

CONTRÔLES DE CHIMIE

P.C.E.M. 1^{ère} année

CORRIGÉS

Dr. Pascal BEZOU

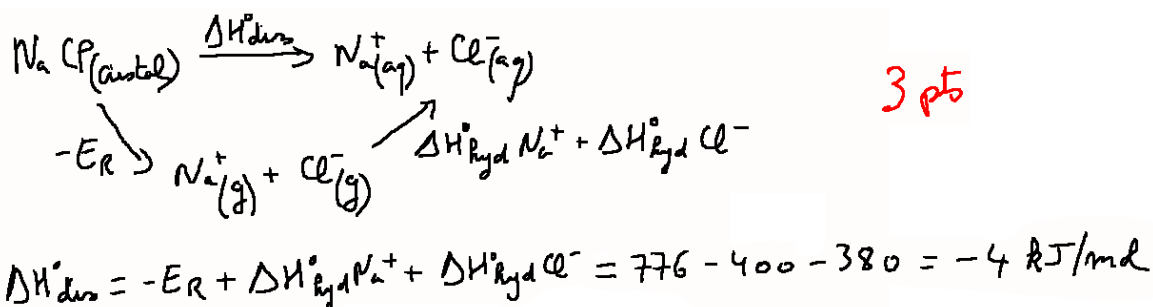
Table des Matières

<i>Thermochimie : 1^{er} et 2^{ème} Principe</i>	3
<i>Équilibres chimiques</i>	4
<i>Thermodynamique - Équilibres chimiques</i>	6
<i>Oxydo-réduction</i>	8
<i>Oxydo-réduction (QCMs)</i>	10
<i>Hybridation - Isomérisation plane</i>	11
<i>Isomérisation</i>	12
<i>Stéréoisomérisation</i>	13
<i>Effets électroniques</i>	15
<i>Atomistique - Effets électroniques (QCMs)</i>	16

Contrôle n° 1 Thermochimie : 1^{er} et 2^{ème} Principe

CORRIGÉS

1. a)



b)

Spontanée si $\Delta G^{\circ} < 0$: 1 pt

$$\Delta G^{\circ}_{diss} = \Delta H^{\circ}_{diss} - T\Delta S^{\circ}_{diss} = -4 \cdot 10^3 - 298 \times 16,8 = -9006,4 \text{ J/mol}$$

2 pts

2. a)

$\Delta H^{\circ}_{diss} > 0 \Rightarrow$ refroidissement (endothermique) 1 pt

pour NaCl : $\Delta H^{\circ}_{diss} < 0 \Rightarrow$ échauffement 1 pt

b)

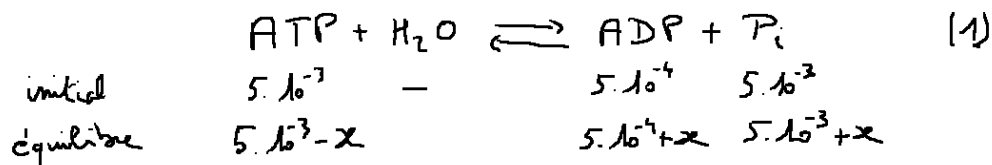
$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ}_{diss} - \Delta G^{\circ}}{T} = \frac{34,7 \cdot 10^3 + 15,1 \cdot 10^3}{298} = 167 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

2 pts

Contrôle n° 2 Équilibres chimiques

CORRIGÉS

1.



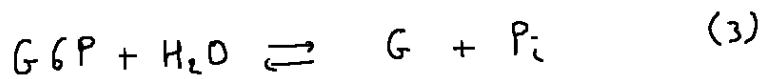
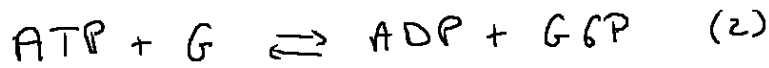
$$\begin{aligned}
 \Delta G_1^{\circ'} &= \Delta H_1^{\circ'} - T \Delta S_1^{\circ'} \Rightarrow \Delta S_1^{\circ'} = \frac{\Delta H_1^{\circ'} - \Delta G_1^{\circ'}}{T} && 2 \text{ pts} \\
 &= \frac{-21 \cdot 10^3 + 31 \cdot 10^3}{310} = 32,26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Equilibre: } \Delta G_1^{\circ'} &= -RT \ln K_1' \Rightarrow K_1' = e^{-\frac{\Delta G_1^{\circ'}}{RT}} \\
 &= e^{-\frac{31 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 310}} = 1,67 \cdot 10^5
 \end{aligned}$$

