

ORAL 1

Qc : Structure cfc

Ex : Mélange binaire liquide idéal en équilibre avec sa vapeur

Pour les mélanges N₂-O₂, on donne sous une pression de 1 atm # 1 bar, les compositions des deux phases en équilibre à la température T. O₂ est le constituant n°2.

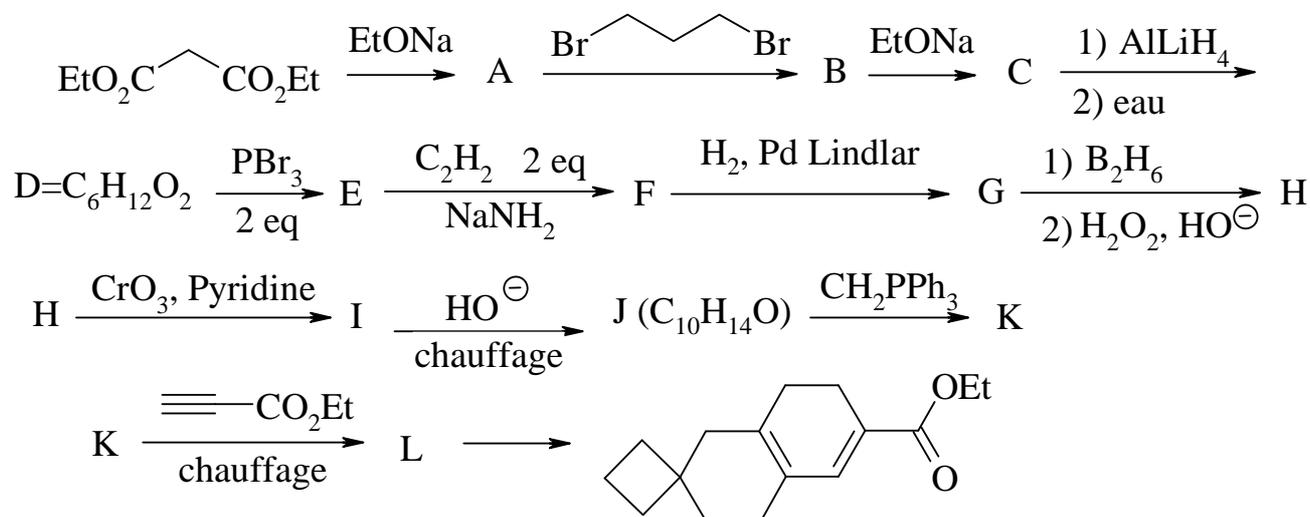
T (K)	77,3	78,0	79,0	80,0	82,0	84,0	86,0	88,0	90,0
x_2^{liq}	0	0,081	0,216	0,334	0,522	0,622	0,778	0,885	1
x_2^{vap}	0	0,022	0,068	0,120	0,236	0,369	0,522	0,696	1

1. Construire le diagramme isobare liquide-vapeur pour le binaire N₂-O₂. Préciser les courbes d'ébullition et de rosée ainsi que la nature des phases présentes dans les différents domaines du plan. Calculer la variance dans chaque cas.
2.
 - a. En déduire la température d'ébullition de l'air liquide ainsi que la composition de la vapeur en équilibre avec le liquide à cette température.
 - b. On considère 1 mole d'air liquide que l'on porte à 80,0 K. Déterminer les quantités de liquide et de vapeur en équilibre à cette température. Nota : air = 80% de diazote et 20% de dioxygène.

ORAL 2

Qc : L'eau solide, liquide et gaz.

Ex : On considère :



La dernière étape est une isomérisation en milieu basique.

Interpréter avec le maximum de précision, la suite réactionnelle.

ORAL 3

Qc : Préparation des alcools à partir des alcènes

Ex : Calculer la température de flamme pour $2 \text{ CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ CO}_2$.

