

DEVOIR DE CONTROLE DE CHIMIE MINERALE

2ème SEMESTRE

Consigne :

- Cette épreuve comporte 2 pages.

Notations :

- États des constituants physicochimiques : (sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\circ = 1\text{bar}$.
- Concentration standard : $C^\circ = 1\text{mol.L}^{-1}$.

Données numériques : À 298 K,

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- Constante de formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$: $\text{p}K_f = 5,1$.
- Potentiel redox standard (à $\text{pH} = 0$) :
$$E_a^\circ (\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2) = 0 \text{ V} \text{ et } E_b^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}.$$
- La constante de Nernst : $(RT/F) \text{Ln}10 = 0,06\text{V}$.

EXERCICE 1

On considère les équilibres de changement d'état liquide-gaz $[\text{A}(\text{liq}) \leftrightarrow \text{A}(\text{g})]$ et solide-gaz $[\text{A}(\text{sd}) \leftrightarrow \text{A}(\text{g})]$ du corps pur (A). La pression, exprimée en bar est reliée à la température absolue T en K par les deux relations :

$$\text{Ln}(p^\circ_{\text{liq}}/p^\circ) = 8,709 - 673,563 (1/T) : (1)$$

$$\text{Ln}(p^\circ_{\text{sd}}/p^\circ) = C - B (1/T) : (2)$$

1) Déterminer pour (A) :

1-a) L'enthalpie molaire standard de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$.

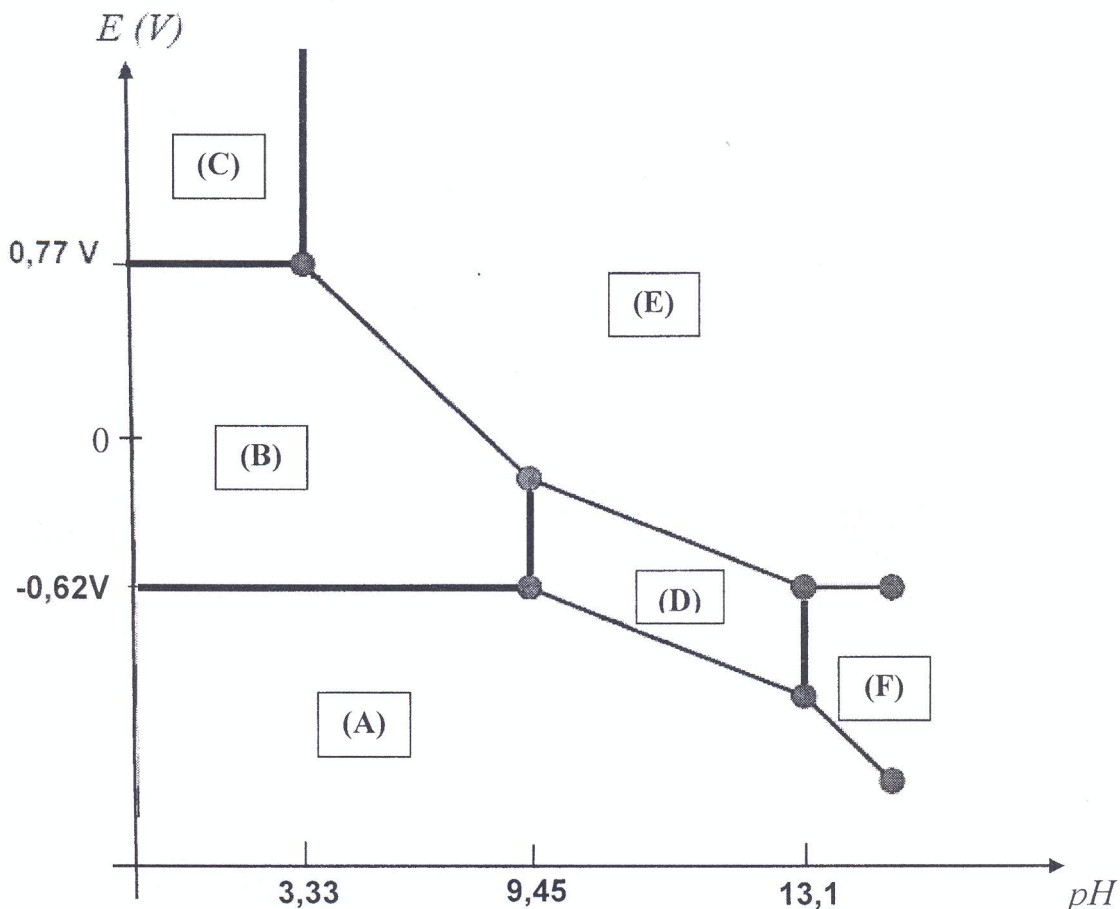
1-b) La température d'ébullition T_{eb}° .

