

# *CONTRÔLES DE CHIMIE*

*P.C.E.M. 1<sup>ère</sup> année*

*Dr. Pascal BEZOU*

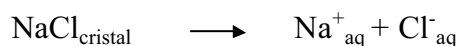
# Table des Matières

<i>Thermochimie : 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> Principe</i>	<i>3</i>
<i>Équilibres chimiques</i>	<i>4</i>
<i>Thermodynamique - Équilibres chimiques</i>	<i>5</i>
<i>Oxydo-réduction</i>	<i>6</i>
<i>Oxydo-réduction (QCMs)</i>	<i>7</i>
<i>Hybridation - Isomérisation plane</i>	<i>8</i>
<i>Isomérisation</i>	<i>9</i>
<i>Stéréoisomérisation</i>	<i>10</i>
<i>Effets électroniques</i>	<i>11</i>
<i>Atomistique - Effets électroniques (QCMs)</i>	<i>12</i>

## Contrôle n° 1

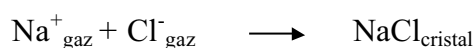
### Thermochimie : 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> Principe

On appelle dissolution du chlorure de sodium dans l'eau la réaction :



où l'indice aq signifie que l'ion est en solution aqueuse.

On appelle énergie réticulaire, l'enthalpie standard de formation d'un composé cristallisé à partir des ions isolés. Dans le cas du chlorure de sodium :



On appelle hydratation la réaction qui transforme une espèce à l'état gazeux en cette même espèce en solution aqueuse.

*La température est de 298 K.*

1. a) Calculer l'enthalpie molaire standard de dissolution du chlorure de sodium sachant que son énergie réticulaire est  $-776 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et que les enthalpies standard d'hydratation de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont  $-400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $-380 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivement.

- b) Quel doit être le signe de la variation d'enthalpie libre pour que la dissolution puisse se produire spontanément ?

Sachant que l'entropie standard de dissolution du chlorure de sodium est égale à  $+16,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , calculer son enthalpie libre standard de dissolution.

2. Pour le chlorure d'ammonium, on donne les valeurs suivantes :

$$\Delta G^0_{\text{dissol}} = -15,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta H^0_{\text{dissol}} = +34,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- a) La dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau s'accompagne-t-elle d'un échauffement ou d'un refroidissement ?

Comparer à la dissolution du chlorure de sodium.

- b) Calculer l'entropie standard de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau.

## Contrôle n° 2

### Équilibres chimiques

Dans le muscle se produit la réaction d'hydrolyse de l'ATP :



On donne, dans les conditions biologiques standard (37 °C et pH = 7) :

$$\Delta H^{\circ\prime}_1 = -21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta G^{\circ\prime}_1 = -31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

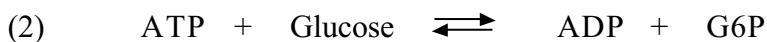
1. Initialement, lorsque le muscle est au repos, les concentrations sont :

$$[\text{ATP}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad [\text{ADP}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad [\text{P}_i]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Calculer pour la réaction d'hydrolyse :

- la variation d'entropie standard  $\Delta S^{\circ\prime}_1$ ,
- la constante d'équilibre  $K'_1$ ,
- les concentrations approximatives à l'équilibre de l'ATP, ADP et  $\text{P}_i$ .

2. Soient les deux réactions :



A 25 °C et pH = 7, la constante d'équilibre de la réaction (2) vaut :  $K'_2 = 661$

En déduire, dans ces conditions, la valeur de la constante d'équilibre  $K'_3$  de la réaction (3).

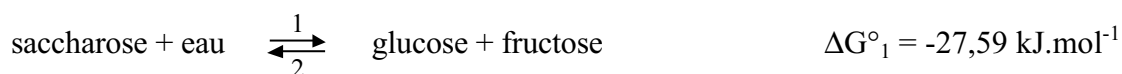
### Contrôle n° 3

## Thermodynamique - Équilibres chimiques

L'enthalpie standard et l'enthalpie libre standard de la réaction de combustion du glucose sont respectivement :  $\Delta H^\circ_{\text{comb}} = -2813,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $\Delta G^\circ_{\text{comb}} = -2867,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

a) Calculer la variation d'entropie standard de combustion du glucose.

b) On étudie la transformation :



1) La réaction est-elle spontanée dans les conditions standard ?

2) Calculer la constante de cet équilibre (sens 1). Que peut-on en conclure ?

c) La concentration initiale en saccharose dans l'eau est  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . A partir de quelles concentrations initiales, supposées égales, en glucose et en fructose la réaction sera-t-elle spontanée dans le sens 2 ?

d) On réalise la réaction précédente en présence de catalyseur sous forme d'enzyme. L'équilibre est-il modifié ? Quel est le rôle de l'enzyme ?