L'état initial est un mélange de $2n$ moles de CO et de n moles de O_2 à $T = 298 \text{ K}$. La transformation est effectuée dans un réacteur adiabatique à pression constante. Commenter.

On donne :

- $\Delta_f G^\circ = -566 \cdot 10^3 + 172,8 T$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $C_p^\circ(\text{CO}) = 29,13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $C_p^\circ(\text{O}_2) = 29,30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $C_p^\circ(\text{CO}_2) = 38,50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

ORAL 4

Qc : Propriétés chimiques des amines

Ex :

1. Écrire les équations des réactions l'oxydation de l'aluminium et du silicium ramenées à 1 mole de dioxygène.
2. Établir les expressions de $\Delta_f G^\circ(T)$ sur l'intervalle 280-1200K.
3. En déduire la valeur de l'enthalpie libre de la réaction entre $\text{SiO}_2(\text{sol})$ et $\text{Al}(\text{sol})$ pour $T = 800\text{K}$.

Montrer qu'il est déconseillé de faire fondre de l'aluminium dans un creuset en silice.

Données à 298 K : $L_f(\text{Al}) = 10,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $T_f(\text{Al}) = 930 \text{ K}$

	Al(sol)	Al ₂ O ₃ (sol)	O ₂ (g)	Si(sol)	SiO ₂ (sol)
$\Delta_f H^\circ(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-	-1673,2	-	-	-877,4
$S^\circ(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	28,3	50,9	204,8	18,7	41,8

ORAL 5

Qc : Les étheroxydes.

Ex : On souhaite réaliser le dosage d'une solution de sulfate de fer FeSO_4 de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

1. Comment mesure-t-on un potentiel standard ?
2. On dispose de solutions contenant les ions Cu^{2+} et Ce^{4+} à la concentration C_0 . Quelle solution va-t-on utiliser pour titrer les ions Fe^{2+} ? Justifier et proposer un protocole (verrerie, électrodes...). Écrire l'équation de la réaction support du titrage. Calculer sa constante. Commenter.
 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Fe}^{3+}) = 1,50 \text{ V}$.
 $RT/F \ln 10 = 0,06 \text{ V}$
3. Donner l'allure du graphe $E = f(x)$ où $x = n_{\text{Ce}^{4+}}/n_0$ et $n_{\text{Ce}^{4+}}$ = quantité d'ions cérium IV versée et n_0 = quantité d'ions fer II initialement présente.

ORAL 6

Qc : Réactions mettant en jeu des H mobiles

Ex :

1. On plonge une lame de magnésium décapée dans une solution d'acide chlorhydrique décimolaire. On observe un faible dégagement gazeux à la surface du métal. Expliquer.
2. On touche la lame de magnésium avec un clou en fer et on observe alors un dégagement gazeux intense sur le clou et la disparition progressive du magnésium. Expliquer.
3. Reprendre 1. et 2. avec un fil d'aluminium à la place de Mg.
4. Si on plonge les fil d'aluminium dans de la soude molaire, on observe un dégagement gazeux intense et la disparition rapide de l'aluminium. Expliquer.

Données :

$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{pK}_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 33$
- 2,37 V	- 0,44 V	- 1,66 V	$\log \beta_4(\text{Al}(\text{OH})_4^-) = 35$