2) Déterminer les valeurs des constantes C et B, sachant que l'enthalpie molaire standard de fusion de (A) : $\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ = 0,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et la température de sublimation standard : $T_{\text{sub}}^\circ = 75,43 \text{ K}$.

3) Déterminer les coordonnées du point triple du corps pur (A).

EXERCICE 2

On donne le diagramme potentiel-pH de l'élément fer (Fe) tracé à 25°C pour une concentration en espèces dissoutes égale à $C_{\text{tra}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.



1-a) Déterminer le nombre d'oxydation du fer dans les espèces suivantes : Fe(s) , $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe(OH)}_2(\text{sd})$, $\text{Fe(OH)}_3(\text{sd})$ et Fe(OH)_3^- .

1-b) Classer dans un tableau les espèces par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH et donner les différentes positions (valeurs de pH) de frontières verticales.

2) Préciser la nature des phases dans les domaines (A), (B), (C), (D), (E) et (F).

3) Déterminer les potentiels standards (E_1° et E_2°) des couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

4-a) Déterminer le produit de solubilité de $\text{Fe(OH)}_2(\text{sd})$ (K_{s1}).

4-b) Déterminer le produit de solubilité de $\text{Fe(OH)}_3(\text{sd})$ (K_{s2}).

5) Indiquer les zones d'immunité, de corrosion et de passivation.

6-a) Écrire les équations et les potentiels (E_a et E_b) du domaine de stabilité de l'eau ($p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$).

6-b) Le Fer est-il stable dans l'eau désaérée (en absence d'oxygène).

7) Exprimer le potentiel standard du couple $\text{Fe(OH)}_3^-/\text{Fe(s)}$ en fonction de E_1° , K_f et K_e puis calculer sa valeur.

FIN DE L'ÉPREUVE

Epreuve : Chimie organique

Durée : 1h

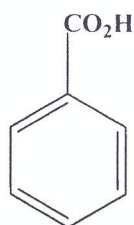
Date : 26-02- 2022

NOM :PRENOM.....

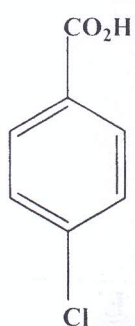
Salle :Groupe.....Place n°.....

Exercice n° 1

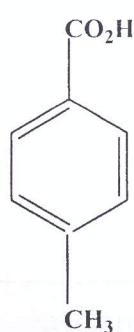
1/ En examinant les effets électroniques mis en jeu, attribuer les valeurs de pKa suivants ($pK_a = 3,41$; $3,98$; $4,19$ et $4,36$) aux composés ci-dessous :



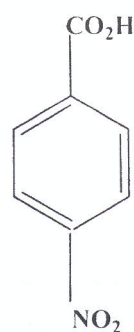
a



b

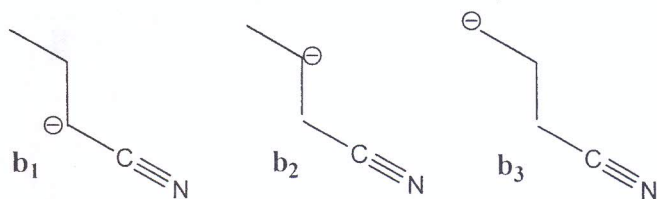
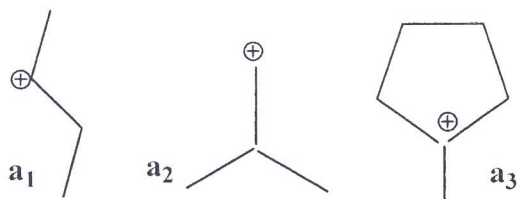