\Rightarrow réaction totale à 37°C $\Leftrightarrow x \approx 5 \cdot 10^{-3}$ 2 pts

$$K_1' = \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} \Rightarrow [\text{ATP}] = \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{K_1'} = \frac{5,5 \cdot 10^{-3} \times 10^{-2}}{1,67 \cdot 10^5} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ M} \quad 2 \text{ pts}$$

2.



$$(1) = (2) + (3) \Leftrightarrow \Delta G_1' = \Delta G_2' + \Delta G_3'$$

$$\text{et } \Delta G' = -RT \ln k' \Rightarrow \ln k_1' = \ln k_2' + \ln k_3' \Leftrightarrow k_1' = k_2' k_3' \quad 2 \text{ pts}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \ln^{37} k_1' = -\frac{\Delta H_1'}{RT_1} + \text{cte } \text{à } 37^\circ\text{C} \quad \text{et } \ln^{25} k_1' = -\frac{\Delta H_1'}{RT_2} + \text{cte } \text{à } 25^\circ\text{C}$$

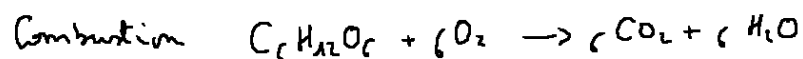
$$\ln \frac{k_1^{37}}{k_1^{25}} = -\frac{\Delta H_1'}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow k_1' = 2,32 \cdot 10^5 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad 2 \text{ pts}$$

$$\text{et } k_3' = \frac{k_1'}{k_2'} = \frac{2,32 \cdot 10^5}{661} = 351 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Contrôle n° 3 Thermodynamique - Équilibres chimiques

CORRIGÉS

a)



$$\Delta G_{\text{comb}}^{\circ} = \Delta H_{\text{comb}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{comb}}^{\circ}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{comb}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} - \Delta G_{\text{comb}}^{\circ}}{T} = \frac{-2813,1 \cdot 10^3 + 2867,5 \cdot 10^3}{298} = -15,06 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

2 pts

b) 1)

$$\Delta G_1^{\circ} < 0 \Rightarrow \text{spontanée dans le sens 1}$$

2 pts

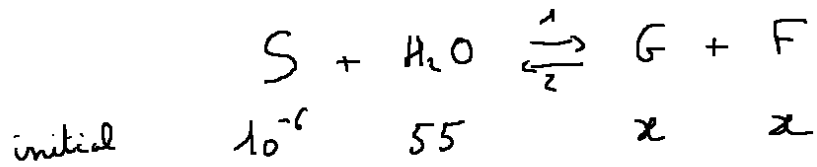
2)

$$\text{Equilibre : } \Delta G_1^{\circ} = 0 \Leftrightarrow \Delta G_1^{\circ} = -RT \ln k_1$$

$$\Rightarrow k_1 = e^{\frac{-\Delta G_1^{\circ}}{RT}} = e^{\frac{27,59 \cdot 10^3}{8,32 \cdot 298}} = 68041 \text{ réaction totale}$$

2 pts

c)



$$\Delta G_L = -\Delta G_A = -\Delta G_i^\circ - RT \ln k_1 < 0$$

$$\Rightarrow k_1 > e^{-\frac{\Delta G_i^\circ}{RT}} \text{ soit } k_1 > 68.041$$