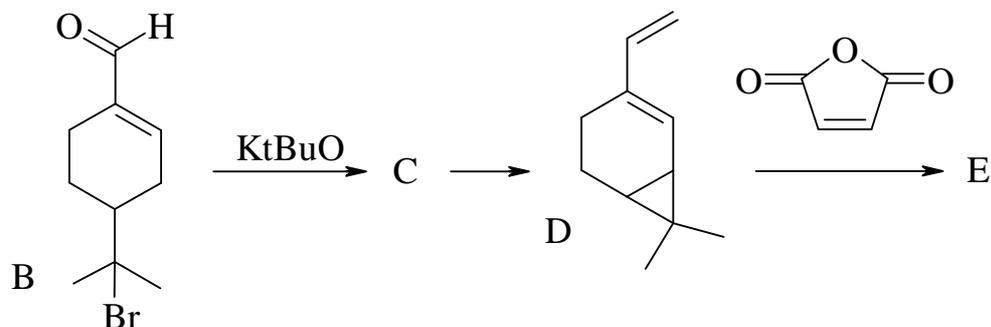
ORAL 7

Qc : Potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange

Ex : Le composé **B** subit l'action du *tert*-butanolate de potassium pour donner le produit **C** qui est transformé ensuite en **D**. On fait ensuite réagir **D** avec de l'anhydride maléïque, ce qui donne le produit final **E**.

1. Un atome d'hydrogène est particulièrement acide dans le produit **B**. Lequel ? Donner la structure du produit **C**.
Détailier le mécanisme de la réaction de passage de **B** à **C**.

2. Quel type de réactifs faut-il employer pour effectuer la réaction de transformation de **C** à **D** ? Donner un exemple de ce type de réactifs.
Quel est le nom de cette réaction ?
3. Comment nomme-t-on cette réaction ? Dessiner le produit **E** en structure développée plane. Combien de formules tridimensionnelles de ce produit existe-t-il ? Justifier.
Quels sont les stéréoisomères de **E** qui se forment effectivement au cours de la réaction ? Expliquer.



ORAL 8

Qc : Réaction d'estérification

Ex : 1. Structure de NaCl

Les ions chlorure forment une structure cfc et les ions sodium occupent tous les sites octaédriques.

a. Donner la coordinence du réseau.

b. Calculer le paramètre de maille sachant que $\rho = 2163 \text{ kg.m}^{-3}$.

2. Réseau AB

a. Quelles sont les conditions sur R_+ et R_- pour avoir un réseau NaCl stable ? pour avoir

b. L'un des deux cristaux RbI et CsCl ne remplit pas ces conditions. Faire un schéma de sa maille.

c. LiI cristallise dans un réseau de type NaCl. N'aurait-on pas pu prévoir a priori un réseau différent ? Si oui, lequel ?

Données :	Masses molaires (g.mol^{-1}) :	Na = 23,0	Cl = 35,5
	Rayons ioniques (pm) :	Rb ⁺ = 147	Cs ⁺ = 167
		Li ⁺ = 68	I ⁻ = 220 Cl ⁻ = 181

ORAL 9

Qc : Mésonérie

Ex : On dissout dans l'éther, $\text{Et}_2\text{O} = \text{E}$, un composé organique A de formule $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O})_n$, $n \in \mathbb{N}$.

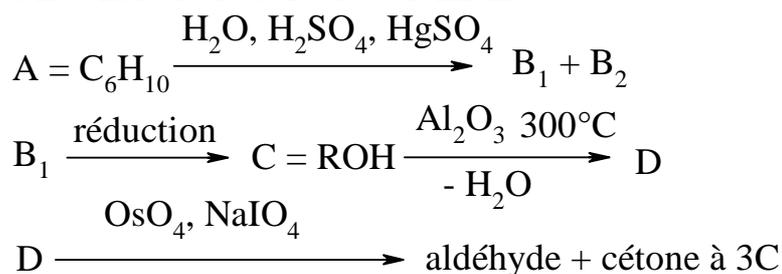
La solution obtenue est idéale, les deux constituants A et E suivent la loi de Raoult, $P_i = x_i^{liq} P_i^*$.

1. Exprimer P_{tot} en fonction de x_A^{liq} , P_A^* et P_E^* .
2. À la température considérée, on a $P_A^* \ll P_E^*$. Exprimer en fonction de x_A^{liq} , la variation relative de P_{tot} lorsqu'on dissout une faible quantité de A dans E.
3. À 20°C , on dissout 10 g de A dans 100 g de E. On donne $P_E^* = 440 \text{ mmHg}$ et on mesure $P_{\text{tot}} = 420 \text{ mmHg}$. En déduire M_A et n . Commenter.