c



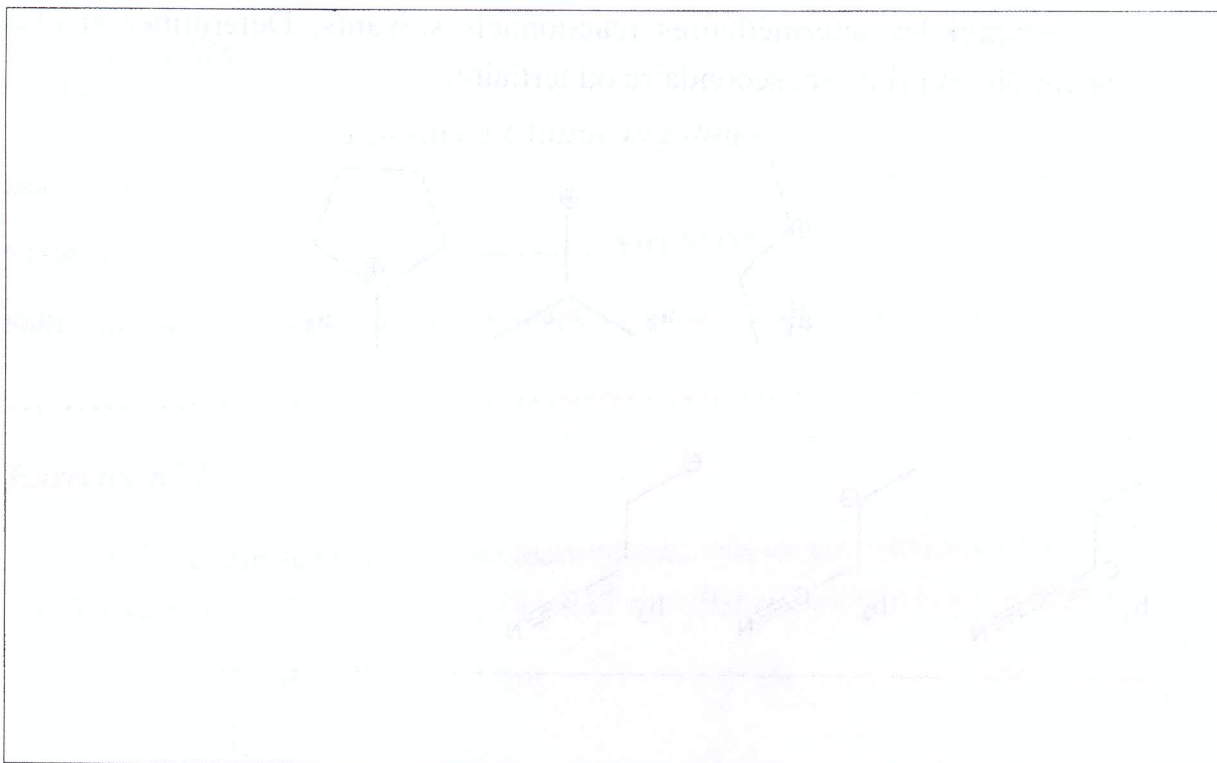
d

2- a- Parmi les intermédiaires réactionnels suivants, Déterminer si chaque carbocation est primaire, secondaire ou tertiaire.



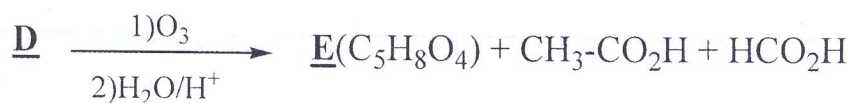
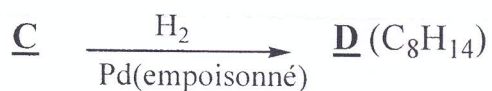
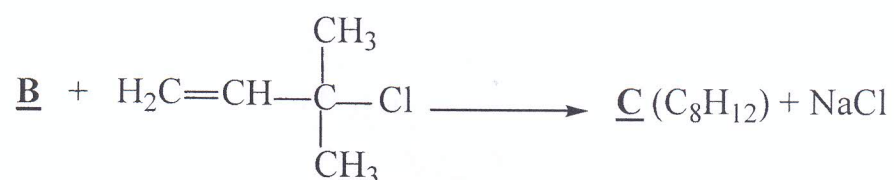
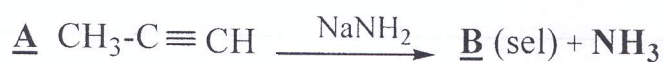
b- Quelle est l'hybridation des carbocations, lequel est le plus stable ?

3/ Classer en ordre décroissant de stabilité les anions b_1 , b_2 et b_3 .





Exercice n°2

On donne ci-dessous la séquence réactionnelle permettant la préparation du composé E (l'acide 2,2-diméthyl propane dioïque) à partir du propyne A.

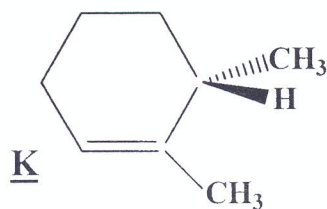


Donner la structure plane de chacun des composés B, C, D et E.

<p><u>B</u></p> 	<p><u>C</u></p> 
<p><u>D</u></p>	<p><u>E</u></p>

Exercice n°3 :

On se propose d'étudier quelques réactions effectuées sur l'alcène K.



1/ Donner le nom du composé K en nomenclature internationale.

