène le plus acide

VI-[4,5 points]

1)

a)



$$1.1) \text{ ordre 1} \Rightarrow \textcircled{1} \quad \ln \frac{a}{a-x} = kt \Rightarrow \ln \frac{0.1}{0.085} = K_1 \times 575 \Rightarrow K_1 = 2.8 \times 10^{-4}$$

$$\textcircled{1} \quad \ln \frac{0.1}{0.075} = K_2 \times 1090 \Rightarrow K_2 = 2.75 \times 10^{-4}$$

$$\ln \frac{0.1}{0.063} = K_3 \times 1720 \Rightarrow K_3 = 2.74 \times 10^{-4}$$

$$K_1 \approx K_2 \approx K_3 \Rightarrow \text{l'ordre 1 est vérifié} \textcircled{1}$$

3

$$2) \quad K = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3} = 2.76 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \textcircled{1}$$

$$\text{ordre 1} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0.69}{2.76 \times 10^{-4}} = 2500 \text{ s} \textcircled{1}$$

3

$$3) \text{ Loi d'Arrhenius} \Rightarrow K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \textcircled{1}$$

$$\Rightarrow \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\text{et } \ln K' = \ln A - \frac{E_a'}{RT}$$

$$\left. \begin{array}{l} \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \\ \ln K' = \ln A - \frac{E_a'}{RT} \end{array} \right\} \Rightarrow \ln \frac{K}{K'} = \frac{1}{RT} (E_a' - E_a)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K}{K'} = \frac{1}{8.31(27+273)} (100-125) \times 10^3 \textcircled{1}$$

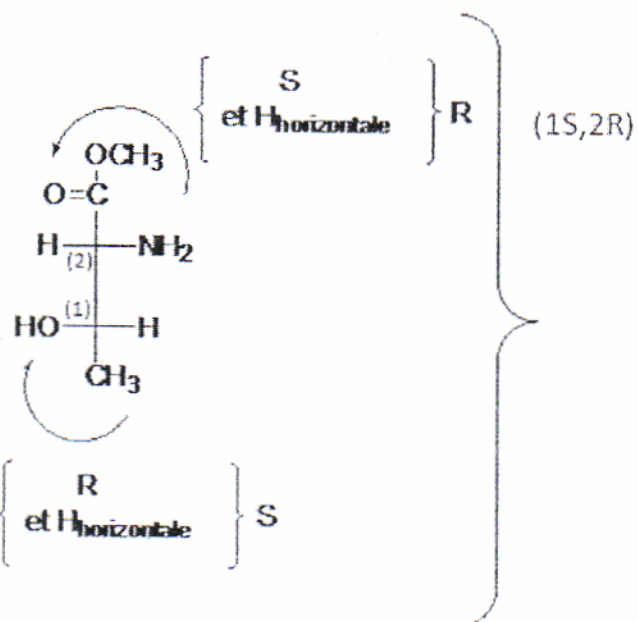
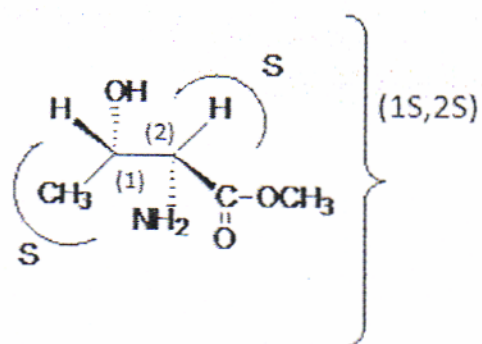
$$\Rightarrow \ln \frac{K}{K'} = -10.03$$

$$\Rightarrow \frac{K}{K'} = 4.41 \times 10^{-5}$$

$$\text{d'où } \frac{K'}{K} = 22653 \textcircled{1}$$

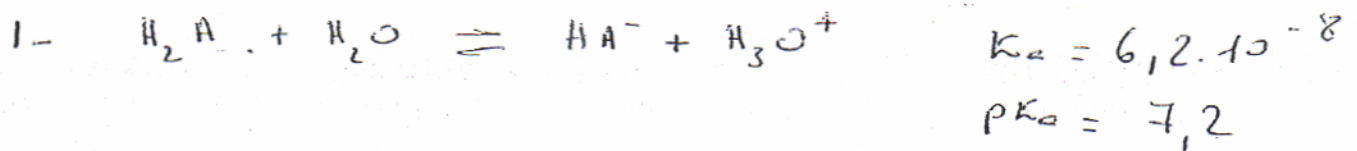
3

2) Ces sont deux diastéréoisomères :





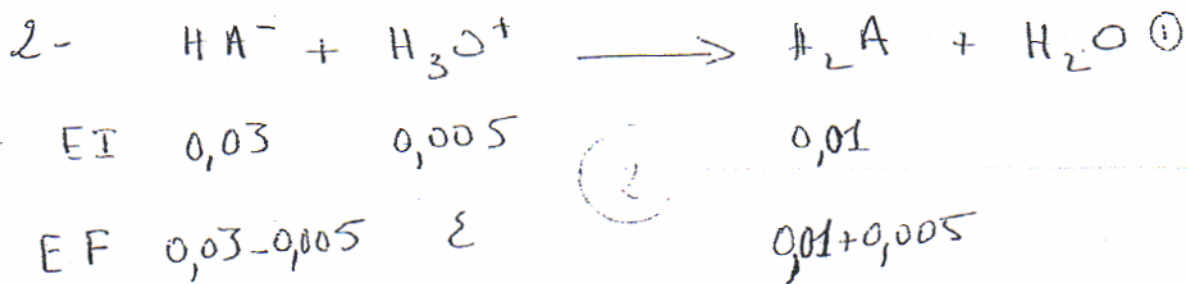
14)



Solution tampon formée par le couple  $\text{H}_2\text{A} / \text{HA}^-$

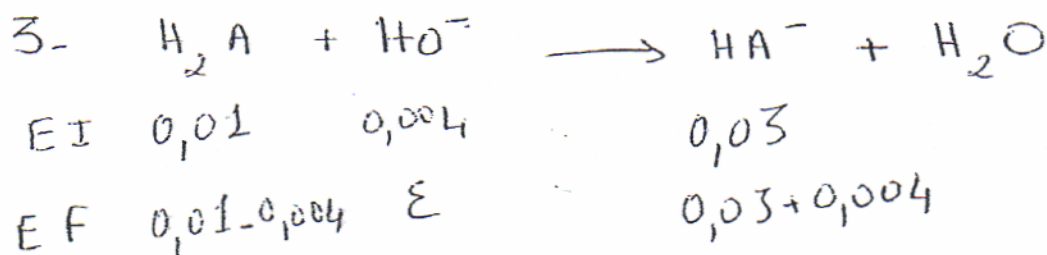
$$\textcircled{1} \text{ pH} = pK_a + \log \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = pK_a + \log \frac{n_{\text{HA}^-}}{n_{\text{H}_2\text{A}}}$$

$$= 7,2 + \log \frac{0,03}{0,01} = \underline{\underline{7,68}} \textcircled{1}$$



$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{n_{\text{HA}^-}}{n_{\text{H}_2\text{A}}} = 7,2 + \log \frac{0,03-0,005}{0,01+0,005}$$

$$\text{pH} = \underline{\underline{7,42}} \textcircled{1}$$



$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{n_{\text{HA}^-}}{n_{\text{H}_2\text{A}}} = 7,2 + \log \frac{0,03+0,004}{0,01-0,004}$$

$$\text{pH} = \underline{\underline{7,95}}$$

ΔpH neglig  
 $\textcircled{1}$

→ suite

Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2008-2009

Matière : Chimie

I-[10pts]

On donne la réaction suivante :



- 1) Calculer les variations d'enthalpie et d'entropie de la réaction à 298 K
- 2) Calculer la variation de l'enthalpie libre. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre  $K_a$  à 298 K
- 3) Calculer la valeur de  $K_a$  à 398 K en admettant que la variation d'enthalpie de cette réaction reste constante entre 298 et 398 K
- 4) Quelle est l'influence de la température sur le coefficient de dissociation de HA en solution aqueuse?

On donne à 298 K :

|                                          | HA   | $\text{A}^-$ |
|------------------------------------------|------|--------------|
| $\Delta H_f^0 \text{ (kJ/mol)}$          | -651 | -649         |
| $S^0 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$ | 8    | 17           |

$$\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O liquide}) = \Delta H_f^0 (\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$S_f^0 (\text{H}_2\text{O liquide}) = S_f^0 (\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

II-[10 points]

On considère 1 litre d'une solution ( $S_0$ ) contenant 0,1 mol d'un diacide faible  $\text{H}_2\text{A}$ .

- 1) Calculer le pH de cette solution.

On ajoute à la solution ( $S_0$ ) 0,1 mol de  $\text{HA}^-$ . Une nouvelle solution ( $S_1$ ) est obtenue.

- 2) Calculer le pH de la solution ( $S_1$ ). Donner la nature de cette solution
- 3) Calculer le pH de la solution obtenue lorsqu'on ajoute à ( $S_1$ ) 0,05 mol d'un acide fort HCl

On donne pour  $\text{H}_2\text{A}$  :  $\text{pK}_{a1} = 4$  et  $\text{pK}_{a2} = 10$

$\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$  la réaction est spontanée dans le sens direct (1)

$$2) \Delta S_r^\circ = \Delta S_r^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (1)$$

$$3) \Delta G_r^\circ = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}} = e^{\frac{16,39}{8,31 \times 10^{-3} \times 305}} = 643,3 \quad (Y_2)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \ln \frac{K_{298}}{K_{305}} &= \frac{-78}{8,31 \times 10^{-3}} \left( \frac{1}{305} - \frac{1}{298} \right) \quad (Y_2) \\ &= \frac{-78000}{8,31} \left( \frac{298 - 305}{305 \times 298} \right) \\ &= 0,723 \quad (Y_2) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \ln K_{298} = 7,19$$

$$\text{d'où } K_{298} = e^{7,19} = 1326 \quad (Y_2)$$

$\Delta H_r^\circ < 0 \Rightarrow$  la diminution de la température déplace l'équilibre dans le sens exothermique  $\Rightarrow$  dans le sens 1 (1)

$$4) \Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_{298} = -8,31 \times 298 \times \ln 1326 = -17,804 \text{ kJ} \quad (Y_2)$$

### III-[10 points]

Le temps de demi-réaction pour la réaction du premier ordre suivante est  $t_1 = 120 \text{ s}$  à  $20^\circ\text{C}$ .



- 1) Calculer la constante de vitesse  $k$
- 2) Calculer le pourcentage de A restant après  $600 \text{ s}$
- 3) Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction sachant que sa constante de vitesse est doublée lorsque la température passe de  $20^\circ\text{C}$  à  $120^\circ\text{C}$
- 4) Quelle est l'influence de l'addition d'un catalyseur sur l'énergie d'activation

### IV-[7 points]

On considère la pile schématisée par :

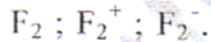


Avec :  $C_1 = 0,30 \text{ mol.l}^{-1}$  et  $C_2 = 0,18 \text{ mol.l}^{-1}$

- 1) Déterminer le potentiel de chaque électrode. En déduire la polarité de la pile et l'équation de la réaction correspondante
  - 2) Calculer la constante d'équilibre  $K$
  - 3) Déduire la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.
- On donne :  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -0,76 \text{ volt}$  ;  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = +0,80 \text{ volt}$

### V-[3 points]

- 1) Écrire la configuration électronique des orbitales moléculaires (sans dessiner le diagramme des OM) de chacune des espèces suivantes :

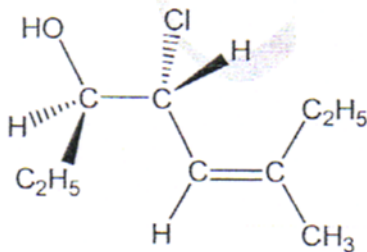


Le numéro atomique de F est  $Z = 9$ .

- 2) Déterminer les indices (ordres) de liaison correspondants. Comparer les longueurs de liaison

### VI-[5,5 points]

On considère la molécule suivante :



(A)

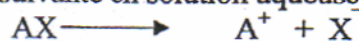
- 1) Donner le nom systématique de la molécule (A) en précisant la stéréochimie



On donne :  $K_a(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) = 6,2 \times 10^{-8}$

**Exercice III (9 pts)**

On étudie la cinétique de la réaction suivante en solution aqueuse :



Le tableau suivant donne la variation de la concentration de AX en fonction du temps :

|                             |     |       |       |       |
|-----------------------------|-----|-------|-------|-------|
| Temps (s)                   | 0   | 575   | 1090  | 1720  |
| [AX] (mol.L <sup>-1</sup> ) | 0,1 | 0,085 | 0,074 | 0,063 |

1. Vérifier que la réaction est du premier ordre.

2. Calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

3. L'énergie d'activation de cette réaction est  $E_a = 125 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . A la même température et en présence d'un catalyseur elle devient  $E_a' = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Calculer le rapport des constantes de vitesse  $k'/k$

On donne :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

2) Compléter la représentation de Newmann de (A)



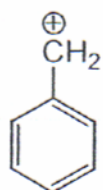
3) Compléter la représentation de Fisher de (A)



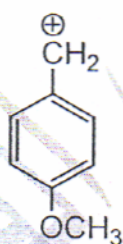
VII-[2 points]

Dans chaque série et sans justification, indiquer :

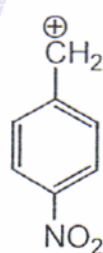
1) Le carbocation le plus stable



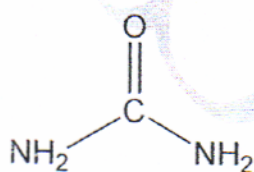
;



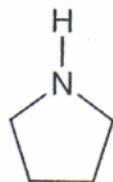
;



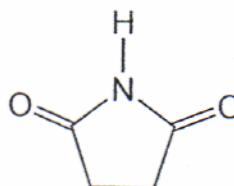
2) Le composé le plus basique :



;



;



4) Déduire  $\Delta G^\circ$  à 298K.

On donne:  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

**Exercice II (9 pts)**

Un litre d'une solution tampon est préparé en mélangeant 0,01 mol d'un diacide faible  $\text{H}_2\text{A}$  et 0,03 mol de son sel  $\text{NaHA}$ .

1. Calculer le pH de la solution tampon.

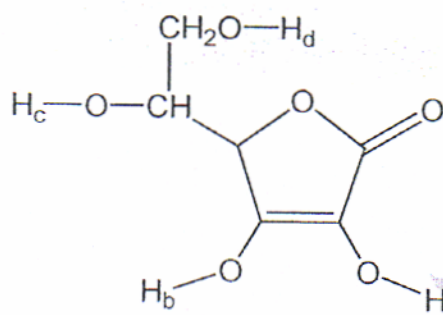
2. Calculer le pH après addition de 0,005 mol d'un acide fort  $\text{HBr}$  à la solution tampon.

3. Calculer le pH après addition de 0,004 mol d'une base forte  $\text{KOH}$  à la solution tampon.

4. Que peut-on déduire ?

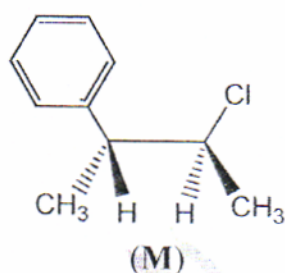
VIII-[1,5 points]

Dans le composé suivant, choisir l'hydrogène le plus acide (a, b, c ou d)



IX-[6,5 points]

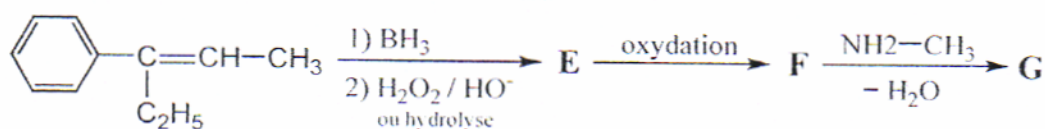
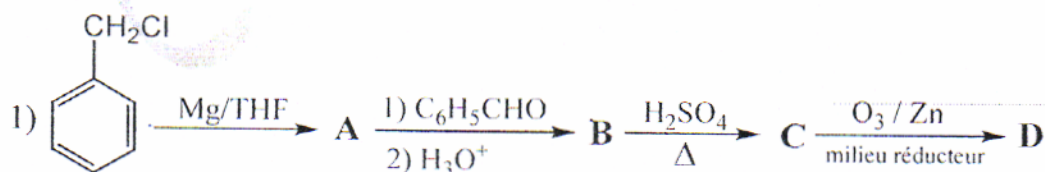
L'action de  $\text{CH}_3\text{O}^-$  dans des conditions appropriées sur la molécule (M) conduit à un mélange des produits A et A' ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ) et B ( $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ ).



