

## L1S2 : CHIM 121 : CONTROLE CONTINU - CORRIGE

### PARTIE A : BASES DE LA CHIMIE INORGANIQUE

#### Question n° 1 (1,5 points)

La formule du chlorure de tétraamminedichlorochrome(III) est la suivante :

Réponse A :  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

\*\*\*\*\*Réponse B :  $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$

Réponse C :  $\text{Cl}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$

Réponse D :  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Réponse E :  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$

#### Question n° 2(1,5 points)

Le nom du complexe  $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  est le suivant :

Réponse A : dinitrate de diamminetriaquahydroxochrome(III)

\*\*\*\*\*Réponse B : nitrate de diamminetriaquahydroxochrome(III)

Réponse C : nitrate d'hydroxodiamminetriaquachrome(III)

Réponse D : nitrate de diamminetriaquahydroxochrome(III)

Réponse E : nitrate de diamminetriaquahydroxochromate(III)

#### Question n° 3 (3 points)

L'ion  $\text{Sn}^{2+}$  peut former trois complexes avec l'ion fluorure  $\text{F}^-$  :  $[\text{SnF}]^+$ ,  $\text{SnF}_2$  et  $[\text{SnF}_3]^-$ .

Les  $\text{pK}_D$  successifs du complexe  $[\text{SnF}_3]^-$  sont les suivants :

$\text{pK}_{D3}$	0,49
$\text{pK}_{D2}$	2,5
$\text{pK}_{D1}$	6,26

L'une des propositions suivantes est fausse. Laquelle ?

Proposition A : L'ion  $\text{Sn}^{2+}$  prédomine en solution lorsque la concentration en ions  $\text{F}^-$  est inférieure à  $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Proposition B : Le complexe  $\text{SnF}_2$  prédomine en solution lorsque la concentration en ions  $\text{F}^-$  est comprise entre  $3,2 \cdot 10^{-3}$  et  $3,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Proposition C : Le complexe  $[\text{SnF}]^+$  ne se dismute pas.

Proposition D : La constante de formation globale du complexe  $[\text{SnF}_3]^-$  est  $\beta_3 = 10^{9,25}$ .

**\*\*\*\*Proposition E : La constante de formation globale du complexe  $\text{SnF}_2$  est  $\beta_2 = 10^{2,99}$ .**

#### **Question n° 4 (2 points)**

A un litre de solution de  $\text{CaCl}_2$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute sans variation de volume  $0,1$  mole d'EDTA tétrasodique noté  $\text{Na}_4\text{Y}$ .

Il se forme le complexe  $[\text{CaY}]^{2-}$  dont la constante de dissociation est  $K_{D1} = 10^{-10,7}$ .

La concentration molaire en ions  $\text{Ca}^{2+}$  non complexés est :

Réponse A :  $3,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse B :  $6,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

**\*\*\*\*Réponse C :  $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$**

Réponse D :  $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse E :  $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

#### **Question n° 5 (2 points)**

A la solution obtenue à la question 4, on ajoute sans variation de volume  $0,1$  mole de  $\text{CaCl}_2$ .

L'une des propositions suivantes est fautive. Laquelle ?

Proposition A : L'équilibre  $[\text{CaY}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-}$  se déplace vers la gauche.

Proposition B : A l'équilibre,  $[\text{Y}^{4-}] = 2 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$

**\*\*\*\*Proposition C : A l'équilibre,  $[\text{Ca}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$**

Proposition D : A l'équilibre,  $[\text{CaY}^{2-}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Proposition E : L'équation de conservation de la matière pour l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  s'écrit :  
 $[\text{CaY}^{2-}] + [\text{Ca}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

## PARTIE B : BASES DE LA CHIMIE ORGANIQUE

### DONNEES

Energies de dissociation des liaisons en kJ.mol<sup>-1</sup>.

C-C	C=C	C-O	C=O	C-H	O=O	H-H
347	615	350	737	414	495	435

Longueurs approximatives des liaisons (évaluées par la formule empirique) :

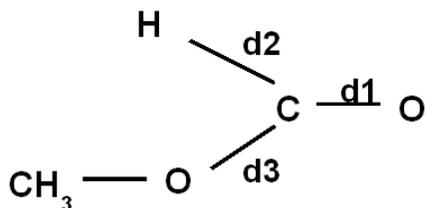
C-H	C-O	C=O	C-C	C=C
1,05 ± 0,03	1,46 ± 0,04	1,25 ± 0,04	1,54 ± 0,05	1,33 ± 0,04

Energie de sublimation du carbone graphite :  $\Delta_{\text{sub}}H^0 = 718 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Masses molaires :

C	H	N	O	S
12	1	14	16	32

Structure de la molécule de méthanoate de méthyle HCOOCH<sub>3</sub> :



Valeurs expérimentales des longueurs des liaisons : 1,08 Å - 1,21 Å - 1,39 Å

**Question n° 6 (2 points)**

Une molécule organique a une masse molaire de  $99 \text{ g.mol}^{-1}$  et contient en pourcentage massique : 72,73 % de carbone et 11,11 % d'hydrogène.