--

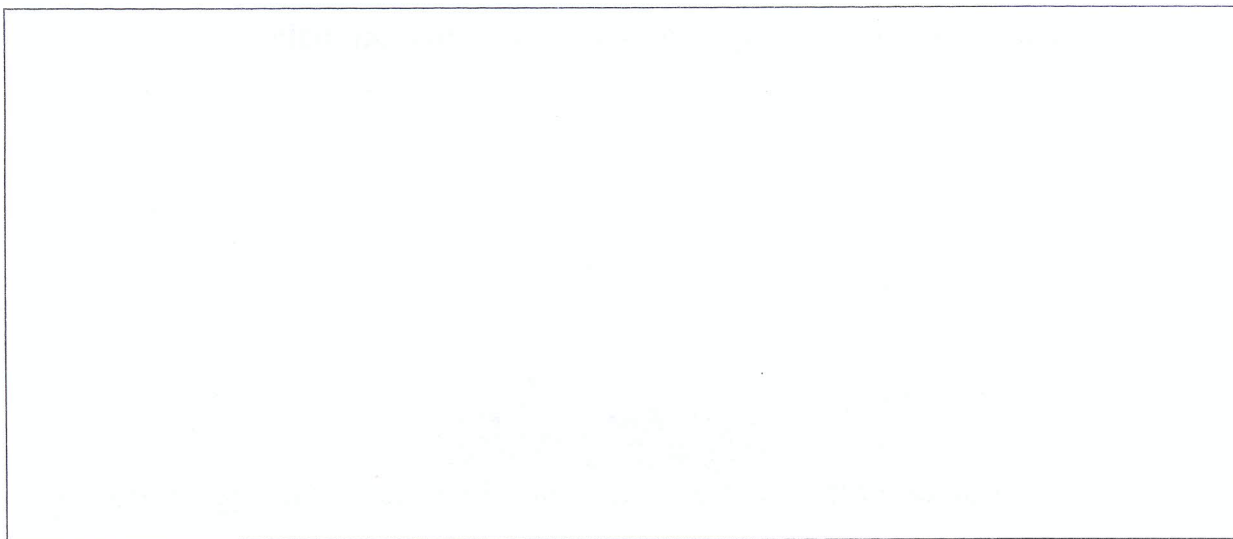
2/ Traité par l'acide bromhydrique en milieu ionique (H-Br), K conduit à la formation de 2 stéréoisomères H₁ et H₂ de formule brute (C₈H₁₅Br).

a- Donner les structures de H₁ et H₂.

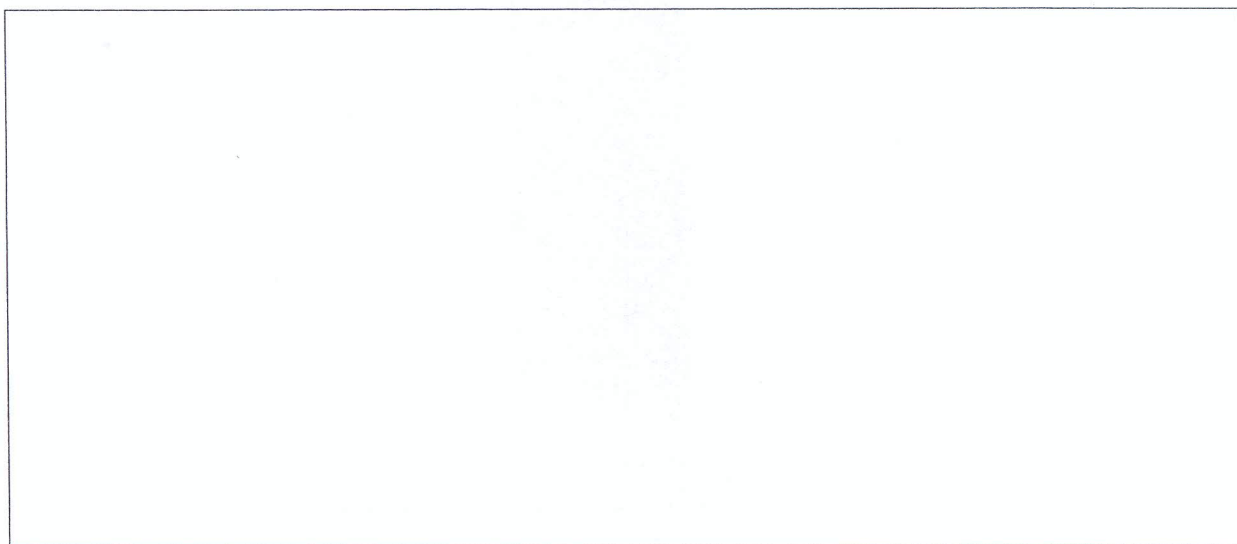
<u>H</u> ₁	<u>H</u> ₂

b- Préciser le mécanisme de leurs obtentions.

--



c-Déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques de $\underline{\underline{H}}_1$ et $\underline{\underline{H}}_2$.



d- Quelle est la relation stéréochimique entre $\underline{\underline{H}}_1$ et $\underline{\underline{H}}_2$.