- 1) Donner la structure de A (majoritaire) et de A' (minoritaire).
- 2) Ecrire le mécanisme détaillé (ordre, vitesse, stéréochimie, ...) conduisant au composé A. 3) Donner la structure du composé B et préciser sans mécanisme sa stéréochimie. En déduire son activité optique.

X-[4,5 points]

Compléter les séquences réactionnelles suivantes (sans mécanisme)



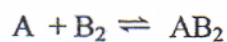


Concours d'entrée 2010-2011

Matière : Chimie

Exercice I ( 9pts)

L'étude thermodynamique de la réaction suivante montre une variation d'enthalpie  $\Delta H^\circ = -78 \text{ kJ}$  et une variation d'entropie  $\Delta S^\circ = -202 \text{ J.K}^{-1}$  à  $T_1 = 305 \text{ K}$



- 1) Calculer  $\Delta G^\circ$  et commenter son signe.

- 2) Ecrire la relation qui permet de calculer  $\Delta S^\circ$  à une température T connaissant  $\Delta S^\circ_{298}$ .

- 3) Calculer la constante d'équilibre à 305K puis calculer sa valeur à 298K en supposant que  $\Delta H^\circ$  est constante dans l'intervalle de température considérée. Comparer les valeurs des constantes d'équilibre et déduire le sens du déplacement de cet équilibre.

Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2008-2009

Chimie  
**Solution**

I-[10pts]



$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{produits}) - \Delta H_f^0(\text{réactifs})$$

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{A}^-) + \Delta H_f^0(\text{H}_3\text{O}^+) - \Delta H_f^0(\text{HA}) - \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_r^0 = -649 - (-651) = 2 \text{ kJ/mol} = -2000 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_r^0 = \Delta S_f^0(\text{produits}) - \Delta S_f^0(\text{réactifs}) = \Delta S_f^0(\text{Hg}_{(g)}) - \Delta S_f^0(\text{Hg}_{(l)})$$

$$\Delta S_r^0 = S_f^0(\text{A}^-) + S_f^0(\text{H}_3\text{O}^+) - S_f^0(\text{HA}) - S_f^0(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta S_r^0 = 17 - 8 = 9 \text{ J/mol.K}$$

4)  $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 = 2000 - (298) \cdot (9) = -682 \text{ J/mol} = 0,682 \text{ kJ/mol}$

$$K_a = e^{\frac{\Delta G_r^0}{R \cdot T}} = e^{\frac{(-682)}{(8,3) \cdot (298)}} = 1,3175$$

5) On admettant que la variation de  $\Delta H$  reste constante entre 398 K et 298 K, on peut dire que :

$$\ln \frac{K_{a(398)}}{K_{a(298)}} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_{398}} - \frac{1}{T_{298}} \right) \Rightarrow \ln K' = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_{398}} - \frac{1}{T_{298}} \right) + \ln(K_{a(298)})$$

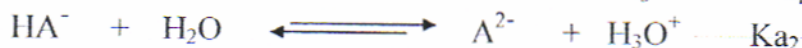
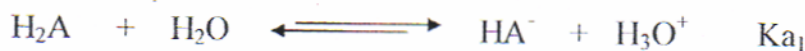
$$\Rightarrow \ln K_{a(398)} = -\frac{-2000}{8,3} \left( \frac{1}{398} - \frac{1}{298} \right) + \ln(1,3175) = 0,479$$

$$\text{Donc : } K_{a(398)} = e^{0,479} = 1,614$$

6) On peut constater d'après précédent que  $K_{a(298)} < K_{a(398)}$ . Donc l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la constante de dissociation de HA : la dissociation sera plus favorisée.

II-[10 points]

4)  $\text{H}_2\text{A}$  est un acide faible :



$K_{a1}$  le plus faible correspond à l'acide le plus fort (relativement) :

$K_{a1} \gg K_{a2}$  (plus de 1000 fois)  $\Leftrightarrow \text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$

مجلس طلاب الفرع

Alors le pH de la solution est donné par la première dissociation :

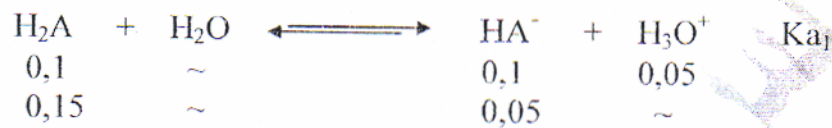
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} - \log[\text{H}_2\text{A}]_0) = \frac{1}{2}\left(4 - \log\left(\frac{0,1}{1}\right)\right) = 2,5$$



Dans (S<sub>1</sub>), on trouve à la fois l'acide et sa base conjugués : Alors c'est une solution tampon tel que le pH est donné par :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log\left(\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}\right) = 4 + \log\left(\frac{0,1}{0,1} \times \frac{1}{1}\right) = 4$$

6) Addition de 0,05 mol de HCl :



HC est un acide fort qui réagit totalement avec HA<sup>-</sup>, et la réaction se déplace dans le sens 2 :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log\left(\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}\right) = 4 + \log\left(\frac{0,05}{0,15} \times \frac{1}{1}\right) = 3,523$$

On néglige l'effet de deuxième dissociation, puisque pK<sub>a2</sub> > pK<sub>a1</sub>.

### III-[10 points]

1) La réaction est d'ordre 1, alors :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{120} = 5,776 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$2) \text{Ordre 1} \Leftrightarrow \ln \frac{a_0}{a_0 - x} = \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$$

$$\text{A } t = 600 \text{ s, on a : } \ln \frac{[A]_0}{[A]_{600}} = (5,776 \cdot 10^{-3})(600) = 3,466 \Rightarrow \frac{[A]_0}{[A]_{600}} = 32$$

$$\Rightarrow \frac{[A]_{600}}{[A]_0} = \frac{1}{32} = 0,03125 = 3,125\%$$

Donc, le pourcentage de A restant après 600 s est égale à 3,125%

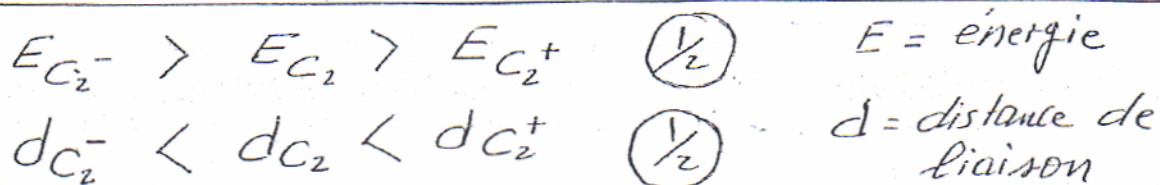
3) k' <sub>120°C</sub> = 2k <sub>20°C</sub>

$$\ln \frac{k'}{k} = -\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \Leftrightarrow \ln 2 \frac{k'}{k} = -\frac{Ea}{8,3} \left( \frac{1}{120 + 273} - \frac{1}{20 + 273} \right)$$

$$\Rightarrow Ea = 6823,4 \text{ joules} = 6,823 \text{ kJoules}$$



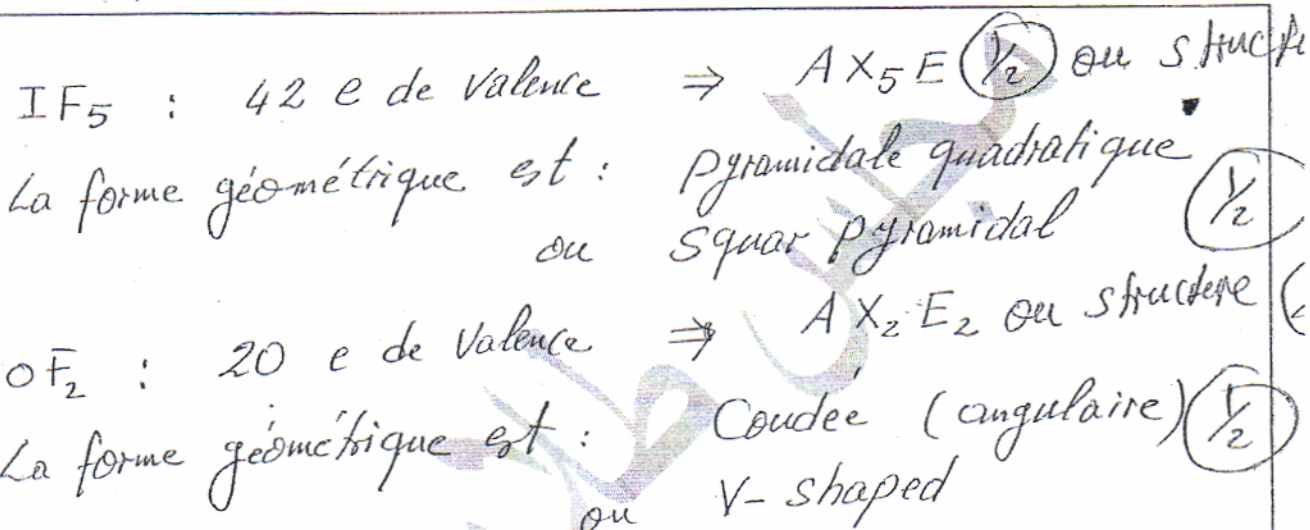
c. Comparer les énergies des liaisons ainsi que les longueurs des liaisons dans ces espèces



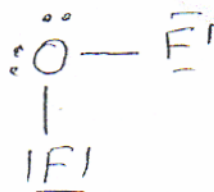
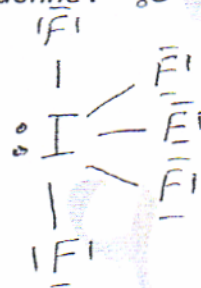
2) On considère les molécules suivantes :



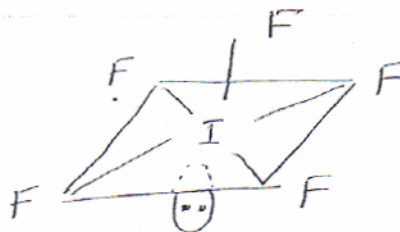
Donner pour chacune la structure de Lewis puis déduire le nom de la géométrie correspondante



On donne :  $8O$      $9F$      $53I$

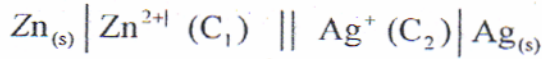


$IF_5$  :



- 4) L'addition d'un catalyseur entraîne une diminution de l'énergie d'activation de la réaction

IV-[7points]



1) Electrode de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  :



$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \log 0,3 = -0,775 \text{ volt}$$

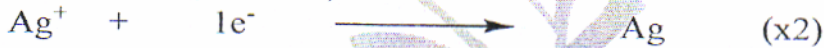
Electrode de  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  :



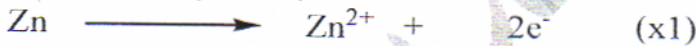
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \log[\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,059 \log 0,18 = 0,756 \text{ volt}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \Rightarrow \text{Ag}^+/\text{Ag} \text{ est le cathode et } \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \text{ est l'anode}$$

A la cathode (réduction) :



A l'anode (oxydation) :



Réaction redox (globale) :



2) La constante d'équilibre K est tel que :

$$K = 10^{\frac{n.m.\Delta E^0}{0,059}} = 10^{\frac{n.m.(E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0)}{0,059}} = 10^{\frac{(1).(2).(0,756 - (-0,775))}{0,059}} = 3,35.10^{22}$$

$$\Delta E^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0 = 0,756 - (-0,775) = 1,53 \text{ volt}$$

En effet  $\begin{cases} n = \text{nombre d'électron échangé lors d'oxydation} \\ m = \text{nombre d'électron échangé lors de la réduction} \end{cases}$

3) Lorsque le pile ne débite plus,  $\Delta E = 0$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \log[\text{Ag}^+]_f = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \log[\text{Zn}^{2+}]_f$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 1,53 = 0,059 \log \frac{([\text{Zn}^{2+}]_f)^2}{[\text{Ag}^+]_f} \Rightarrow \log \frac{([\text{Zn}^{2+}]_f)^2}{[\text{Ag}^+]_f} = 25,9$$

$$\Rightarrow \frac{([\text{Zn}^{2+}]_f)^2}{[\text{Ag}^+]_f} = 8,55.10^{25}$$

On dose, en milieu acide, une solution de  $U^{4+}$  par une solution de  $Ce^{4+}$ . La réaction globale du dosage est



c. Etablir, en fonction du pH, l'expression du potentiel de la solution à l'équivalence

(III)  $2(II) = 2E^\circ(UO_2^{2+}/U^{4+}) + \frac{0,059}{1} \log \frac{[UO_2^{2+}][H^+]^4}{[U^{4+}]}$

(I) + (III)

$$3E_{eq} = E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + 2E^\circ(UO_2^{2+}/U^{4+}) + 0,059 \log \frac{[UO_2^{2+}][H^+]^4}{[U^{4+}][Ce^{3+}]^2}$$

à l'équivalence :  $[Ce^{4+}] = 2[U^{4+}]$  et  $[Ce^{3+}] = 2[UO_2^{2+}]$

$$E_{eq} = \frac{E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + 2E^\circ(UO_2^{2+}/U^{4+})}{3} + \frac{0,059}{3} \log [H^+]^4$$

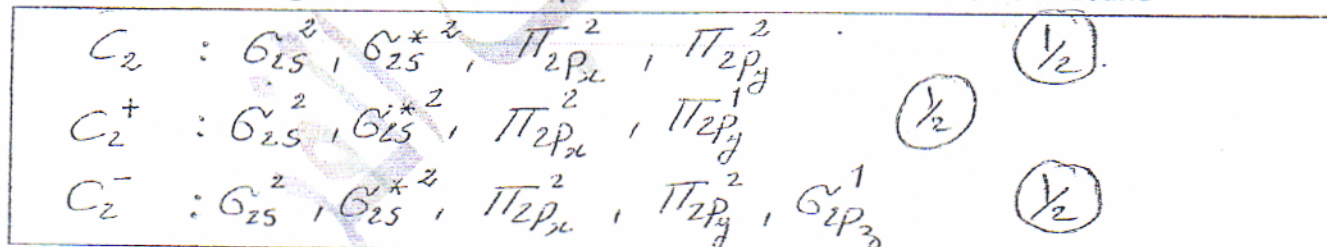
$$E_{eq} = 0,703 - 0,0787 \text{ pH}$$

#### Exercice V (6 pts)

1) On considère les espèces suivantes:  $C_2$   $C_2^+$   $C_2^-$

Le numéro atomique de C est  $z = 6$

a. Ecrire la configuration électronique des orbitales moléculaires de chacune



b. Déterminer les ordres (indices) de liaison correspondants.