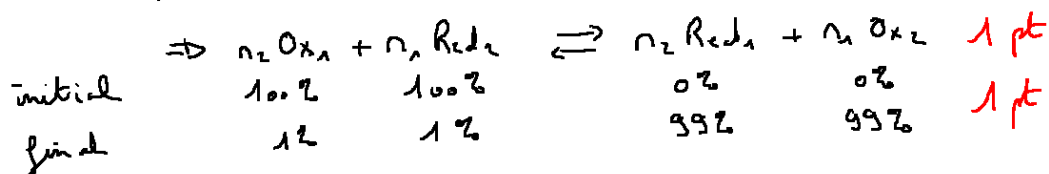
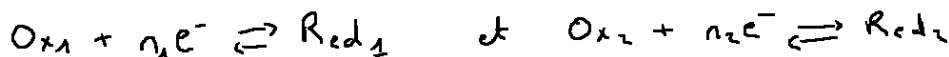
$$\text{et } k_1 = \frac{[G][F]}{[S][H_2O]} = \frac{x^2}{55 \cdot 10^{-6}} \Rightarrow x > 1,93 \text{ M} \quad 2 \text{ pts}$$

d)

L'équilibre n'est pas modifié. L'enzyme permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre. 2 pts

Contrôle n° 4
Oxydo-réduction

CORRIGÉS



$$K = \frac{[Red_1]^{n_2} [Ox_2]^{n_1}}{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}} = \frac{0,99^{n_2+n_1}}{0,01^{n_2+n_1}} = 99^{n_2+n_1} \neq 100^{n_2+n_1} \quad 1 \text{ pt}$$

et $\ln(100^{n_2+n_1}) = 2(n_2+n_1)$

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \left(E_1^\circ + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \right) - \left(E_2^\circ + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \right) \quad 1 \text{ pt}$$

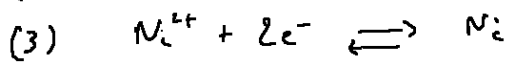
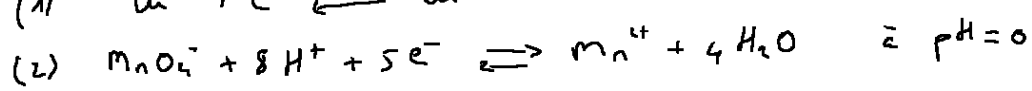
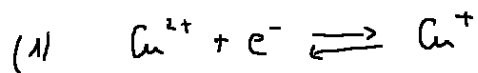
$$= E_1^\circ - E_2^\circ - \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{[Red_1]^{n_2} [Ox_2]^{n_1}}{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}} = \Delta E^\circ - \frac{2,3 RT}{n_1 n_2 F} \times 2(n_2+n_1)$$

$$= \Delta E^\circ - 0,12 \left(\frac{n_1+n_2}{n_1 n_2} \right) \quad \text{et à l'équilibre} \quad \Delta E = 0 \quad 1 \text{ pt}$$

$$\Rightarrow \Delta E^\circ = 0,12 \left(\frac{n_1+n_2}{n_1 n_2} \right) \quad 1 \text{ pt}$$

idem avec ΔE° si la réaction dépend du pH

Application Numérique :



$$(1) \text{ et } (2) \quad [\Delta E^{\circ} = 1,50] \geq \left[0,12 \left(\frac{1+5}{1 \times 5} \right) = 0,144 \right] ? \quad \text{oui} \quad 1 \text{ pt}$$

$$(1) \text{ et } (3) \quad [\Delta E^{\circ} = 0,10] \geq \left[0,12 \left(\frac{1+2}{1 \times 2} \right) = 0,18 \right] ? \quad \text{non} \quad 1 \text{ pt}$$

$$(2) \text{ et } (3) \quad [\Delta E^{\circ} = 1,76] \geq \left[0,12 \left(\frac{5+2}{5 \times 2} \right) = 0,084 \right] ? \quad \text{oui} \quad 1 \text{ pt}$$

si $\Delta E^{\circ} > 0,12 \left(\frac{n_1+n_2}{n_1 n_2} \right)$ la réaction est complète à moins de 1%

Contrôle n° 5 Oxydo-réduction (QCMs)

CORRIGÉS

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

- a) diminue
- b) reste constant 1 pt
- c) augmente

2. Un réducteur est une espèce qui :

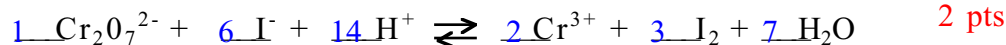
- a) accepte des électrons 1 pt
- b) donne des électrons