ORAL 10

Qc : Théorie CLOA.

Ex : On considère la suite réactionnelle :



1. Quelles groupes fonctionnels sont contenus dans A, B_1 et B_2 sachant que A présente une bande d'absorption IR vers 2200 cm^{-1} et que B_1 et B_2 présentent chacun une bande d'absorption IR vers 1720 cm^{-1} mais ne sont pas oxydables.
2. Trouver les formules de tous les composés.
3. Proposer une synthèse de A à partir de l'alcène possédant la même chaîne carbonée.
4. A', isomère de A, réagit avec l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide. Donner la formule de A'. Comment synthétiser avec A' un hydrocarbure symétrique à 10 C ?

ORAL 11

Qc : Hydratation des alcènes

Ex : On étudie la cinétique de : $\text{CH}_3\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ à 560 K .

Tous les constituants sont gazeux et l'on part d'un mélange équimolaire de $\text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$. Soit P_0 la pression initiale. On mesure le temps τ au bout duquel le tiers de HI initialement présent a disparu et cela pour différentes valeurs de P_0 .

P_0 (atm)	0,240	0,510	1,00	2,04
τ (s)	803	402	196	100

1. Montrer sans calcul que l'ordre global n'est pas 1.
2. Déterminer l'ordre global de la réaction et la valeur de k .

ORAL 12

Qc : Indicateurs de fin de réaction

- Ex :**
1. On se propose de dédoubler le but-3-én-2-ol racémique A. Pour cela on fait réagir en excès l'acide 2-phénylpropanoïque de configuration R. On obtient deux esters que l'on peut séparer B et C.
Préciser pourquoi.
Par quelle réaction peut-on récupérer A ?
 2. Le chauffage de l'acide 2-hydroxypropanoïque fournit des composés de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Quelle est leur formule ?
 3. Indiquer comment par synthèse magnésienne, on peut passer de l'acide 4-hydroxypentanoïque au 2-méthylhexan-2,5-diol sachant que l'acide initial est d'abord transformé par chauffage en un composé dont la masse molaire est $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

ORAL 13

Qc : Catalyse

Ex :

1. On désire réaliser des titrages par suivi pH-métrique. Indiquer la procédure.
2. On réalise le titrage d'une solution d'acide sulfureux H_2SO_3 ($V_0 = 10,0 \text{ mL}$, C_0 concentration inconnue) par une solution de NaOH de concentration $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient une courbe qui présente deux sauts de pH à 4,0 et 8,0 mL. Interpréter et calculer C_0 . Commenter la précision.
3. On dispose maintenant d'un mélange d'acide sulfurique, H_2SO_4 de concentration C_1 et d'acide sulfureux, H_2SO_3 de concentration C_2 . Le titrage de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de ce mélange par la soude conduit au tracé d'une courbe avec deux sauts de pH à 27,0 et 33,0 mL. Interpréter et déterminer C_1 et C_2 .

Données :	H_2SO_4	H_2SO_3
pK _A	0 et 2,0	1,8 et 7,2

ORAL 14

Qc : Les solvants et le solvant eau

Ex : On considère en phase gaz : $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$.
On chauffe à 182 °C, 208,5 g de PCl_5 , dans un récipient de 2,24 L. La densité du mélange gazeux par rapport à l'air vaut 4,82. Calculer la composition du système et en déduire la valeur de K° . Que deviendrait la densité si à $T = 182^\circ\text{C}$, on opérait dans un volume double du précédent.
 $P = 31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\text{Cl} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

ORAL 15

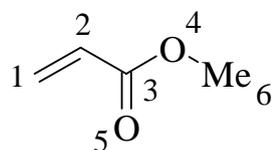
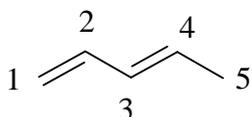
Qc : Influence de T sur un équilibre.