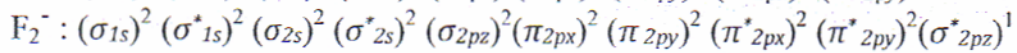
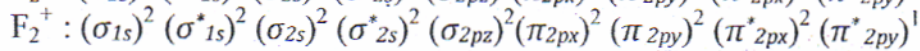
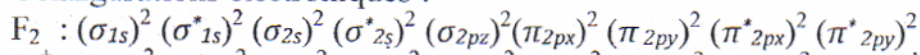
$$I.L.(C_2) = \frac{1}{2}(6-2) = 2 \quad \left(\frac{1}{2}\right)$$

$$I.L.(C_2^+) = \frac{1}{2}(5-2) = 1,5 \quad \left(\frac{1}{2}\right)$$

$$I.L.(C_2^-) = \frac{1}{2}(7-2) = 2,5 \quad \left(\frac{1}{2}\right)$$

V-[3 points]

1) Configurations électroniques :



$$2) N(F_2) = 0,5 (10 - 8) = 1$$

$$N(F_2^+) = 0,5 (10 - 7) = 1,5$$

$$N(F_2^-) = 0,5 (10 - 9) = 0,5$$

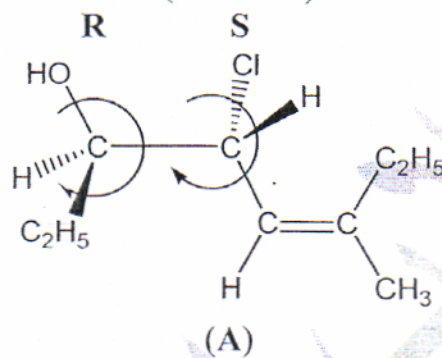
Longueurs des liaisons :

$$N(F_2^+) > N(F_2) > N(F_2^-) ; \text{ donc } L(F_2^+) > L(F_2) > L(F_2^-)$$

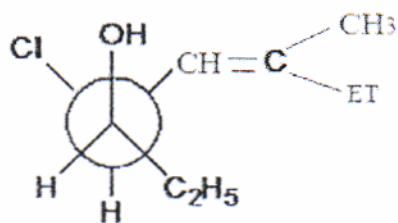
VI-[5,5 points]

1) (Z) (3R, 4S) -chloro-6-methyloct-5-én-3-ol

(H en avant)



2) Newman :





$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ \quad (1/2)$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -198 \cdot 10^3 - (298)(-189) = -141,678 \text{ KJ}$$

(1)

b. Calculer la constante d'équilibre  $K_p$  à 298 K

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_{298}^\circ}{RT}} \Rightarrow K_p = e^{\frac{141678}{8,31 \times 298}} = e^{57,21}$$

$$(1) \quad K_p = 7,0265 \cdot 10^{24} \quad (1)$$

c. Déterminer l'enthalpie de la réaction  $\Delta H_{798}^\circ$  à 798 K

$$\Delta_r H_{798}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{798} \Delta_r C_p dT \quad (1)$$

$$\Delta_r C_p = 2C_p(SO_3) - 2C_p(SO_2) - C_p(O_2) \quad (1)$$

$$\Delta_r C_p = 2(50 + 45,0 \cdot 10^{-3} T) - 2(40 + 42,6 \cdot 10^{-3} T) - (29 + 13,6 \cdot 10^{-3} T)$$

$$\Delta_r C_p = -9 - 8,8 \cdot 10^{-3} T \quad (1/2)$$

$$\Delta_r H_{798}^\circ = -198 \cdot 10^3 + \int_{298}^{798} (-9 - 8,8 \cdot 10^{-3} T) dT \quad (1)$$

$$\Delta H_{798} = 204911,2 \text{ J} = 204,9 \text{ KJ} \quad (1)$$

On donne :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

|                                                                | $O_2(g)$                     | $SO_2(g)$                    | $SO_3(g)$                    |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $\Delta H_f^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$           | 0                            | -296                         | -395                         |
| $S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | 205                          | 248                          | 256                          |
| $C_p (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$     | $29 + 13,6 \times 10^{-3} T$ | $40 + 42,6 \times 10^{-3} T$ | $50 + 45,0 \times 10^{-3} T$ |

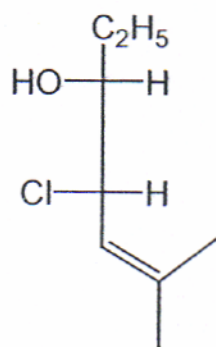
### Exercice III (8 pts)

On considère la réaction du second ordre :



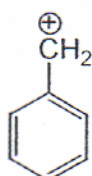
On place à une température de 27 °C les réactifs  $H_2$  et  $Cl_2$  chacun à la concentration de 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. Après 2 heures on mesure :  $[H_2] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

3) Fisher :

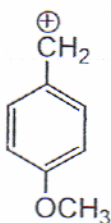


VII-[2 points]

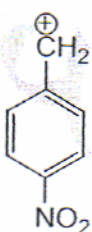
1) Le carbocation le plus stable correspond au carbocation dont la charge positive est le plus stabilisé



Stabilisé par effet mésomère (4 formes mésomères)

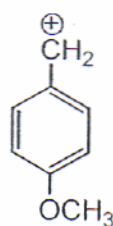


Stabilisé par effet mésomère (5 formes mésomères) et effet inductif donneur (OCH<sub>3</sub>)



Déstabilisé par effet mésomère attracteur (présence de NO<sub>2</sub>) et inductif attracteur (NO<sub>2</sub>)

Donc le carbocation le plus stabilisé est :



# Corrige' Chimie Générale

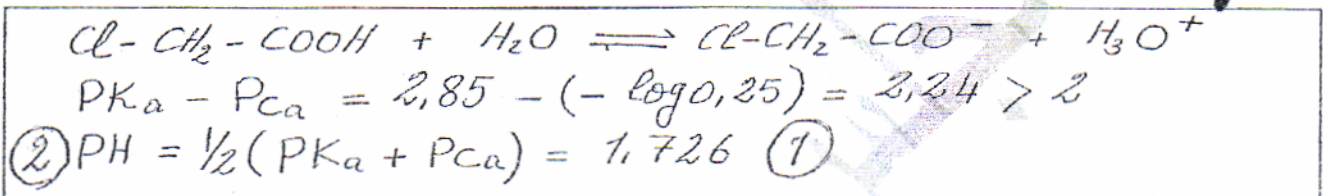
## Exercice I (8 pts)

Soient les solutions suivantes :

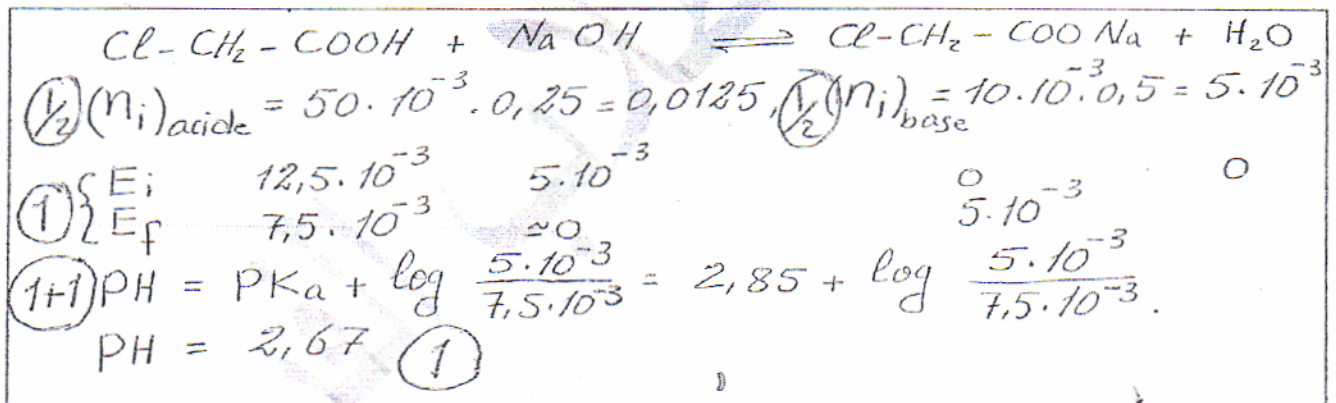
A) Acide chloracétique  $\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$   $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$

B)  $\text{NaOH}$   $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$

a. Quelle est la valeur de pH de la solution A ( $\text{pK}_a = 2,85$ ).



b. On mélange 50 mL de la solution A avec 10 mL de la solution B. Calculer la valeur du pH du mélange final



## Exercice II (11 pts)

On considère à 298 K, l'équilibre suivant :  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

a. Calculer l'enthalpie  $\Delta H_r^\circ$ , l'entropie  $\Delta S_r^\circ$ , et l'enthalpie libre  $\Delta G_r^\circ$ , de la réaction

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) \textcircled{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2(-395) - 2(-296) - 0 = -198 \text{ kJ} \textcircled{1}$$

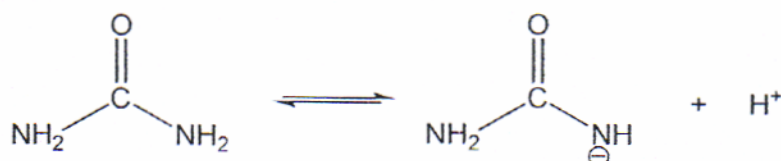
Page 1/5

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2 S^\circ(\text{SO}_3) - 2 S^\circ(\text{SO}_2) - S^\circ(\text{O}_2) \textcircled{\frac{1}{2}}$$

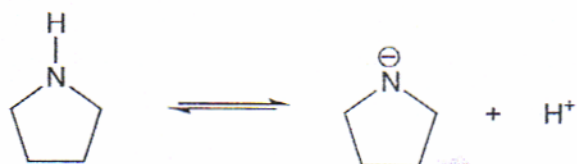
$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2(256) - 2(248) - (205) = -189 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \textcircled{1}$$

Page 84

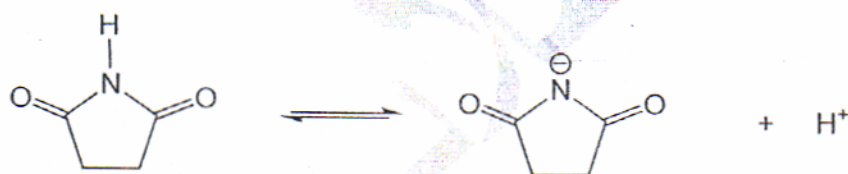
2) Le composé le plus basique correspond l'acide le plus fort (relativement) :



La base qui se forme (anion) est stabilisée par effet mésomère (3 formes mésomères) et effet inductif attracteur (CO)



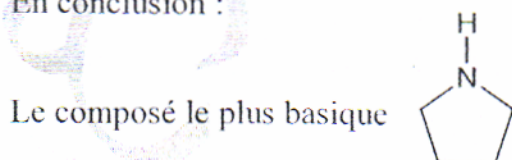
La base qui se forme (anion) est déstabilisée par effet inductif donneur



La base qui se forme (anion) est stabilisée par effet mésomère (3 formes mésomères) et effet inductif attracteur (2 groupements CO)

Alors la base la plus forte est la base la plus riche en électron (charge négative), c'est-à-dire le composé le moins stabilisé. D'autre part l'acide le moins fort est celui qui correspond au base conjuguais le moins stable

En conclusion :

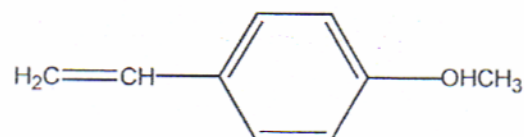
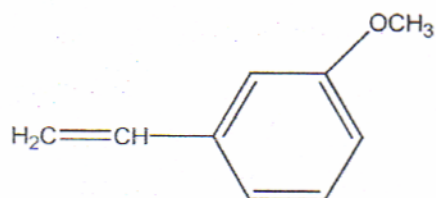


VIII-[1,5 points]

L'hydrogène le plus acide, est l'hydrogène le plus labiale, qui correspond à la base dont la charge négative est le plus stabilisé. Donc H<sub>b</sub> est l'hydrogène le plus acide. (la charge de la base conjuguais sur l'oxygène est le plus délocalisé)



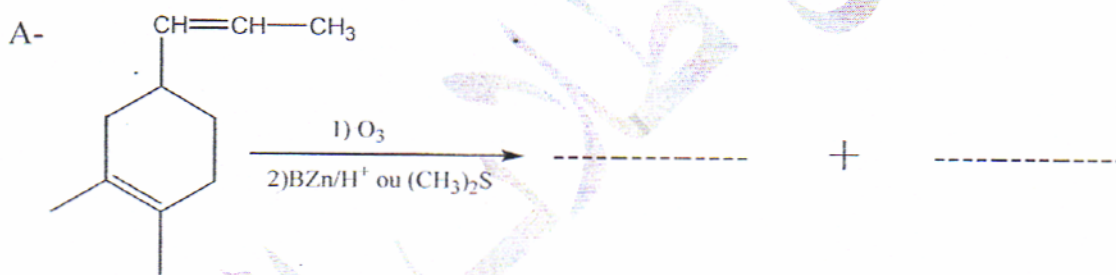
B-



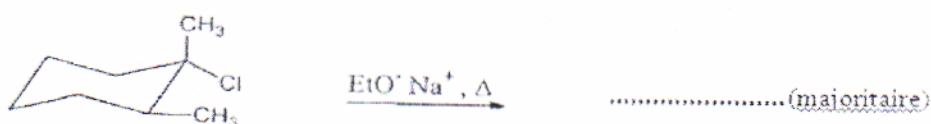
Vis-à-vis de  $H_2O$  en milieu acide

**Exercice X (4 pts)**

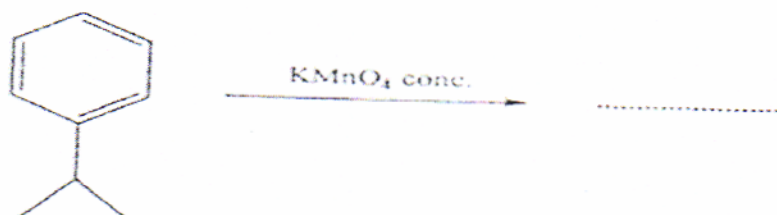
Compléter es réactions suivantes : (4 pts)



B-

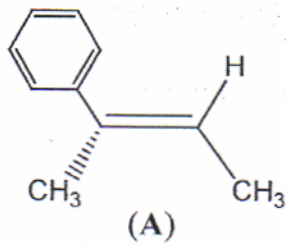


C-

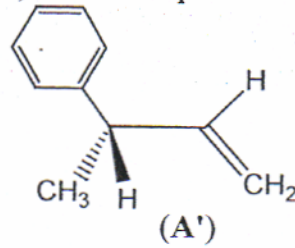


IX-[6,5 points]

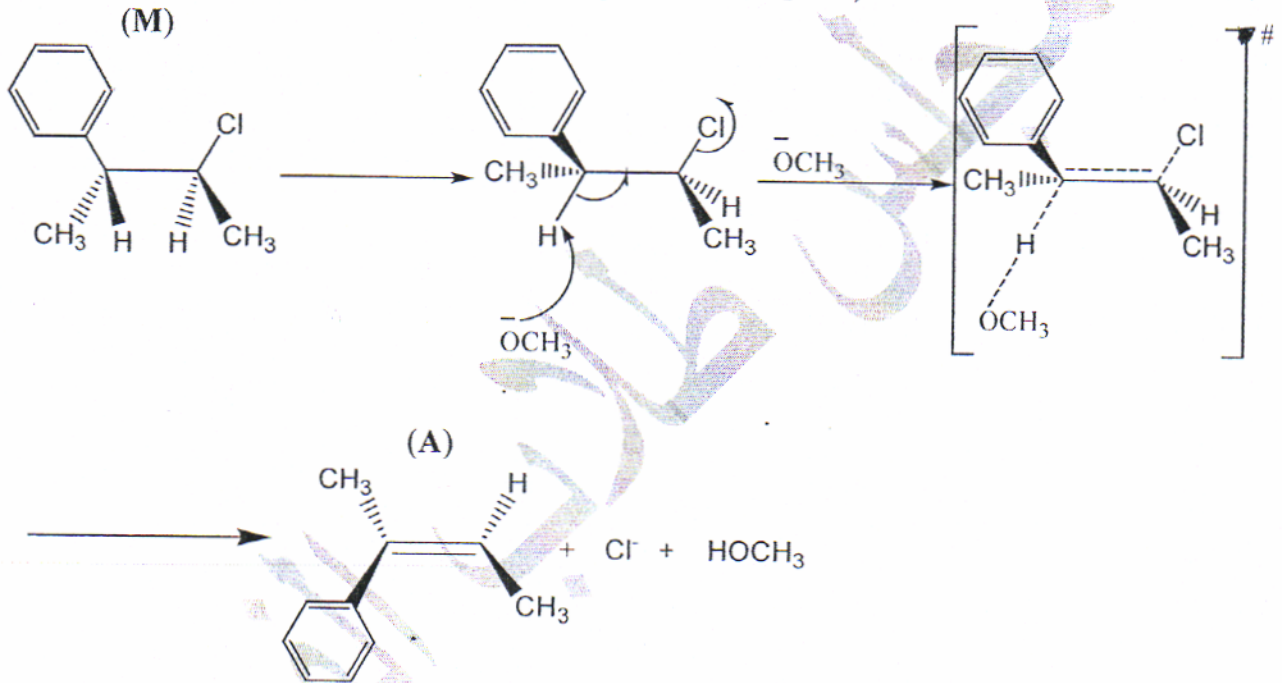
1) A (majoritaire) et A' (minoritaire) sont deux produits d'élimination :



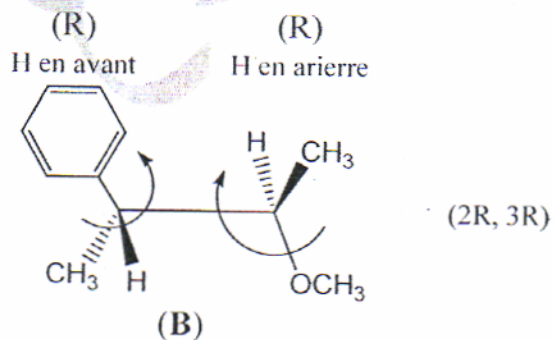
;



2) Mécanisme E<sub>2</sub> : ( $v=k[(M)][CH_3O^-]$ , ordre 2, E<sub>2</sub> anti)



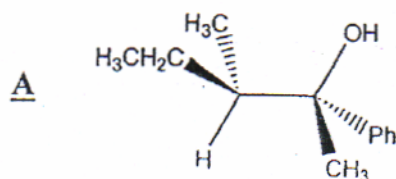
3) B est un composé de substitution nucléophile S<sub>N</sub><sub>2</sub> :



C'est composé B est optiquement actif, puisque son stéréochimie est (2R, 3R)

### Exercice VII (11 pts)

Soit le composé A : (11 pts)

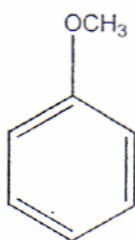
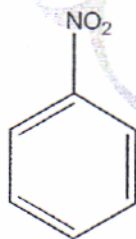


- 1- Donner le nom systématique du composé A selon IUPAC
- 2- le composé A est traité à température ambiante par HCL en milieu aqueux.
  - a- Ecrire l'équation bilan de la réaction.
  - b- Décrire le mécanisme réactionnel de formation du ou des produit(s) obtenus(s) (cinétique, intermédiaire réactionnel, stéréochimie)
- 3- Le traitement du composé A par  $H_2SO_4$  à chaud conduit à un mélange de plusieurs produits. Donner leurs structures, **sans mécanisme**, en précisant leur configuration si nécessaire.