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

2 pts

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

4. Equilibrer la réaction suivante :



5. Dans l'équation $2\text{IO}^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, les couples rédox sont :

- a) $\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$
- b) I_2 / I^- 2 pts
- c) $\text{H}_2\text{O} / \text{IO}^-$
- d) IO^- / I_2

6. On considère les 5 dérivés soufrés suivants :

- a. SO_2
- b. SO_4^{2-}
- c. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- d. H_2S
- e. $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

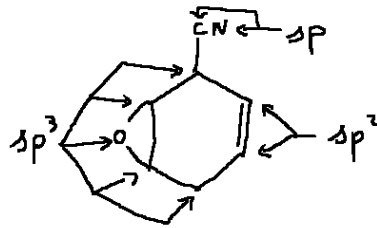
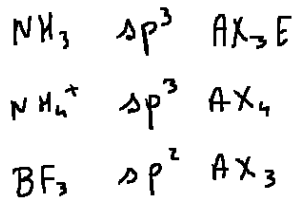
Classer les dans l'ordre des nombres d'oxydation croissants :

2 pts

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

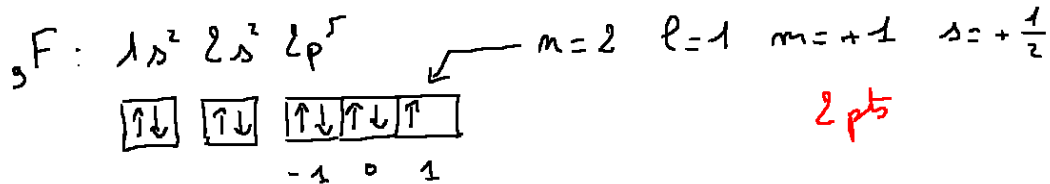
Contrôle n° 6 Hybridation - Isomérisation plane

1.



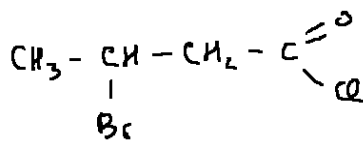
4 pts

2.

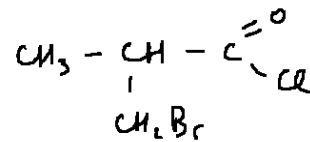


2 pts

3.

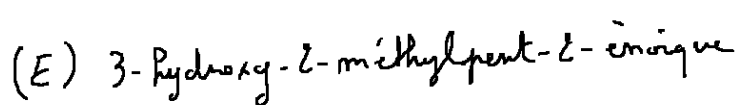


isomère :



2 pts

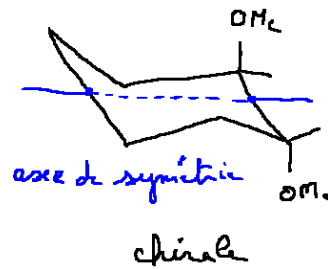
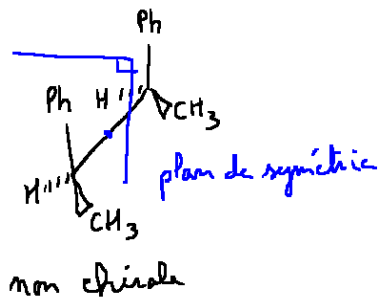
4.



2 pts

Contrôle n° 7 Isomérisation

1.



2 pts

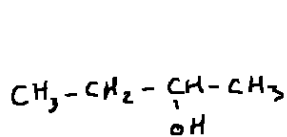
2.