Ex : 1. Donner les formules mésomères du 2-méthylbuta-1,3-diène.
2. On ajoute HBr. On obtient A ($\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$) dont le spectre de RMN ^1H comporte :
* 1 singulet pour 6H * 1 triplet pour 1H * 1 doublet pour 2H
Déterminer A.
3. Le 3-oxobutanoate d'éthyle réagit sur A pour donner B en milieu basique.
En IR, B présente 2 bandes vers 1700 cm^{-1} .
En RMN, B présente : * 1 singulet pour 6H * 1 singulet pour 3H
* 1 triplet pour 3H * 1 quadruplet pour 2H
Interpréter. Quel est le rôle du milieu basique ?
4. B est chauffé en présence de OH^- . On obtient la 6-méthylhept-5-én-2-one.
Interpréter.

ORAL 16

Qc : Recristallisation

Ex : 1. a. Synthétiser le penta-1,3-diène à partir de méthanol, propanone et éthanal.
b. Synthétiser l'acrylate de méthyle à partir des mêmes réactifs.
2. On donne les coefficients des OA $2p_z$ et les énergies des Orbitales frontalières π de ces deux produits ci-dessous.



= acrylate de méthyle

coefficients des OM	penta-1,3-diène					énergie
	C1	C2	C3	C4	C5	
OM N°3	-0,6014	-0,3058	0,4458	0,5326	-0,2500	$\alpha + 0,509\beta$
OM N°4	0,5845	-0,4012	-0,3091	0,6134	-0,1598	$\alpha - 0,686\beta$

coefficients des OM	propénoate de méthyle						énergies
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	
OM N°4	-0,5774	-0,5774	-0,0000	-0,0000	0,5774	0,0000	$\alpha + 1,000\beta$
OM N°5	-0,6670	0,2907	0,5403	-0,1874	-0,3763	0,0431	$\alpha - 0,436\beta$

- On réalise une cycloaddition. Donner le mécanisme, le produit majoritaire.
- Pouvait-on prévoir ces résultats à l'aide d'un contrôle de charge ? ou à l'aide d'un contrôle stérique ?
- Quels sont les produits obtenus si le diène est seul au départ ?

ORAL 17

Qc : Tableau périodique

Ex : Soient les réactions $A \rightleftharpoons B$ de constantes cinétiques respectivement égales à k_1 et k_{-1} et $A \rightleftharpoons C$ de constantes cinétiques respectivement égales à k_2 et k_{-2} . Toutes les étapes sont d'ordre 1.

- Trouver $d[A]/dt$, $d[B]/dt$ et $d[C]/dt$.
- Simplifier les équations pour un temps t proche de 0 sachant que $[A]_0 = a$ et $[B]_0 = [C]_0 = 0$.
Trouver les lois $[A]$, $[B]$ et $[C]$ fonction de t .
AN : $k_1 = 1$; $k_{-1} = 0,01$; $k_2 = 0,1$ et $k_{-2} = 0,0005$ en min^{-1} .
Trouver les valeurs de $[A]$, $[B]$ et $[C]$ pour $t = 4$ min. Les approximations sont-elles justifiées ?
Calculer le rapport $[B] / [C]$.
- On étudie les réactions à un temps t infini. On note $[A]_{\text{eq}}$, $[B]_{\text{eq}}$ et $[C]_{\text{eq}}$ les concentrations à l'équilibre. Calculer le rapport $[B]_{\text{eq}} / [C]_{\text{eq}}$. Discuter.