### Exercice IX (3 pts)

Pour chacun des couples suivants **indiquer**, respectivement, le composé **le plus réactif** et le **type de la réaction** en question ( $S_N$ , E, Substitution électrophile, Addition électrophile, Addition nucléophile ....). Justifier brièvement.

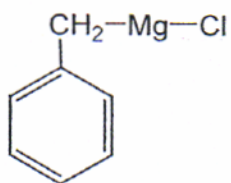
A-



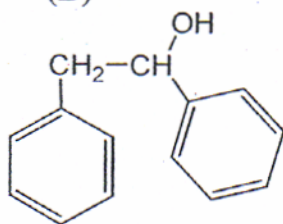
Vis-à-vis de  $Cl_2/AlCl_3$

X-[4,5 points]

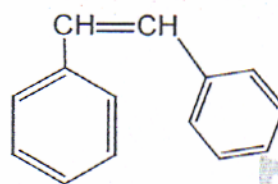
1) (A)



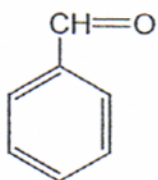
(B)



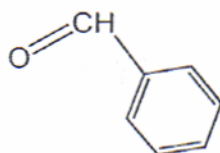
(C)



(D)



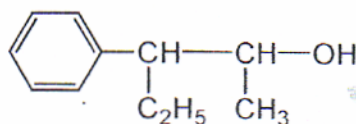
+



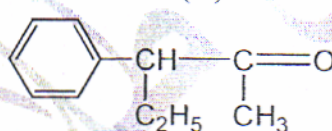
(E)

(F)

2)

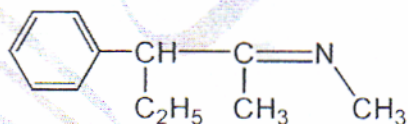


;



;

(G)





c) comparer les énergies des liaisons ainsi que les longueurs des liaisons dans ces espèces

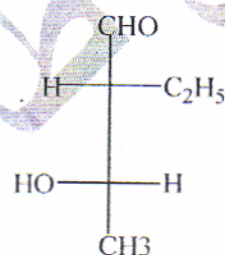
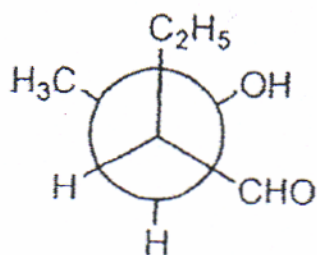
2) on considère les molécules suivantes :  $\text{IF}_5$        $\text{OF}_2$  (On donne :  ${}_8\text{O}$      ${}_9\text{F}$      ${}_{53}\text{I}$ )

Donner pour chacune la structure de Lewis puis déduire le nom de la géométrie correspondante

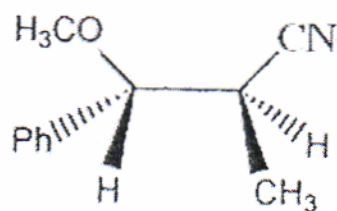
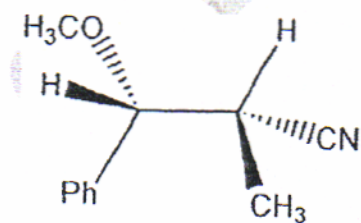
### EXERCICE VI (2 pts)

Préciser, **sans justification**, la relation stéréoisomérique qui existe entre les paires suivantes :

A-



B-



Concours d'Entrée en deuxième Année  
Année Académique 2009-2010

Matière : Chimie

**Exercice I (8 pts)**

Soient les solutions suivantes:

Solution A : Acide chloracétique  $\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$   $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$

Solution B :  $\text{NaOH}$   $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$

- Quelle est la valeur du pH de la solution A ( $\text{pK}_a = 2,85$ )
- On mélange 50 ml de la solution A avec 10 ml de la solution B. Calculer la valeur du pH du mélange final

**Exercice II (11 pts)**

On considère à 298 K, l'équilibre suivant:  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$   
Données:  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

|                                         | $\text{O}_2(\text{g})$       | $\text{SO}_2(\text{g})$      | $\text{SO}_3(\text{g})$      |
|-----------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $\Delta H_f^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$     | 0                            | -296                         | -395                         |
| $S^0 (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$ | 205                          | 248                          | 256                          |
| $C_p (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$ | $29 + 13,6 \times 10^{-3} T$ | $40 + 42,6 \times 10^{-3} T$ | $50 + 45,0 \times 10^{-3} T$ |

- Calculer l'enthalpie  $\Delta H_r^0$ , l'entropie  $\Delta S_r^0$  et l'enthalpie libre  $\Delta G_r^0$  de la réaction
- Calculer la constante d'équilibre  $K_p$  à 298 K
- Déterminer l'enthalpie de la réaction  $\Delta H_r^0$  à 798 K

### Exercice III (8 pts)

On considère la réaction du second ordre:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$

On place à une température de  $27^\circ\text{C}$  les réactifs  $\text{H}_2$  et  $\text{Cl}_2$  chacun à la concentration de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Après 2 heures on mesure:  $[\text{H}_2] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

- a- Quel est le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . Calculer la constante de vitesse  $k$
- b- À  $227^\circ\text{C}$  la vitesse de la réaction est multipliée par 4. Déterminer le nouveau  $t_{1/2}$  de la réaction ainsi que son énergie d'activation. On donne:  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

### Exercice IV (7 pts)

On donne:  $E^0(\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}) = 0,334 \text{ V}$  en milieu acide et  $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,440 \text{ V}$

- a. Calculer le degré d'oxydation de l'uranium dans  $\text{UO}_2^{2+}$
- b. Ecrire la demi-réaction équilibrée de chaque couple. Indiquer l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort. Donner l'expression du potentiel de chaque couple.

On dose, en milieu acide, une solution de  $\text{U}^{4+}$  par une solution de  $\text{Ce}^{4+}$ . La réaction globale du dosage est :

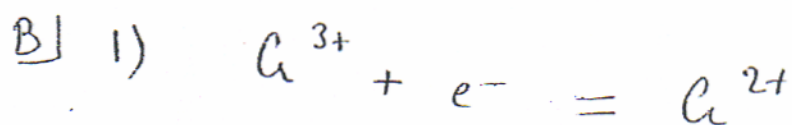
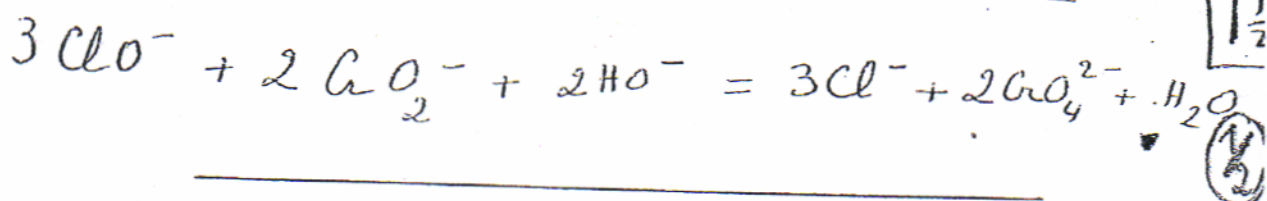
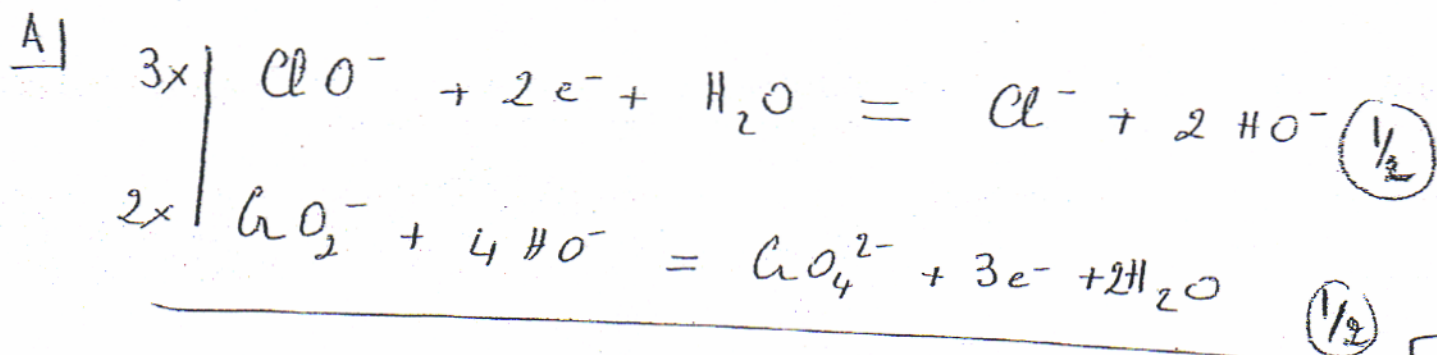


- c. Etablir, en fonction du pH, l'expression du potentiel de la solution l'équivalence

### Exercice V (6 pts)

1) on considère les espèces suivantes :  $\text{C}_2$        $\text{C}_2^+$        $\text{C}_2^-$       (on donne :  ${}_6\text{C}$  )

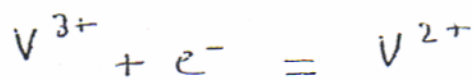
- a) écrire la configuration électronique des orbitales moléculaires de chacune
- b) déterminer les ordres (indices) de liaison correspondants



$$E_1 = E_1^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

$$E_1 = -0,407 + \frac{0,059}{1} \log \frac{10^{-1}}{10^{-3}}$$

$$E_1 = \underline{\underline{-0,289\text{V}}} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$



$$E_2 = E_2^0(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{V}^{3+}]}{[\text{V}^{2+}]} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

$$E_2 = -0,255 + 0,059 \log \frac{10^{-3}}{10^{-1}}$$

$$E_2 = \underline{\underline{-0,373\text{V}}} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

$$E_1 > E_2$$







$\left[\frac{1}{2}\right]$

$$3) E = E_1 - E_2 = -0,289 - (-0,373) \\ = \underline{\underline{0,084 \text{ V}}} \quad \left(\frac{1}{2}\right)$$

$$K = 10^{\frac{n(E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}{0,059}} = 10^{\frac{1 \times (-0,152)}{0,059}} \\ = \underline{\underline{2,65 \cdot 10^{-3}}} \quad \left(\frac{1}{2}\right)$$

$\left[2\right]$

$$n_{e^{-}\text{-global}} = 1$$

$$E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = -0,407 - (-0,255) = -0,152$$

# Exercice V

4 points

$$a. E_I = 0 - \left( - \frac{13,6}{n^2} \right) = \frac{13,6}{9} = 1,51 \text{ eV} = 2,41 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$b. E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{2,41 \times 10^{-19}} = 8,248 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$c. \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \frac{R_H}{9}$$

$$\Rightarrow R_H = \frac{9}{\lambda} = \frac{9}{8,248 \times 10^{-7}} = 1,09 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$H^- \frac{1}{\lambda} = n_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{97,53 \times 10^{-9}} = 1,091 \times 10^7 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\Rightarrow n_2 = 4 \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

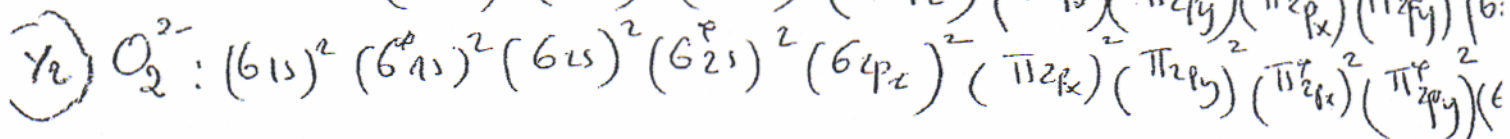
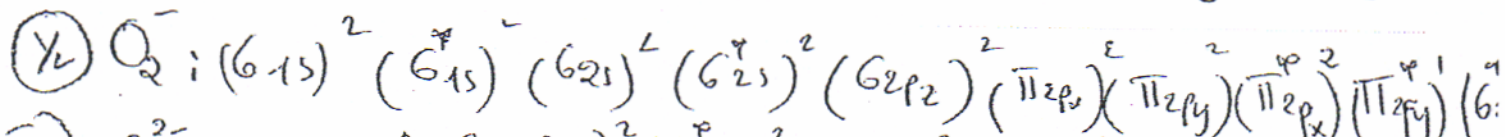
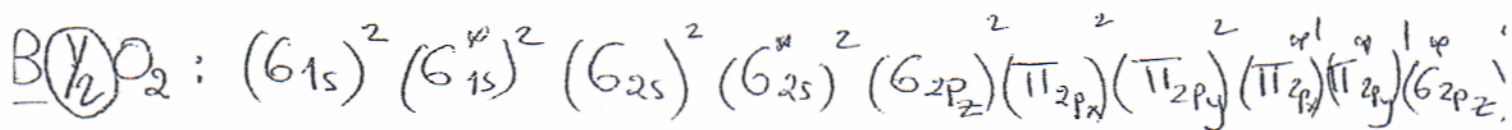
$$2. E = R_{\frac{e}{A}} = R_H R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

avec  $n_1 = 1$  et  $n_2 = \infty$

$$\Rightarrow E = 6,626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 1,091 \times 10^7 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right)$$

$$\Rightarrow E = 21,69 \times 10^{-19} \text{ J/ atome} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

$$\Rightarrow E = 130,64 \times 10^4 \text{ J/mol soit } 1306,4 \text{ kJ/mol} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$



1) Indice de liaison :  $p_z$   ~~$q_z$~~  :  $n = \frac{1}{2}$  (n° liés - n° antiliés).

$$n_{O_2} = 2$$

$$n_{O_2^-} = 3/2$$

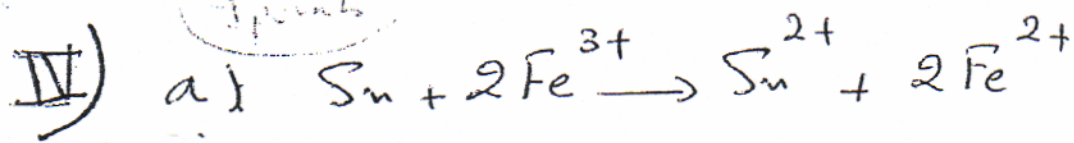
$$n_{O_2^{2-}} = 1$$



(1 pt tout)

$$) E_{O_2^{2-}} < E_{O_2^-} < E_{O_2} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$





b)  $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = 0,77 - (-0,13) = 0,9\text{V}$

c)  $K = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,06}}$

$K = 10^{\frac{2 \times 0,9}{0,06}} = 3,2 \times 10^{30}$

d)  $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -2 \times 96500 \times 0,9$   
 $\Delta G^\circ = -173700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

e)  $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,06}{n} \log K$

$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$

$[\text{Fe}^{3+}] = 1\text{M} ; [\text{Sn}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$

$\Delta E = 0,9 - 0,03 \log \frac{10^{-3} (2 \cdot 10^{-3})^2}{1}$

$\Delta E = 1,15\text{V}$

$$1/ \Delta P = P_1^0 \cdot X_2 \Rightarrow X_2 = \frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{0,2}{32} = 6,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\textcircled{1/2} \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \textcircled{1/2}$$

$$n_1 = \text{nombre de mole du solvant} \quad n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ mol}$$

$$n_2 = \text{nombre de mole du soluté A}$$

$$\frac{n_2}{55,56 + n_2} = 6,25 \cdot 10^{-3} \Rightarrow n_2 = 0,349 \text{ mol} \textcircled{1/2}$$

$$2/ \quad n_2 = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{n_2} = \frac{20}{0,349} = \underline{\underline{57,30 \text{ g}}} \textcircled{1/2}$$

Exercice III2 points

a. Puisque  $t_{1/2}$  est en  $s^{-1} \Rightarrow$  la réaction est du 1<sup>er</sup> ordre  
 $\Rightarrow v = k [C_3H_3Cl] = -\frac{d}{dt} [C_3H_3Cl]$

b.  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{0,693}{1 \times 0,37 \times 10^{-4}} = 18729,73 \text{ s}$

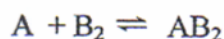
c.  $\ln \frac{C_0}{C_0-x} = akt \Rightarrow t = \frac{1}{ak} \ln 10$

$\Rightarrow t = \frac{1}{1 \times 0,37 \times 10^{-4}} \times \ln 10 = 6,22 \cdot 10^4 \text{ s}$

Concours d'entrée 2010-2011  
Matière : Chimie

Exercice I (9pts)

L'étude thermodynamique de la réaction suivante montre une variation d'enthalpie  $\Delta H^\circ = -78 \text{ kJ}$  et une variation d'entropie  $\Delta S^\circ = -202 \text{ J.K}^{-1}$  à  $T_1 = 305 \text{ K}$



- 1) Calculer  $\Delta G^\circ$  et commenter son signe.