Sa formule brute peut être :

Proposition A :  $\text{C}_3\text{H}_{15}\text{O}_3$

Proposition B :  $\text{C}_5\text{H}_7\text{S}$

Proposition C :  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$

**\*\*\*\* Proposition D :  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$**

Proposition E :  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$

$\text{C}_x\text{H}_y\text{R}$

$$\%C = 1200 * x / 99 = 72,73$$

$$x = 99 * 72,73 / 1200 = 6$$

$$\%H = 100 * y / 99 = 11,11$$

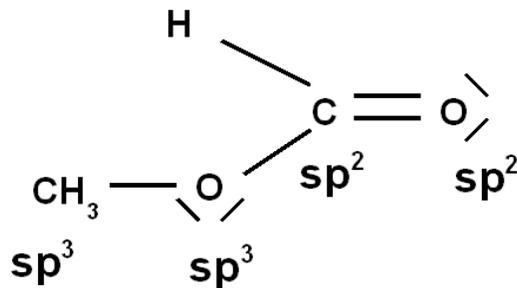
$$y = 99 * 11,11 / 100 = 11$$

$$99 - 11 - 6 * 12 = 16 = \text{O}$$

**$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$**

Le méthanoate de méthyle a pour formule semi développée  $\text{HCOOCH}_3$ , sa structure est indiquée dans les données.

**Question n° 7 (2 points)**



Les états d'hybridation des deux atomes de carbone dans cette molécule  $\text{HCOOCH}_3$  sont :

Proposition A : 2 carbones  $\text{sp}^3$

Proposition B : 2 carbones  $\text{sp}^2$ .

Proposition C : 1 carbone  $\text{sp}^2$  et 1 carbone  $\text{sp}$

**\*\*\*\* Proposition D : 1 carbone  $\text{sp}^2$  et 1 carbone  $\text{sp}^3$**

Proposition E : 1 carbone  $\text{sp}^3$  et 1 carbone  $\text{sp}$

**Question n°8 (2 points)**

Les longueurs de liaisons sont :

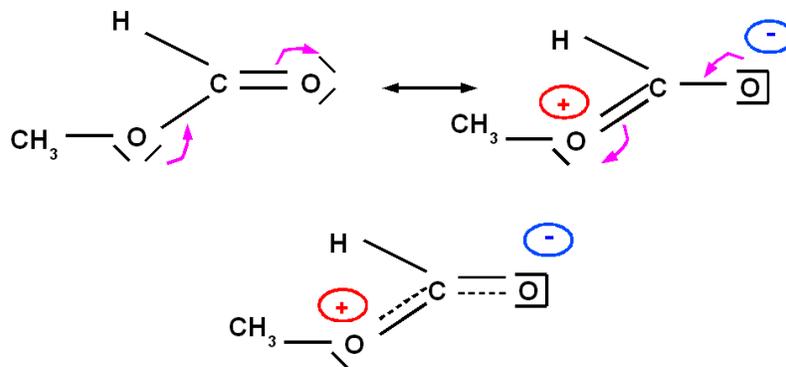
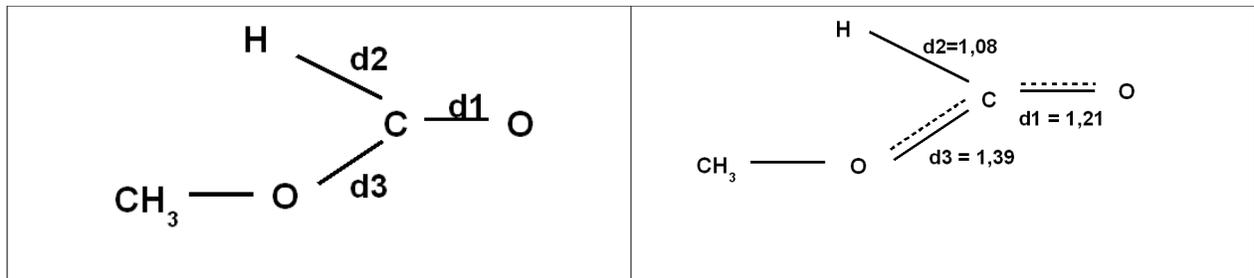
**\*\*\*\*Proposition A :  $d_1 = 1,21 \text{ \AA}$  ;  $d_2 = 1,08 \text{ \AA}$  ;  $d_3 = 1,39 \text{ \AA}$**

Proposition B :  $d_1 = 1,08 \text{ \AA}$  ;  $d_2 = 1,39 \text{ \AA}$  ;  $d_3 = 1,21 \text{ \AA}$

Proposition C :  $d_1 = 1,21 \text{ \AA}$  ;  $d_2 = 1,39 \text{ \AA}$  ;  $d_3 = 1,08 \text{ \AA}$

Proposition D :  $d_1 = 1,39 \text{ \AA}$  ;  $d_2 = 1,08 \text{ \AA}$  ;  $d_3 = 1,21 \text{ \AA}$

Proposition E :  $d_1 = 1,08 \text{ \AA}$  ;  $d_2 = 1,21 \text{ \AA}$  ;  $d_3 = 1,39 \text{ \AA}$



Mésométrie et hybride de résonance de  $\text{HCOOCH}_3$

La longueur de la liaison  $d_2 = \text{CH}$  est correctement évaluée par la formule empirique :  
 $1,02 < \text{CH} < 1,08$ .