ORAL 18

Qc : Amphiphilie

Ex : Étudier $pI = f(V)$ pour le dosage suivant :

Burette : I^- $C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ volume V

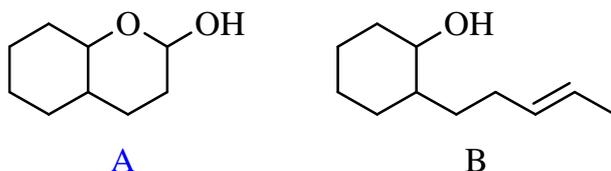
Bécher : $V_0 = 20 \text{ mL}$ Ag^+ $C_1 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$
 Hg^{2+} $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

On donne : $K_s(\text{AgI}) = 10^{-16}$ $K'_s(\text{HgI}_2) = 10^{-25}$ $\beta_4(\text{HgI}_4^{2-}) = 10^{30}$

ORAL 19

Qc : Complexe des métaux de transition

Ex : Proposer une voie de synthèse permettant d'obtenir B à partir de A et de tout autre réactif nécessaire.



ORAL 20

Qc : Création de liaisons C–C

Ex : On étudie l'équilibre (1) : $\text{UH}_3 (\text{s}) = \text{U} (\text{s}) + 3/2 \text{H}_2 (\text{g})$

La pression de dihydrogène (notée $P(\text{H}_2)$) en équilibre avec $\text{U} (\text{s})$ et $\text{UH}_3(\text{S})$ est donnée par la relation suivante, valable entre 450 et 715 K, où P° est la pression standard et T la température en K :

$$\ln(P(\text{H}_2)/P^\circ) = 57,81 - 14640 / T - 5,65 \ln T$$

- Calculer la constante de l'équilibre (1) à 700 K. Exprimer, en fonction de la température, l'enthalpie standard de la réaction de dissociation de $\text{UH}_3 (\text{s})$.
- Dans une enceinte vide de volume $V = 10 \text{ L}$, on introduit $n' = 0,010 \text{ mol}$ de $\text{H}_2 (\text{g})$ et $n = 1,0 \text{ mol}$ de $\text{UH}_3 (\text{s})$, la température est maintenue à 700 K.
 - Calculer la pression de H_2 et les quantités des deux solides à l'équilibre.
 - Que se passe-t-il si, le système étant à l'équilibre, on ajoute, sans variation de volume ni de température, une quantité $n'' = 0,001 \text{ mol}$ de :
 - $\text{UH}_3 (\text{s})$;
 - $\text{H}_2 (\text{g})$?
- Dans une enceinte vide, de volume $V = 10 \text{ L}$, on introduit $n = 1,0 \text{ mol}$ de $\text{U} (\text{s})$, puis, progressivement du dihydrogène, la température est maintenue à 700 K. Tracer l'allure de la courbe donnant la pression dans l'enceinte en fonction de la quantité totale de H_2 introduite. Calculer les coordonnées des points particuliers.

Données : Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

ORAL 21

Qc : Conductimétrie

Ex : On donne les produits de solubilité : $K_{S1}(\text{AgCl}) = 10^{-9,8}$; $K_{S2}(\text{AgI}) = 10^{-16}$ et la constante de formation : $\beta_2(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 10^{7,2}$.

1. Quelle est la solubilité de AgCl dans une solution décimolaire d'ammoniac ? (On néglige la formation de NH_4^+).

2. On dispose de 1 L de solution contenant 10^{-3} mole de $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ et 10^{-1} mole de NH_3 .

On la fractionne en deux fois 1/2 L.

Que se passe-t-il si on ajoute :

a. 1 mL de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la première fraction

b. 1 mL de KI $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la seconde ?

3. On peut doser un mélange d'halogénures solubles: NaCl et NaI par du nitrate d'argent.

a. Qu'observe-t-on quand on ajoute le nitrate d'argent au mélange d'halogénures ?

b. On peut suivre le dosage par potentiométrie ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$). Proposer un dispositif expérimental utilisable et préciser la nature des électrodes.