*On écrira les constantes d'équilibres en faisant intervenir la concentration de l'eau, que l'on prendra égale à  $55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .*

*On donne  $R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et température de l'expérience  $T = 25^\circ\text{C}$ .*

## Contrôle n° 4 Oxydo-réduction

Quelle doit être l'expression littérale de la différence entre les potentiels standard  $E_1^0$  et  $E_2^0$  des couples  $Ox_1 / Red_1$  et  $Ox_2 / Red_2$  d'une pile pour que la réaction d'oxydo-réduction qui s'y produit (en partant des réactifs seuls) soit complète à 1 % près ? On supposera  $E_1^0 > E_2^0$  et les conditions stœchiométriques.

*Application Numérique* : Lorsqu'on mélange les constituants des couples suivants, quelles réactions d'oxydo-réduction seront totales à 1 % près ?

- |     |                     |                            |
|-----|---------------------|----------------------------|
| (1) | $Cu^{2+} / Cu^+$    | $E_1^0 = - 0,15 \text{ V}$ |
| (2) | $MnO_4^- / Mn^{2+}$ | $E_2^0 = + 1,51 \text{ V}$ |
| (3) | $Ni^{2+} / Ni$      | $E_3^0 = - 0,25 \text{ V}$ |

### Contrôle n° 5 Oxydo-réduction (QCMs)

1. Au cours de la corrosion du fer, son degré d'oxydation :

- a) diminue
- b) reste constant
- c) augmente

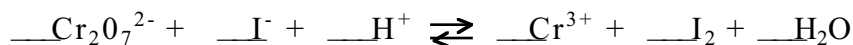
2. Un réducteur est une espèce qui :

- a) accepte des électrons
- b) donne des électrons

3. Quel est le degré d'oxydation du Fe dans la molécule  $Fe_2O_3$  ?

- a) 0
- b) I
- c) II
- d) III
- e) IV

4. Equilibrer la réaction suivante :



5. Dans l'équation  $2IO^- + 2I^- + 4H^+ \rightleftharpoons 2I_2 + 2H_2O$ , les couples rédox sont :

- a)  $H^+ / H_2O$
- b)  $I_2 / I^-$
- c)  $H_2O / IO^-$
- d)  $IO^- / I_2$

6. On considère les 5 dérivés soufrés suivants :

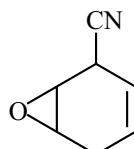
- a.  $SO_2$
- b.  $SO_4^{2-}$
- c.  $S_2O_3^{2-}$
- d.  $H_2S$
- e.  $S_4O_6^{2-}$

Classer les dans l'ordre des nombres d'oxydation croissants :

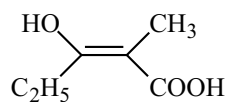
- 1)
- 2)
- 3)
- 4)
- 5)

## Contrôle n° 6 Hybridation - Isomérisation plane

1. Quel est le type d'hybridation des atomes C, N, O, B dans les molécules ou ions suivantes :



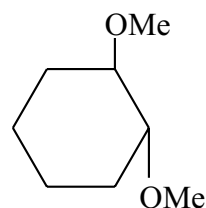
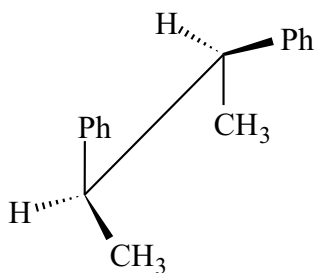
2. Pour l'atome de fluor ( $Z = 9$ ), donner les valeurs des 3 nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$  de l'électron célibataire.
3. Dessiner la formule développée du chlorure de 3-bromobutanoyle.  
Représenter un isomère de chaîne de cette molécule.
4. Nommer la molécule suivante :





## Contrôle n° 7 Isomérisie

1. Les molécules suivantes sont-elles chirales ?



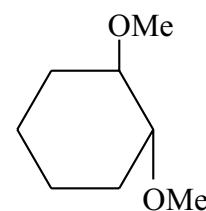
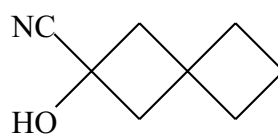
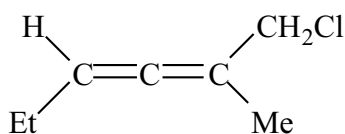
2. Quelle est la différence entre conformation et configuration ?