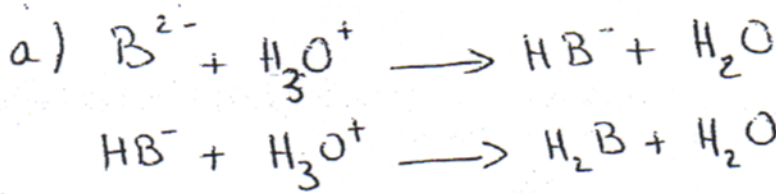
- 2) Ecrire la relation qui permet de calculer  $\Delta S^\circ$  à une température  $T$  connaissant  $\Delta S^\circ_{298}$ .

- 3) Calculer la constante d'équilibre à 305K puis calculer sa valeur à 298K en supposant que  $\Delta H^\circ$  est constante dans l'intervalle de température considérée. Comparer les valeurs des constantes d'équilibre et déduire le sens du déplacement de cet équilibre.

- 4) Déduire  $\Delta G^\circ$  à 298K.

## Exercice II

(10 points)



$$\text{b) } C_a V_{a\text{'eq1}} = C_b V_b \Rightarrow V_{a\text{'eq1}} = \frac{C_b V_b}{C_a} = \frac{10^{-1} \cdot 10}{2 \cdot 10^{-1}} = 5 \text{ mL}$$

$$C_a V_{a\text{'eq2}} = 2 C_b V_b \quad \text{ou} \quad V_{a\text{'eq2}} = 2 V_{a\text{'eq1}} = 2 \times 5 = 10 \text{ mL}$$

$$V_{a\text{'eq2}} = \frac{2 C_b V_b}{C_a} = \frac{2 \cdot 10^{-1} \cdot 10}{2 \cdot 10^{-1}} = \underline{\underline{10 \text{ mL}}}$$

c) - pH 1<sup>ère</sup> équivalence

le pH est donné par  $HB^-$  espèce ampholyte.

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2} (4 + 8) = \underline{\underline{6}}$$

- pH 2<sup>ème</sup> équivalence

le pH est donné par le diacide faible  $H_2B$

$K_{a1} > 100 K_{a2}$   
 $pK_{a1} < pK_{a2} - 2$ , le pH est donné par la 1<sup>ère</sup> acidité seulement

Calcul de  $C_a'$ : Concentration de  $H_2B$

$$C_a' = \frac{C_b V_b}{V_{a\text{'eq2}} + V_b} = \frac{10^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{(10 + 10) \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pK_{a1} - pC_a' = 4 - (-\log 5 \cdot 10^{-2}) = 2,7 > 2$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pC_a') = \frac{1}{2} (4 - \log 5 \cdot 10^{-2}) = \underline{\underline{2,65}}$$

(2,65)



On donne:  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

### Exercice II (9 pts)

Un litre d'une solution tampon est préparé en mélangeant 0,01 mol d'un diacide faible  $\text{H}_2\text{A}$  et 0,03 mol de son sel  $\text{NaHA}$ .

1. Calculer le pH de la solution tampon.

2. Calculer le pH après addition de 0,005 mol d'un acide fort  $\text{HBr}$  à la solution tampon.

3. Calculer le pH après addition de 0,004 mol d'une base forte  $\text{KOH}$  à la solution tampon.

4. Que peut-on déduire ?

On donne :  $K_a(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) = 6,2 \times 10^{-8}$

### Exercice III (9 pts)

On étudie la cinétique de la réaction suivante en solution aqueuse :



Le tableau suivant donne la variation de la concentration de AX en fonction du temps :

|                                   |     |       |       |       |
|-----------------------------------|-----|-------|-------|-------|
| Temps (s)                         | 0   | 575   | 1090  | 1720  |
| $[\text{AX}] (\text{mol.L}^{-1})$ | 0,1 | 0,085 | 0,074 | 0,063 |

I)

$$a - \Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n R T$$

$$\Delta n = 2 - 3 = -1.$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(C) - 2 \Delta_f H^\circ(A) - \Delta_f H^\circ(B)$$

$$= 2(-395) - 2(-296) - 0 = -198 \text{ kJ} = -198 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta U^\circ = -198 \times 10^3 (-1) \times 8,31 \times 298 = \boxed{195,52 \text{ kJ}}$$

$$b - \Delta G_{r,298}^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2 S^\circ(C) - 2 S^\circ(A) - S^\circ(B)$$

$$= 2(256) - 2(248) - 205 = \boxed{-189 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -198 \times 10^3 - 298(-189) = -141678 \text{ J} = \boxed{-141,678 \text{ kJ}}$$

$$c - k_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \Rightarrow k_p = e^{\frac{141678}{8,31 \cdot 298}} = e^{57,21} \Rightarrow \boxed{k_p = 7,0265 \times 10^{24}}$$

$$d - \Delta_r H_{798}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{798} \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r C_p = 2 C_p(C) - 2 C_p(A) - C_p(B)$$

$$\Delta_r C_p = 2(50 + 45,0 \times 10^{-3} T) - 2(40 + 42,6 \times 10^{-3} T) - (29 + 13,6 \times 10^{-3} T)$$

$$\Delta_r C_p = -9 - 8,8 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta_r H_{798}^\circ = -198 \cdot 10^3 + \int_{298}^{798} (-9 - 8,8 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\Delta_r H_{798}^\circ = -198 \times 10^3 - 9(798 - 298) - \frac{1}{2} (8,8 \times 10^{-3}) [(798)^2 - (298)^2]$$

$$\boxed{\Delta_r H_{798}^\circ = -204511,2 \text{ J} = -204,9 \text{ kJ}}$$

1. Vérifier que la réaction est du premier ordre.

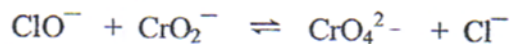
2. Calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

3. L'énergie d'activation de cette réaction est  $E_a = 125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . A la même température et en présence d'un catalyseur elle devient  $E'_a = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calculer le rapport des constantes de vitesse  $k'/k$

On donne :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

**Exercice IV (6 pts)**

A- Equilibre la réaction redox suivante en milieu basique :



B- On considère les deux solutions suivantes :

Solution (1) :  $\text{Cr}^{3+}$  ( $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{Cr}^{2+}$  ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Solution (2) :  $\text{V}^{3+}$  ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{V}^{2+}$  ( $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$$1/ \Delta P = P_1^0 \cdot X_2 \Rightarrow X_2 = \frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{0,2}{32} = 6,25 \cdot 10^{-3}$$

①/2

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ ②/2}$$

$$n_1 = \text{nombre de mole du solvant} \quad n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ mol.}$$

$$n_2 = \text{nombre de mole du soluté A}$$

$$\frac{n_2}{55,56 + n_2} = 6,25 \cdot 10^{-3} \Rightarrow n_2 = 0,349 \text{ mol ①/2}$$

$$2/ n_2 = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{n_2} = \frac{20}{0,349} = \underline{\underline{57,30 \text{ g}}} \text{ ②/2}$$

1. Calculer le potentiel d'électrode E de chaque solution

2. Ecrire l'équation globale de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu entre ces deux solutions

3. Calculer le potentiel de la réaction et ainsi que sa constante d'équilibre K

On donne :  $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0.407 \text{ V}$

$E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0.255 \text{ V}$

**Exercice V (5 pts)**

A- L'électron d'un atome d'hydrogène à l'état fondamental est excité par un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda = 97,35 \text{ nm}$ .

1. Sur quel niveau d'énergie se trouve l'électron excité ?

2. Calculer en kJ l'énergie nécessaire pour ioniser une mole d'atomes d'hydrogène à partir de l'état fondamental



$$H \frac{1}{\lambda} = n_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{97,53 \times 10^{-9}} = 1,091 \times 10^7 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\Rightarrow n_2 = 4 \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

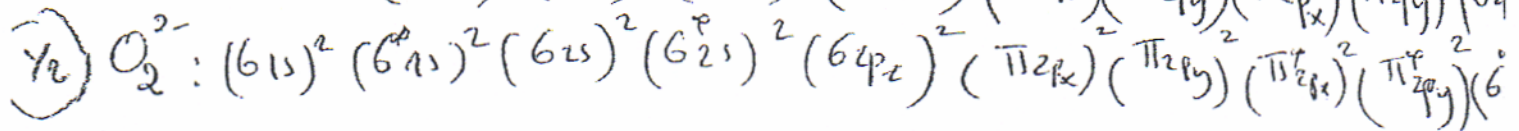
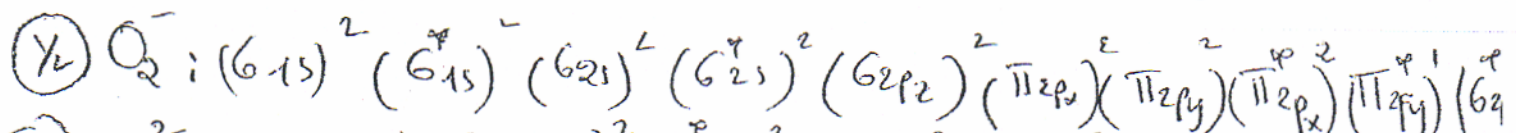
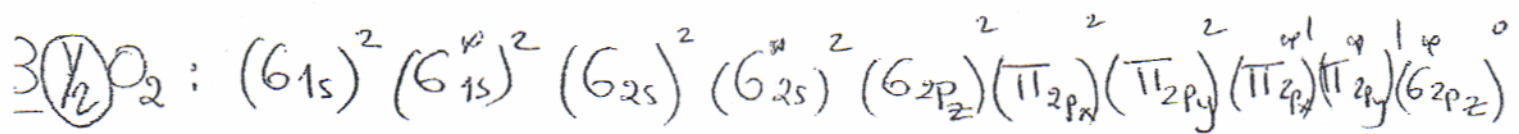
$$2. E = R_{\infty} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

avec  $n_1 = 1$  et  $n_2 = \infty$

$$\Rightarrow E = 6,626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 1,091 \times 10^7 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right)$$

$$\Rightarrow E = 21,69 \times 10^{-19} \text{ J/ atome} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

$$\Rightarrow E = 130,64 \times 10^4 \text{ J/mol soit } 1306,4 \text{ kJ/mol} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$



1) Indice de liaison :  $p_z$   ~~$n = \frac{1}{2}$~~   $n = \frac{1}{2}$  (n° liés - n° antiliés).

$$n_{O_2} = 2$$

$$n_{O_2^-} = 3/2$$

$$n_{O_2^{2-}} = 1$$



(1 pt tout)

$$1) E_{O_2^{2-}} < E_{O_2^-} < E_{O_2} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

On donne:  $R_H = 1.091 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$   $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$   
 $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$   $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

B- On considère les espèces suivantes :  $\text{O}_2$   $\text{O}_2^-$   $\text{O}_2^{2-}$

1. Ecrire la configuration électronique des orbitales moléculaires de chaque espèce

2. Déterminer les indices (ordre) de liaison correspondante.

3. Classer par ordre croissant les énergies des liaisons correspondantes

**Exercice VI (2 pts)**

La dissolution de 20 g d'un soluté A non électrolyte et non volatile, dans 1 Kg d'eau abaisse la pression de vapeur de 0,2 mm Hg.

1. Trouver la fraction molaire  $X_A$  de A sachant que la pression de vapeur de l'eau pure est 32 mm Hg à la même température

2. Calculer la masse molaire de A

On donne :  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$



$\boxed{\frac{1}{2}}$

$$3) E = E_1 - E_2 = -0,289 - (-0,373) \\ = \underline{\underline{0,084 \text{ V}}} \quad \left(\frac{1}{2}\right)$$

$$k = 10^{\frac{n(E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}{0,059}} = 10^{\frac{1 \times (-0,152)}{0,059}} \\ = \underline{\underline{2,65 \cdot 10^{-3}}} \quad \left(\frac{1}{2}\right)$$

$\boxed{2}$

$$n_{e^{-}\text{-transfer}} = 1$$

$$E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = -0,407 - (-0,255) = -0,152$$

$$1) \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -78 - 305 (-202 \times 10^{-3}) = -16.39 \text{ KJ}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$  la réaction est spontanée dans le sens direct (1)

$$2) \Delta S_r^\circ = \Delta S_{r,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (1)$$

$$3) \Delta G_r^\circ = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}} = e^{-\frac{16.39}{8.31 \times 10^{-3} \times 305}} = 643.3 \quad (Y_2)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