2 conformères : même molécule à un temps différent
on passe de l'un à l'autre par simple rotation de liaisons

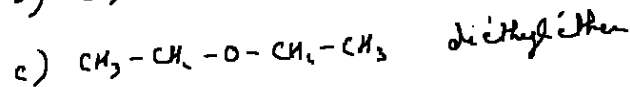
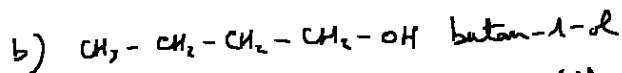
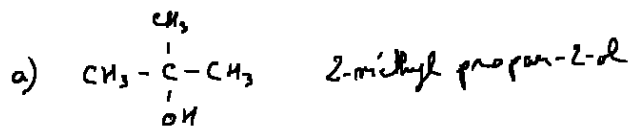
4 pts

2 isomères de configuration : 2 molécules différentes
on passe de l'un à l'autre en cassant des liaisons

3.

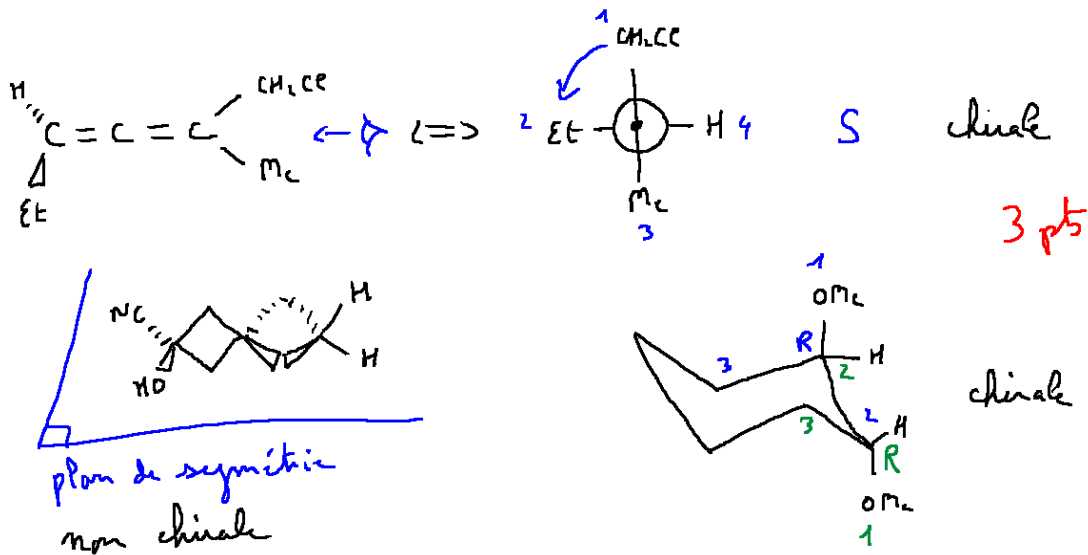


4 pts



Contrôle n° 8 Stéréoisomérisie

1.

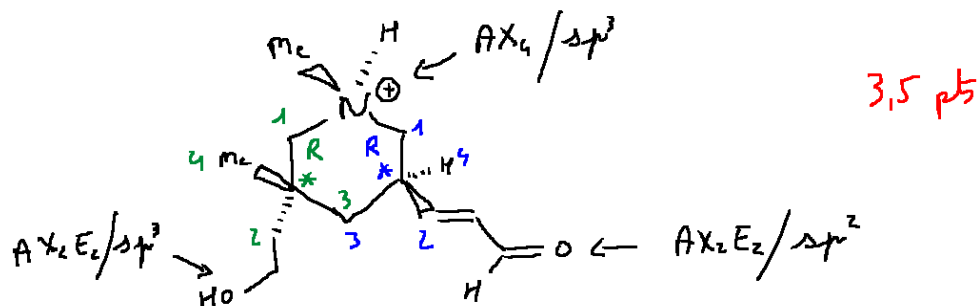


2.

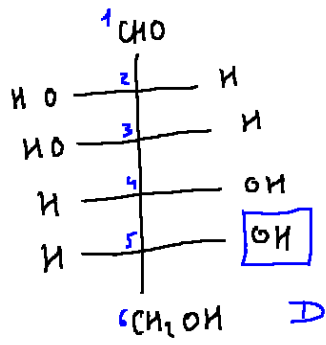
passage d'une conformation à l'autre par simple rotation autour d'une ou plusieurs liaisons \leftarrow 2 pts

passage d'une configuration à l'autre en cassant une ou plusieurs liaisons

3.