3. Donner pour le butan-2-ol :

- a) un isomère de chaîne
- b) un isomère de position
- c) un isomère de fonction

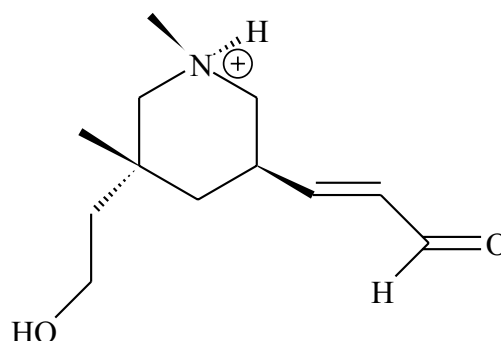
## Contrôle n° 8 Stéréoisomérie

1. Les molécules suivantes sont-elles chirales ?



2. Quelle est la différence entre conformation et configuration ?

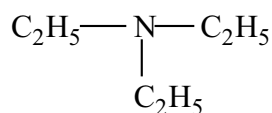
3. Donner la nature des C asymétriques et l'état d'hybridation des O et N.



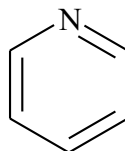
4. Représenter en Fischer le mannose (OHC-(CHOH)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>OH) aldohexose de configuration absolue 2S, 3S, 4R, 5R. Appartient-il à la série D ou L ?

## Contrôle n° 9 Effets électroniques

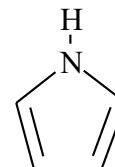
1. Classer les molécules suivantes selon leur basicité :



triéthylamine



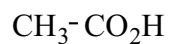
pyridine



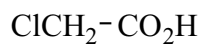
pyrrole

Justifier votre réponse.

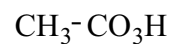
2. On donne le  $pK_a$  pour les molécules suivantes :



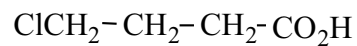
$$pK_1 = 4,76$$



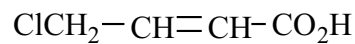
$$pK_2 = 2,85$$



$$pK_3 = 8,2$$



$$pK_4 = 4,52$$



$$pK_5 = 2,90$$

Expliquer pourquoi :

- $pK_1 > pK_2$
- $pK_5 \approx pK_2$
- $pK_3 > pK_1$

## Contrôle n° 10 Atomistique - Effets électroniques (QCMs)

1. Le  ${}^{40}_{20}\text{Ca}^{2+}$  contient :

- a) 20 protons, 20 neutrons et 22 électrons
- b) 18 protons, 20 neutrons et 20 électrons
- c) 20 protons, 20 neutrons et 18 électrons
- d) 22 protons, 20 neutrons et 20 électrons

2. Parmi les configurations électroniques suivantes de l'azote ( $Z=7$ ) :

OA	1s	2s	2p	3s	3p
1)	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow$	$\square \square \square$
2)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\square$	$\square \square \square$
3)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow \uparrow \uparrow$	$\square$	$\square \square \square$
4)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow \square$	$\square$	$\square \square \square$
5)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \square \square$	$\square$	$\uparrow \uparrow \square$

Laquelle correspond à l'état fondamental ?

- a) 1      b) 2      c) 3      d) 4      e) 5      f) aucun

3. Laquelle (ou lesquelles) correspond(ent) à un état excité ?

- a) 1      b) 2      c) 3      d) 4      e) 5      f) aucun

4. Laquelle (ou lesquelles) correspond(ent) à un état interdit ?

- a) 1      b) 2      c) 3      d) 4      e) 5      f) aucun

5. Un atome est électronégatif si :

- a) il a tendance à perdre un ou plusieurs électrons
- b) il a tendance à attirer les électrons vers lui
- c) il possède un nombre de spin négatif

6. Dans une molécule d'éthylène  $C_2H_4$ , il y a :

- a) 6 liaisons  $\sigma$
- b) 4 liaisons  $\sigma$  et 2 liaisons  $\pi$
- c) 5 liaisons  $\sigma$  et 1 liaison  $\pi$

7. Par rapport à l'acide acétique, l'acide peracétique est :

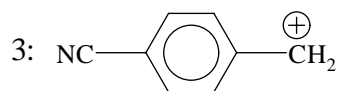
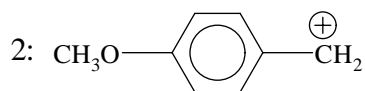
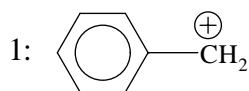


- a) plus acide
- b) moins acide

Et cela est expliqué par :

- c) l'effet mésomère
- d) l'effet inductif

8. Classer par ordre de stabilité décroissante les 3 carbocations suivants :



- a)  $3 > 2 > 1$
- b)  $3 > 1 > 2$
- c)  $2 > 1 > 3$
- d)  $2 > 3 > 1$