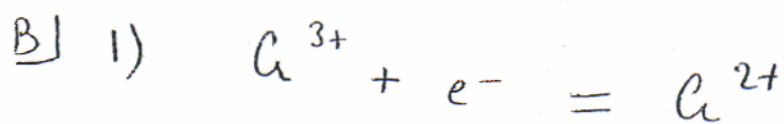
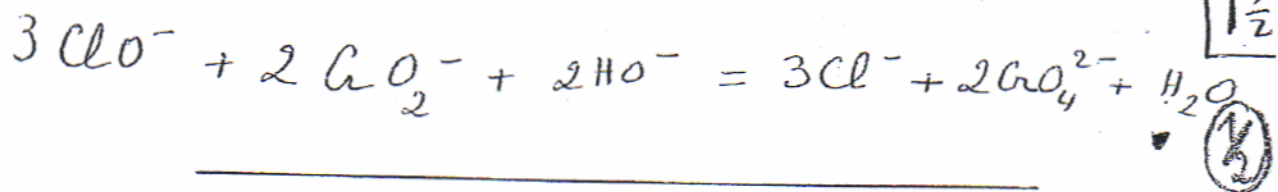
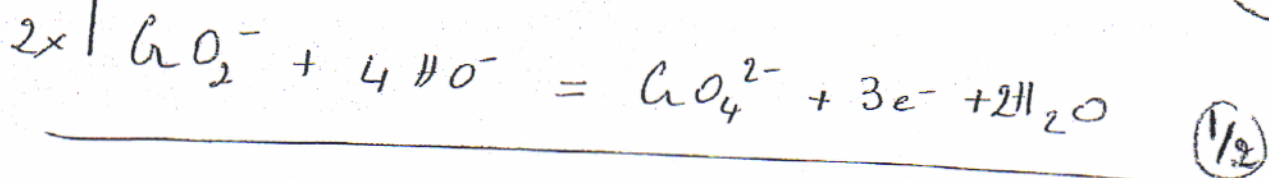
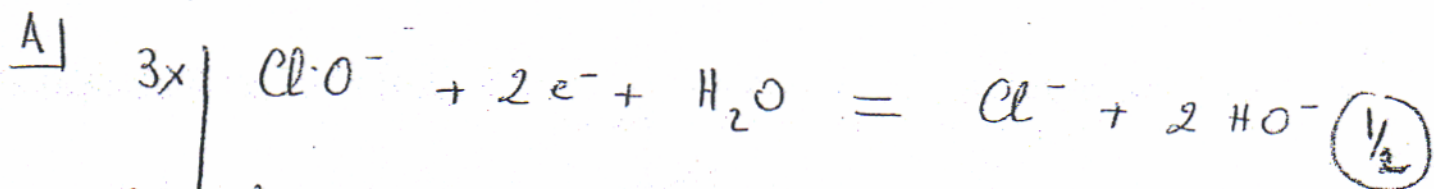
$$\begin{aligned} \Rightarrow \ln \frac{K_{298}}{K_{305}} &= \frac{-78}{8.31 \times 10^{-3}} \left( \frac{1}{305} - \frac{1}{298} \right) \quad (Y_2) \\ &= \frac{-78000}{8.31} \left( \frac{298 - 305}{305 \times 298} \right) \\ &= 0.723 \quad (Y_2) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \ln K_{298} = 7.19$$

$$\text{d'où } K_{298} = e^{7.19} = 1326 \quad (Y_2)$$

$\Delta H_r^\circ < 0 \Rightarrow$  la diminution de la température déplace l'équilibre dans le sens exothermique  $\Rightarrow$  dans le sens 1 (1)

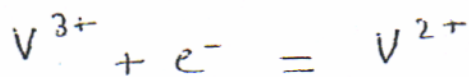
$$4) \Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_{298} = -8.31 \times 298 \times \ln 1326 = -17.804 \text{ KJ} \quad (Y_2)$$



$$E_1 = E_1^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

$$E_1 = -0,407 + \frac{0,059}{1} \log \frac{10^{-1}}{10^{-3}}$$

$$E_1 = \underline{\underline{-0,289\text{V}}} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$



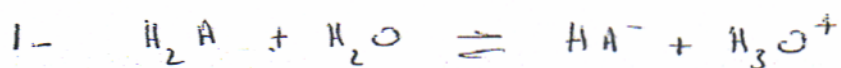
$$E_2 = E_2^0(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{V}^{3+}]}{[\text{V}^{2+}]} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

$$E_2 = -0,255 + 0,059 \log \frac{10^{-3}}{10^{-1}}$$

$$E_2 = \underline{\underline{-0,373\text{V}}} \quad \left( \frac{1}{2} \right)$$

$$E_1 > E_2$$





$$K_a = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$pK_a = 7,2$$

Solution tampon formée par le couple  $\text{H}_2\text{A} / \text{HA}^-$

$$\textcircled{1} \text{ pH} = pK_a + \log \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = pK_a + \log \frac{n_{\text{HA}^-}}{n_{\text{H}_2\text{A}}}$$

$$= 7,2 + \log \frac{0,03}{0,01} = \underline{\underline{7,68}} \textcircled{1}$$



$$\text{EI} \quad 0,03 \quad 0,005$$

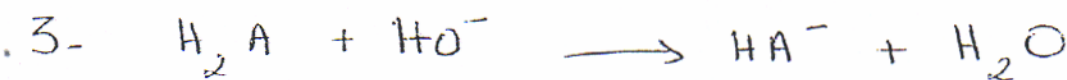
$$0,01$$

$$\text{EF} \quad 0,03-0,005 \quad \Sigma$$

$$0,01+0,005$$

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{n_{\text{HA}^-}}{n_{\text{H}_2\text{A}}} = 7,2 + \log \frac{0,03-0,005}{0,01+0,005}$$

$$\text{pH} = \underline{\underline{7,42}} \textcircled{1}$$



$$\text{EI} \quad 0,01 \quad 0,004$$

$$0,03$$

$$\text{EF} \quad 0,01-0,004 \quad \Sigma$$

$$0,03+0,004$$

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{n_{\text{HA}^-}}{n_{\text{H}_2\text{A}}} = 7,2 + \log \frac{0,03+0,004}{0,01-0,004}$$

$$\text{pH} = \underline{\underline{7,95}}$$

$\Delta \text{pH}$  neglig  
 $\textcircled{1}$

→ suite

$$1) \text{ ordre 1 } \Rightarrow \textcircled{1} \quad \ln \frac{a}{a-x} = k t \Rightarrow \ln \frac{0.1}{0.085} = K_1 \times 575 \Rightarrow K_1 = 2,8 \times 10^{-4}$$

$$\textcircled{1} \quad \ln \frac{0.1}{0.075} = K_2 \times 1090 \Rightarrow K_2 = 2,75 \times 10^{-4}$$

$$\ln \frac{0.1}{0.063} = K_3 \times 1720 \Rightarrow K_3 = 2,74 \times 10^{-4}$$

$K_1 \approx K_2 \approx K_3 \Rightarrow$  l'ordre 1 est vérifié  $\textcircled{1}$

3

$$2) \quad K = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3} = 2,76 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \textcircled{1}$$

$$\text{ordre 1 } \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0.69}{2,76 \times 10^{-4}} = 2500 \text{ s} \textcircled{1}$$

3

$$3) \text{ Loi d'Arrhenius } \Rightarrow K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \textcircled{1}$$

$$\Rightarrow \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\text{et } \ln K' = \ln A - \frac{E_a'}{RT}$$

$$\left. \begin{array}{l} \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \\ \ln K' = \ln A - \frac{E_a'}{RT} \end{array} \right\} \Rightarrow \ln \frac{K}{K'} = \frac{1}{RT} (E_a' - E_a)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K}{K'} = \frac{1}{8,31(27+273)} (100-125) \times 10^3 \textcircled{1}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K}{K'} = -10,03$$

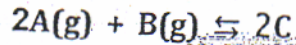
$$\Rightarrow \frac{K}{K'} = 4,41 \times 10^{-5}$$

$$\text{d'où } \frac{K'}{K} = 22653 \textcircled{1}$$

3

Exercice I (11 pts)

On considère la réaction suivante à 298 K:

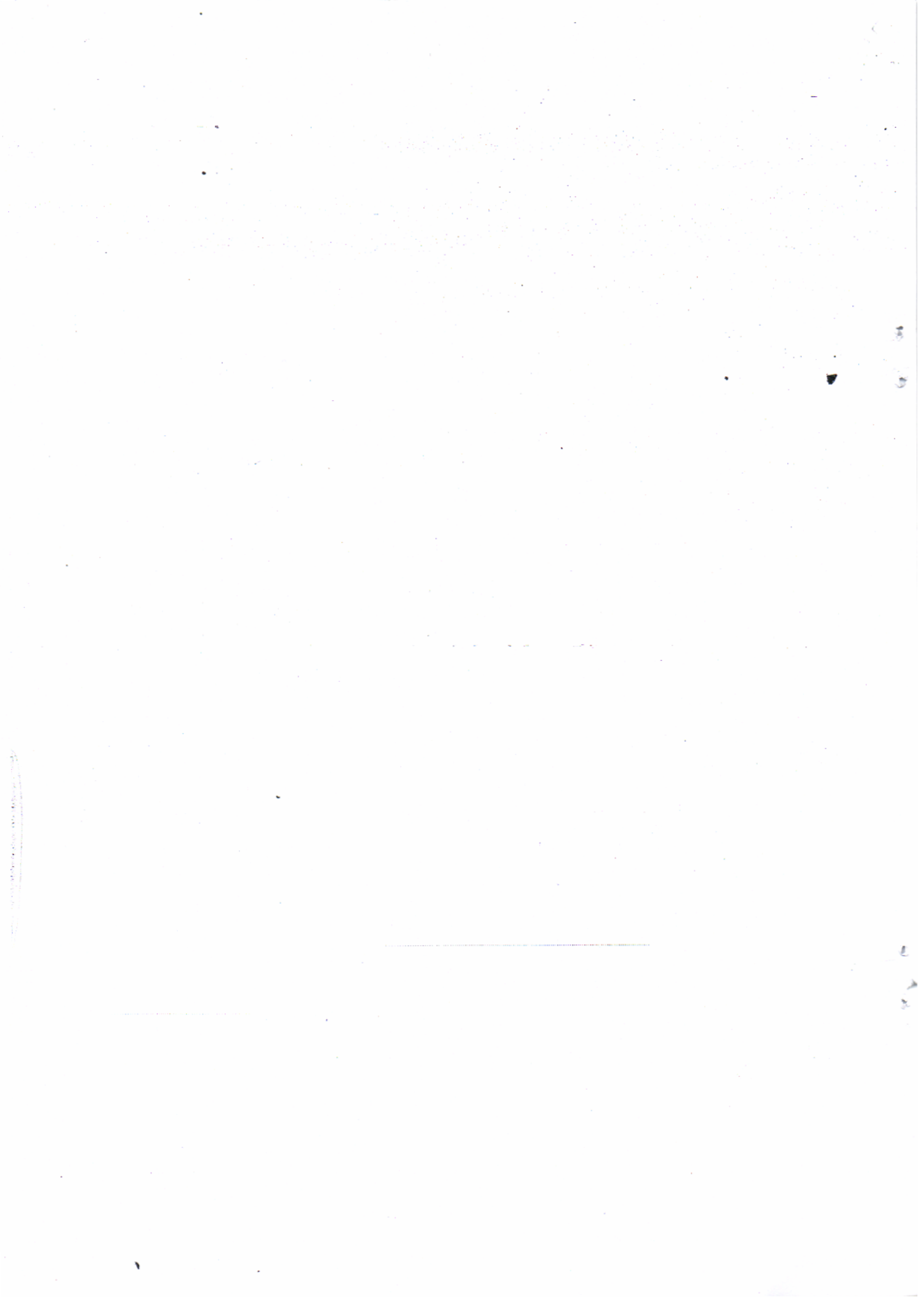


|                                  | A(g)                  | B(g)                  | C(g)                  |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\Delta H_f^\circ (kJ.mol^{-1})$ | -296                  | 0                     | -395                  |
| $S^\circ (J.mol^{-1}.K^{-1})$    | 248                   | 205                   | 256                   |
| $C_p (J.mol^{-1}.K^{-1})$        | $40 + 42,6.10^{-3} T$ | $29 + 13,6.10^{-3} T$ | $50 + 45,0.10^{-3} T$ |

a. Calculer  $\Delta U^\circ$  de la réaction à 298 K

b. Calculer  $\Delta G^\circ$  de la réaction à 298 K

c. Calculer  $K_p$  à 298 K



d. Calculer  $\Delta H^0$  de la réaction à 798 K

On donne :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

**Exercice II (10 pts)**

On titre 10 mL d'une solution d'une dibase faible, notée  $B^{2-}$  ( $1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ) avec une solution de HCl ( $2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

On donne:  $pK_{a1} = 4$   $pK_{a2} = 8$

a. Ecrire les équations des réactions de dosage

b. Calculer les volumes d'acide ajoutés au premier et au deuxième point d'équivalence

c. Déterminer les pH au premier et au deuxième points d'équivalence.



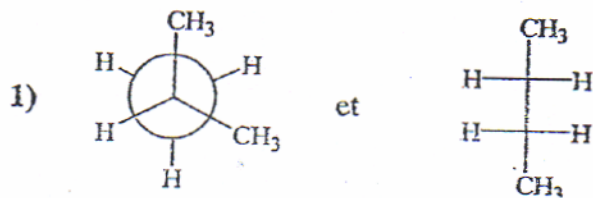
3) Préciser la configuration absolue des carbones asymétriques ainsi obtenus.

A:  $C_a \rightarrow S$ ,  $C_b \rightarrow R$

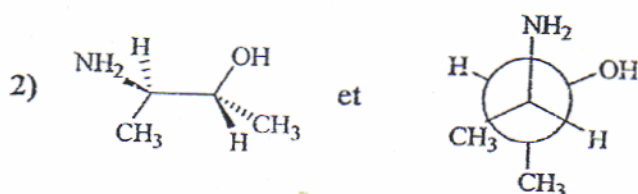
B:  $C_a \rightarrow R$ ,  $C_b \rightarrow S$

**Exercice 4 (2 points)**

Indiquer la relation qui existe entre les composés dans chacun des couples suivants:



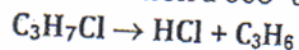
Relation: isomères de structure



Relation: énantiomères

Exercice III (6 pts)

I- Le chloropropane se décompose selon la réaction à  $398^{\circ}\text{C}$ :



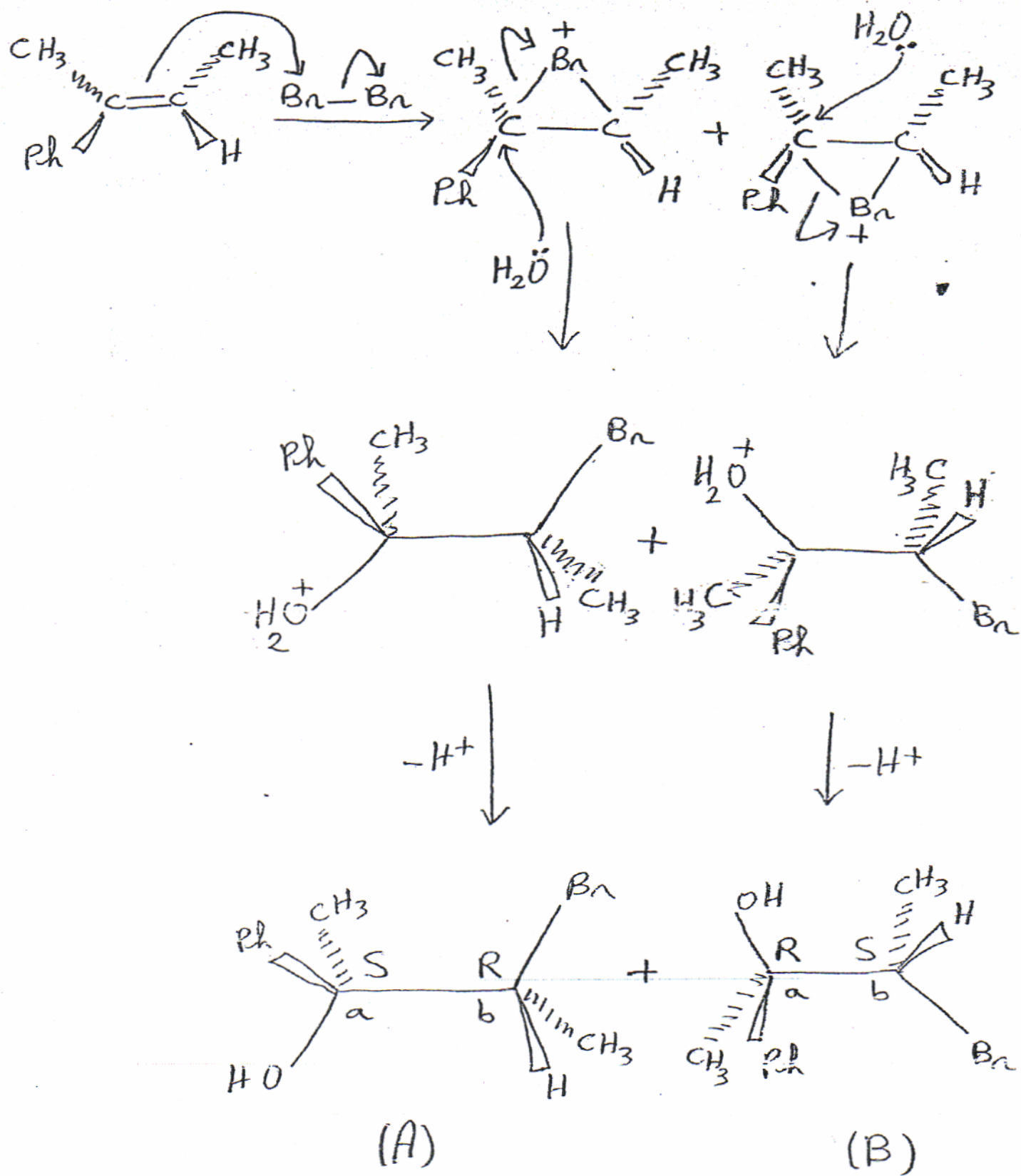
Sachant que la constante de vitesse est égale à  $0,37 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $398^{\circ}\text{C}$

a. Ecrire la loi de vitesse de la réaction

b. Déduire le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$

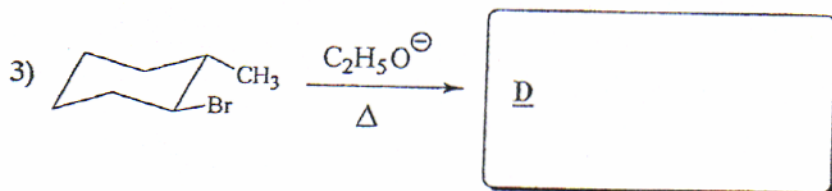
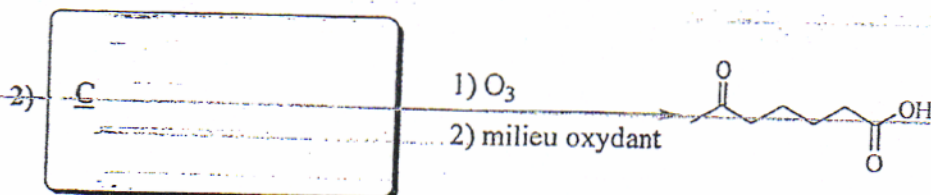
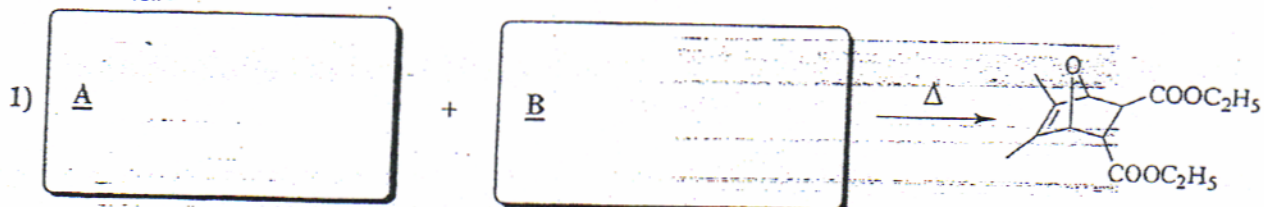
c. Calculer le temps au bout duquel il ne reste que  $1/10$  de la quantité initiale de chloropropane