4.

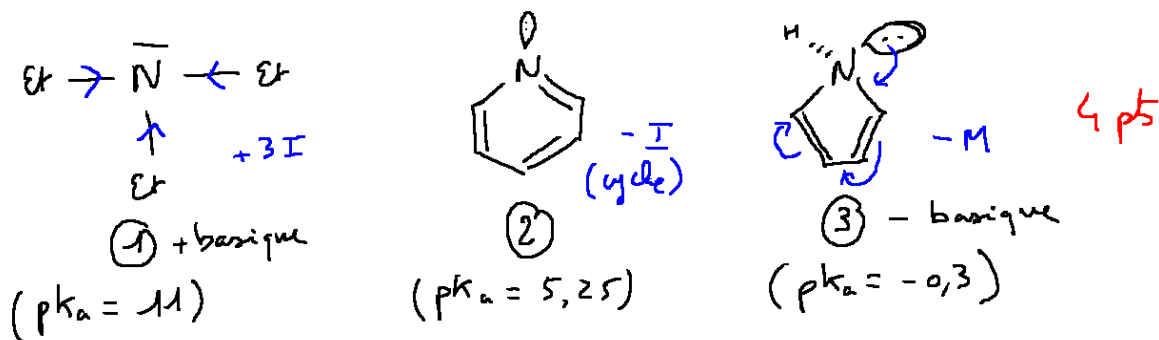


fonction la plus oxydée en haut.

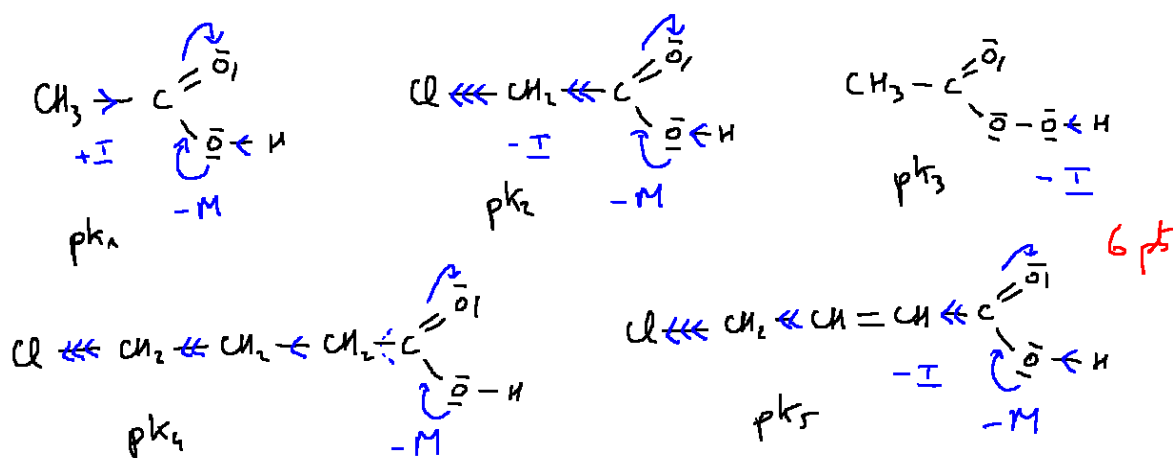
1,5 pts

Contrôle n° 9 Effets électroniques

1.



2.



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

1 pt

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

OA	1s	2s	2p	3s	3p
1)	↑	↑↓	↑ ↑ ↑	↑	
2)	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑		
3)	↑↓	↑↓	↓ ↑ ↑		
4)	↑↓	↑↓	↑↓ ↑		
5)	↑↓	↑↓	↑		↑ ↑

Laquelle correspond à l'état fondamental ?

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

1 pt

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

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

1 pt

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

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

1 pt

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

1 pt

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

- a) 6 liaisons σ 1 pt
- b) 4 liaisons σ et 2 liaisons π
- c) 5 liaisons σ et 1 liaison π

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



- a) plus acide 1 pt
- b) moins acide

Et cela est expliqué par :

- c) l'effet mésomère 1 pt
- d) l'effet inductif

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



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