ORAL 22

Qc : Hydrodistillation

Ex : On donne :

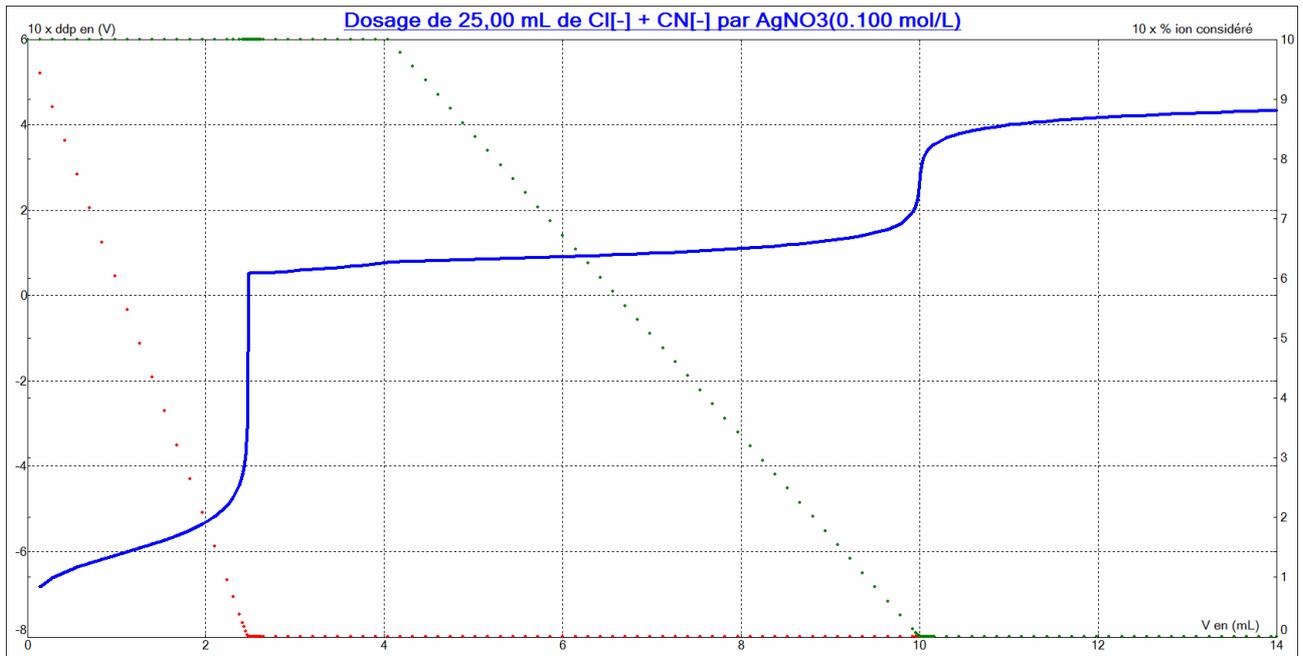
les produits de solubilité : $K_{S1}(\text{AgCl}) = 10^{-9,75}$; $K_{S2}(\text{AgCN}) = 10^{-15,8}$

la constante de formation : $\beta_2(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 10^{21,1}$

le potentiel standard : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ à 298 K.

On réalise un suivi potentiométrique lors du titrage de 25,00 mL d'une solution aqueuse contenant KCl et KCN par une solution de nitrate d'argent à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

On obtient la courbe suivante :



1. Dresser la liste du matériel nécessaire pour tracer la courbe.
2. On lit : $V_{eq1} = 2,47$ mL, $V_{eq2} = ?$ et $V_{eq3} = 10,00$ mL.
Interpréter la courbe en donnant des réactions de titrage sur les intervalles $[0 ; V_{eq1}]$, $[V_{eq1} ; V_{eq2}]$, $[V_{eq2} ; V_{eq3}]$, $[V_{eq3} ; 14$ mL]. Donner la valeur théorique attendue pour V_{eq2} .
3. Calculer les concentrations en ions chlorure et cyanure.