Qu:



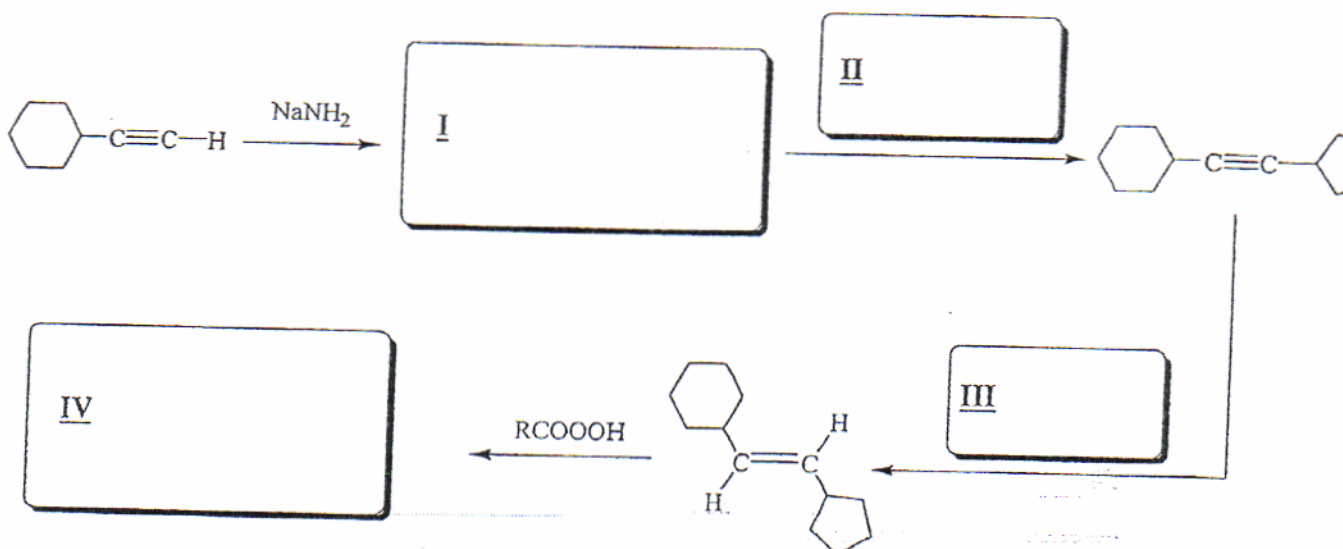
### Exercice 4: (2 points)

Compléter, sans mécanisme, les réactions suivantes:



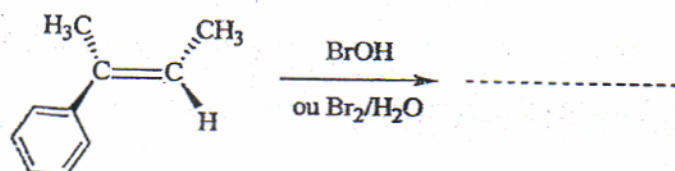
### Exercice 5: (2 points)

Donner les structures chimiques des composés I, II, III et IV :



### Exercice 3 (7 points)

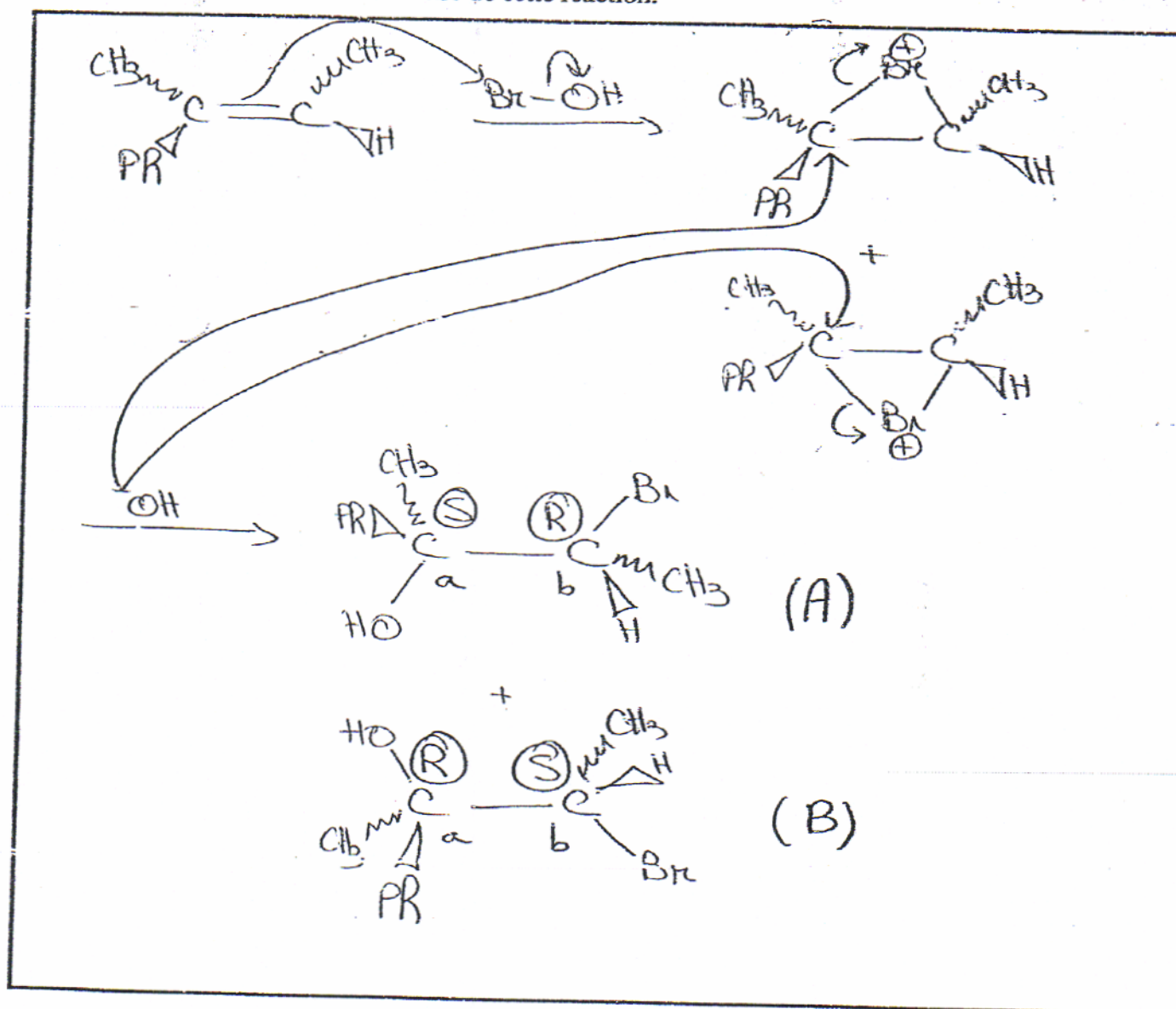
On effectue la réaction suivante :



1) Quel est le type de cette réaction?

Addition électrophile

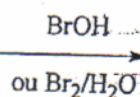
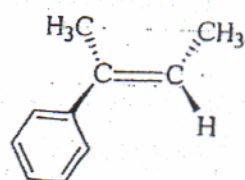
2) Donner le mécanisme détaillé de cette réaction.





Exercice 6: (7 points)

On effectue la réaction suivante :



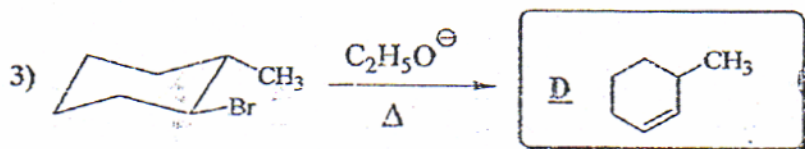
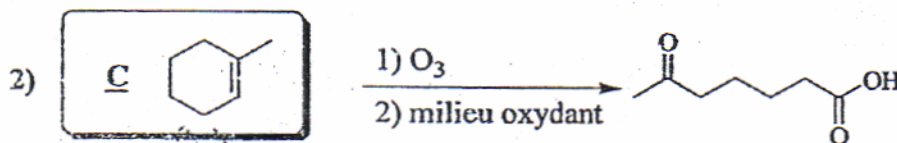
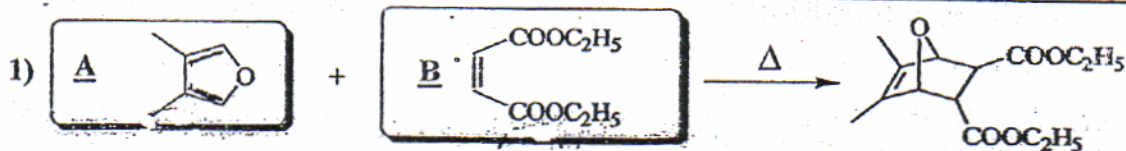
1) Quel est le type de cette réaction?

2) Donner le mécanisme détaillé de cette réaction.

Exercice 1 (2 points)

Concours Médecine et Médecine Dentaire  
2011-2012

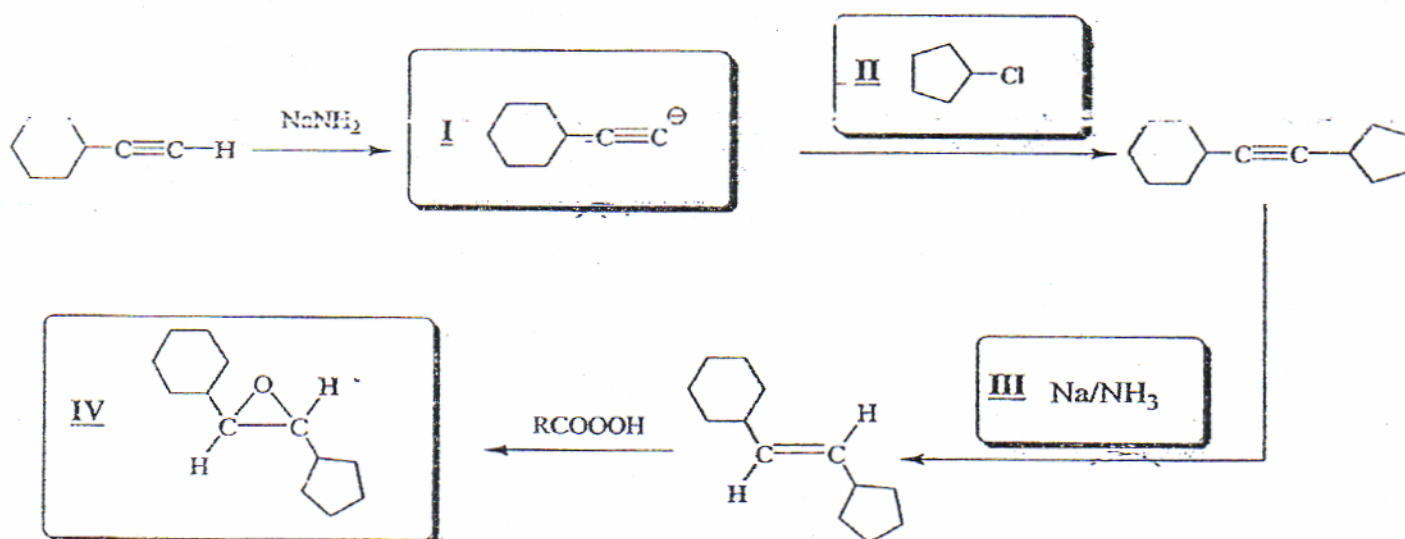
Compléter, sans mécanisme, les réactions suivantes:



chimie organique  
Durée : 20 min

Exercice 2 (2 points)

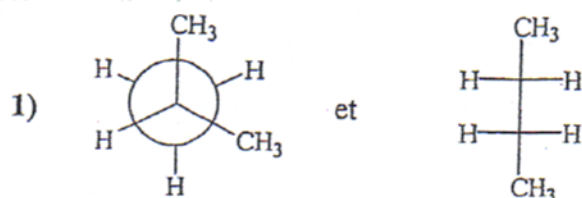
Donner les structures chimiques des composés I, II, III et IV :



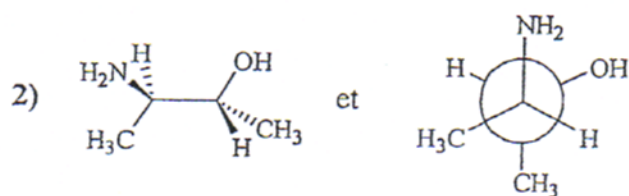
3) Préciser la configuration absolue des carbones asymétriques ainsi obtenus.

**Exercice 7:(2 points)**

Indiquer la relation qui existe entre les composés dans chacun des couples suivants:



Relation: .....



Relation: .....

3) Préciser la configuration absolue des carbones asymétriques ainsi obtenus.

A:  $C_a \rightarrow S$ ,  $C_b \rightarrow R$

B:  $C_a \rightarrow R$ ,  $C_b \rightarrow S$

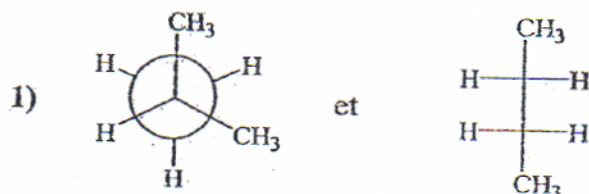
4) Le produit obtenu est-il optiquement actif? Justifier brièvement votre réponse.