Les longueurs des liaisons CO prévues par la formule empirique sont :

$1,42 < d < 1,50$  pour une CO simple.

$1,21 < d < 1,29$  pour une CO double.

Par mésométrie les liaisons CO  $d_1$  et  $d_3$  sont intermédiaires entre simple et double liaison.

La liaison  $d_1$  qui est double dans la forme mésomère de plus haut poids statistique doit être plus courte que la liaison  $d_3$  qui est simple dans la forme mésomère de plus haut poids statistique

Seule la proposition A répond à ces critères.

**Question n°9 (4 points)**

L'enthalpie standard de formation expérimentale à 298 K et à l'état gazeux du méthanoate de méthyle  $\text{HCOOCH}_3(\text{g})$  est de  $\Delta_f H_{298}^0 = -360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Evaluer son énergie de résonance.

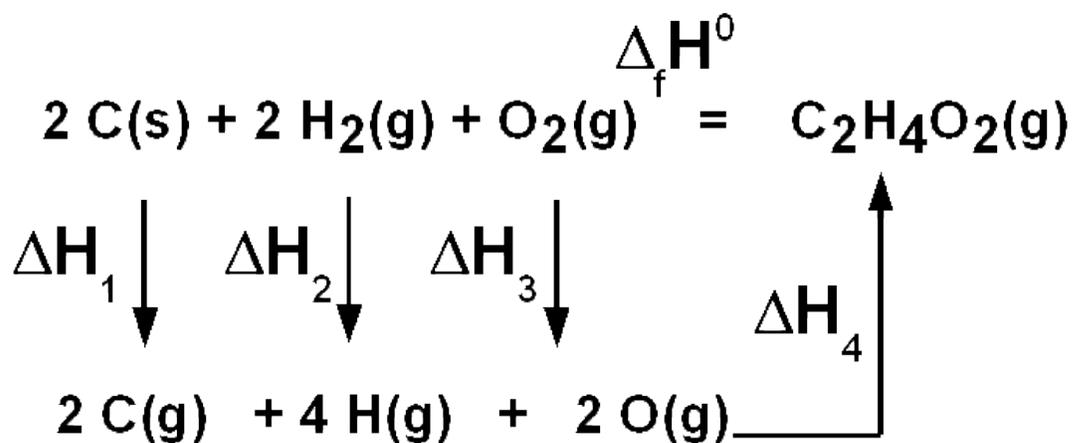
Proposition A :  $E_R = 148 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Proposition B :  $E_R = 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

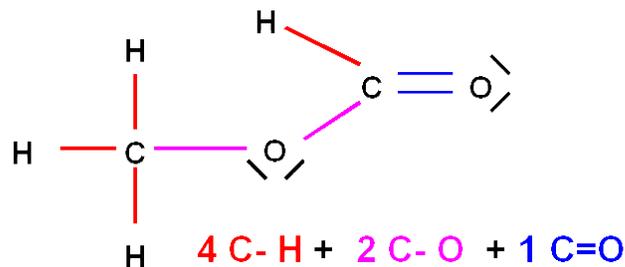
Proposition C :  $E_R = 28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**\*\*\*\*Proposition D :  $E_R = 68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .**

Proposition E :  $E_R = 368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



Cycle thermodynamique de formation  $\text{HCOOCH}_3$



$$\Delta_f H^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$\Delta H_1 = 2 * 718 = 1436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = 2 * 435 = 870 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = 495 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = - ( 4 E_{\text{C-H}} + 2 E_{\text{C-O}} + 1 E_{\text{C=O}} )$$

$$\Delta H_4 = - (4 * 414 + 2 * 350 + 737) = -3093 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^0 = 1436 + 870 + 495 - 3093$$

$$\Delta_f H^0 = -292 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de formation du composé réel à liaisons délocalisée est de :

$$\Delta_f H^0 \text{ réel} = -360 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de formation du composé hypothétique à liaisons localisées est de

$$: \Delta_f H^0 \text{ hypothétique} = -292 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Le composé réel est donc plus stable que le composé hypothétique.

L'écart entre ces deux valeurs est son énergie de résonance :

$$E_R = 360 - 292 = 68 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

## RESUME GRILLE MAITRE

QUESTION	REPONSE	BAREME
1	B	1,5
2	B	1,5
3	E	3
4	C	2
5	C	2
6	D	2
7	D	2
8	A	2
9	D	4