Optiquement inactif

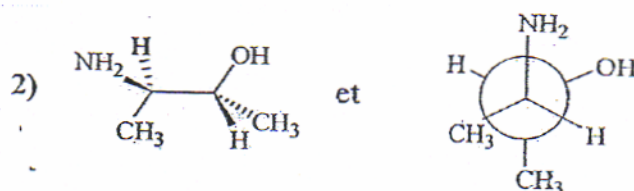
Mélange racémique

### Exercice 5 (3 points)

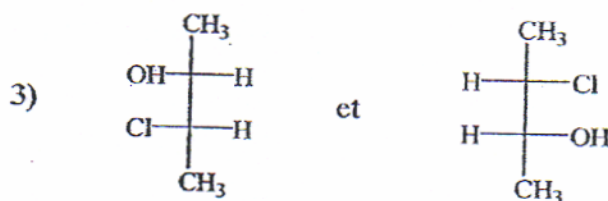
Indiquer la relation qui existe entre les composés dans chacun des couples suivants:



Relation: isomères de structure



Relation: énantiomères



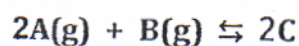
Relation: identiques

Concours d'entrée 2010-2011

Matière : Chimie

Exercice I (11 pts)

On considère la réaction suivante à 298 K:



|                                  | A(g)                  | B(g)                  | C(g)                  |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\Delta H_f^\circ (kJ.mol^{-1})$ | -296                  | 0                     | -395                  |
| $S^\circ (J.mol^{-1}.K^{-1})$    | 248                   | 205                   | 256                   |
| $C_p$                            | $40 + 42,6.10^{-3} T$ | $29 + 13,6.10^{-3} T$ | $50 + 45,0.10^{-3} T$ |

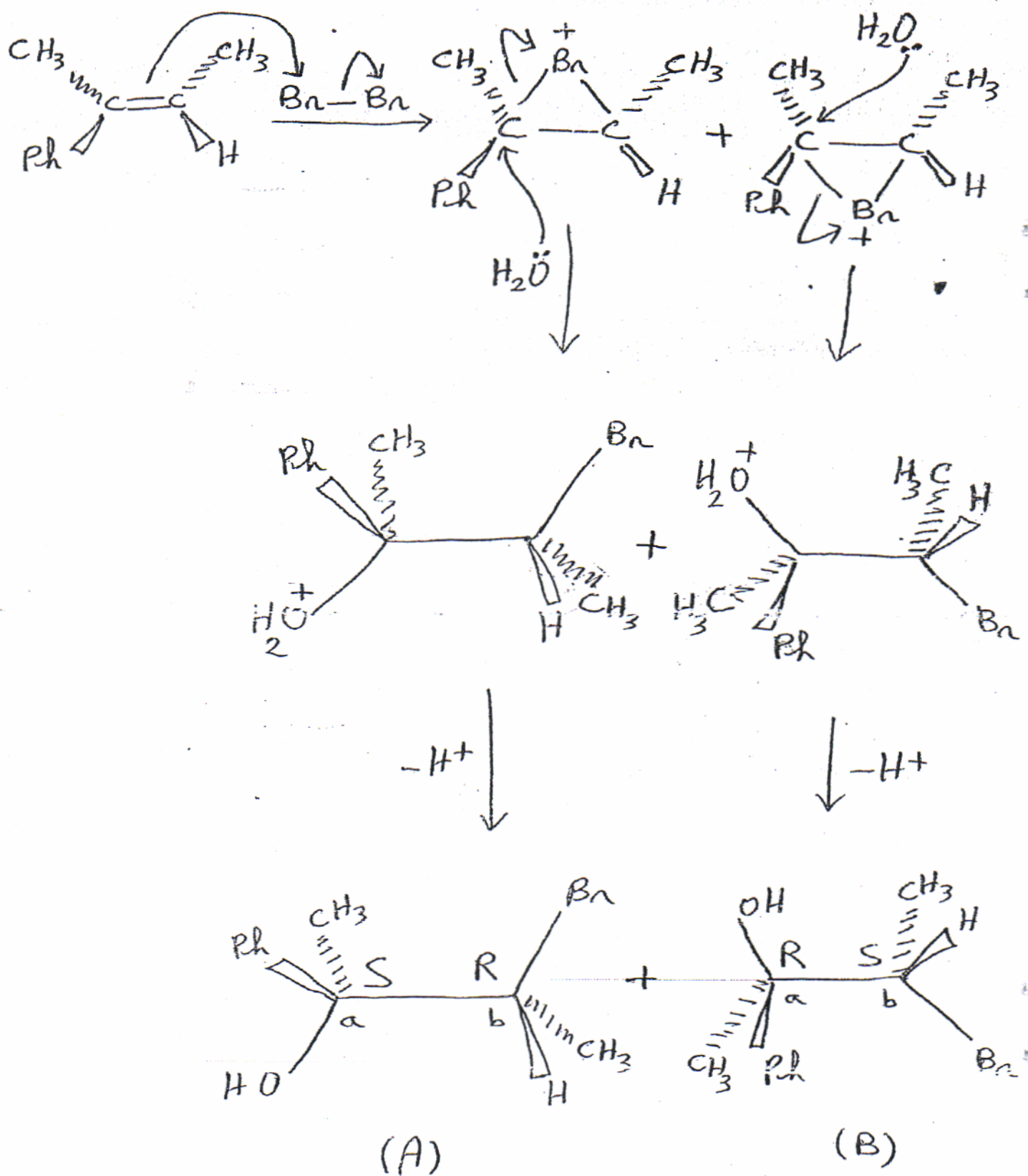
a. Calculer  $\Delta U^\circ$  de la réaction à 298 K

b. Calculer  $\Delta G^\circ$  de la réaction à 298 K

c. Calculer  $K_p$  à 298 K



Qu:



d. Calculer  $\Delta H^0$  de la réaction à 798 K

On donne :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

**Exercice II (10 pts)**

On titre 10 mL d'une solution d'une dibase faible, notée  $B^{2-}$  ( $1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ) avec une solution de HCl ( $2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

On donne:  $pK_{a1} = 4$   $pK_{a2} = 8$

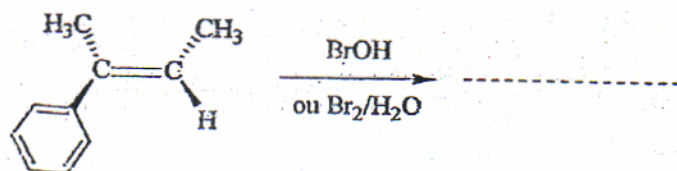
a. Ecrire les équations des réactions de dosage

b. Calculer les volumes d'acide ajoutés au premier et au deuxième point d'équivalence

c. Déterminer les pH au premier et au deuxième points d'équivalence.

# Exercice 4 (8 points)

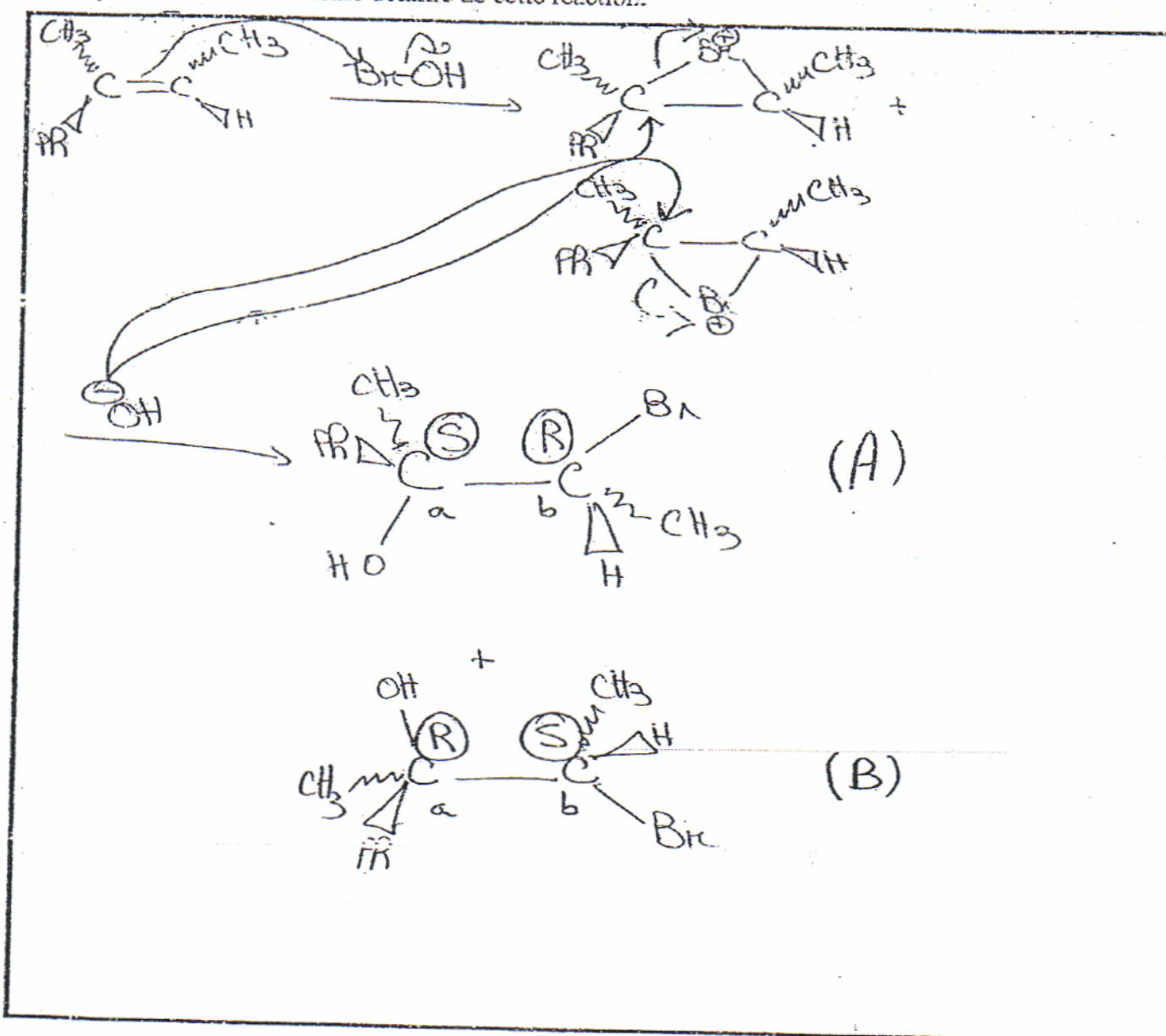
On effectue la réaction suivante :



1) Quel est le type de cette réaction?

Addition électrophile

2) Donner le mécanisme détaillé de cette réaction.



c. Calculer la constante d'équilibre de la réaction

d. Calculer l'enthalpie standard de la réaction

*Libre*

e. Quelle serait la f.é.m de la pile si  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Sn}^{2+}] = 0.001 \text{ mol.L}^{-1}$

On donne : 1 Faraday = 96500 C

**Exercice V (4 pts)**

a. Calculer l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène dont l'électron se trouve sur le niveau excité  $n = 3$

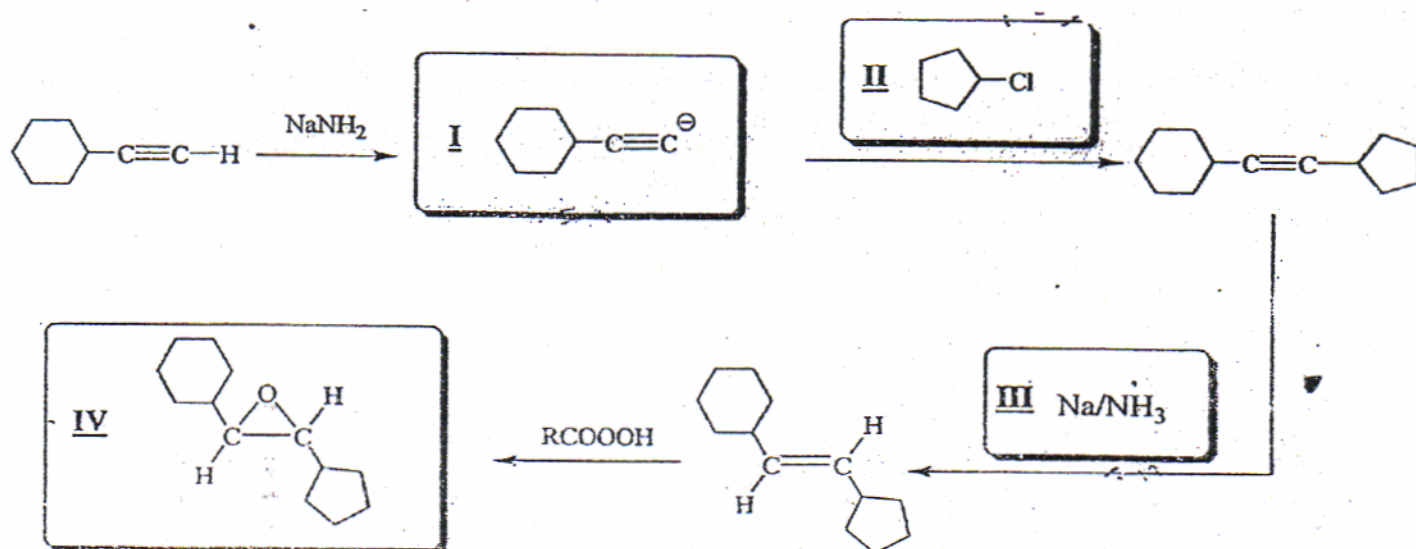
b. Calculer la longueur d'onde associée à cette énergie

c. Déduire la valeur de la constante de Rydberg  $R_H$ .

On donne:  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ;  $1 \text{ e.V} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

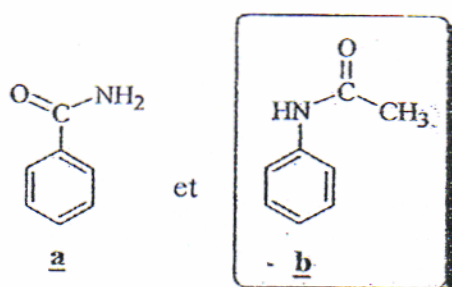
### Exercice 2 (2 points)

Donner les structures chimiques des composés I, II, III et IV :



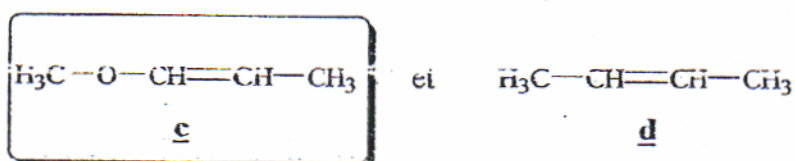
### Exercice 3 (2 points)

a) Indiquer le produit le plus réactif vis à vis d'une réaction de substitution électrophile.



b

b) Indiquer le produit le plus réactif vis à vis d'une réaction d'addition de  $\text{HCl}$ :

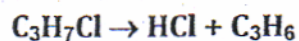


c



**Exercice III (6 pts)**

I- Le chloropropane se décompose selon la réaction à 398 °C :



Sachant que la constante de vitesse est égale à  $0,37 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à 398 °C

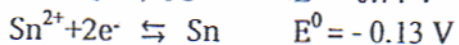
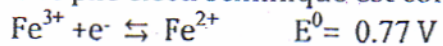
a. Ecrire la loi de vitesse de la réaction

b. Déduire le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$

c. Calculer le temps au bout duquel il ne reste que 1/10 de la quantité initiale de chloropropane

**Exercice IV (9 pts)**

Une pile électrochimique est composée des deux demi-piles suivantes (à 298 K):



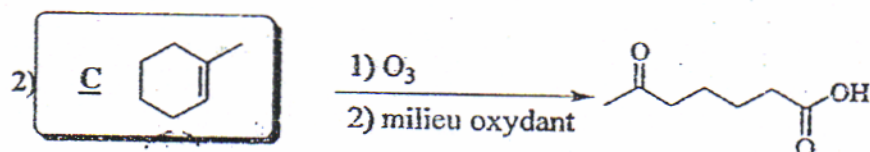
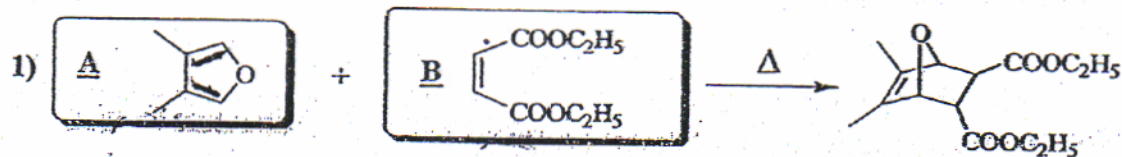
a. Ecrire l'équation globale de la réaction

b. Calculer la f.é.m standard de la pile

**Exercice 1 (5 points)**

**Concours Pharmacie / 2011-2012**

Compléter, sans mécanisme, les réactions suivantes:



*chimie organique*  
Durée : 40 min

