

CORRIGE

Ces éléments de correction n'ont qu'une valeur indicative. Ils ne peuvent en aucun cas engager la responsabilité des autorités académiques, chaque jury est souverain.

Corrections

Correction chimie minérale et générale

Exercice 1: Etude de l'élément Fer. (14 points)

1. Configuration électronique :
 - 1.1. Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
 - 1.2. Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$
 - 1.3. Fe^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ (3x 0,5 = 1,5 points)

2. C'est Fe^{3+} car cet ion possède un nuage électronique moins volumineux que Fe^{2+} .
(ou le rapport entre protons/électrons resserre le nuage)

3. FeO : DO(Fe)=+II ; FeO(OH) : DO(Fe)=+III ; Fe_2O_3 : DO(Fe)=+III ; Fe_3O_4 : DO(Fe)=+II et +III (oxyde de fer mixte avec 2 degrés d'oxydation différents). (1,5 points)

4. Structure cristalline de FeO :
 - 4.1. Schéma clair (1 point)
 - 4.2. $Z = 6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4$ (0,5 point)
 - 4.3. Condition de tangence : $2x r(Fe^{2+}) + 2x r(O^{2-}) = a \Rightarrow a = 432 \text{ pm}$
 $\rho = (zx(M(O) + M(Fe)) / (N_A x a^3)) = 5917,5 \text{ kg.m}^{-3}$ (1 point)

5. Diagramme E-pH :
 - 5.1. A= Fe^{3+} ; B= $Fe(OH)_3$; C= Fe^{2+} ; D= $Fe(OH)_2$; E=Fe (1 point)
 - 5.2. $Fe^{2+}(aq) + 2 OH^-(aq) = Fe(OH)_2(s)$; $Fe^{3+}(aq) + 3 OH^-(aq) = Fe(OH)_3(s)$ (1 point)
 - 5.3. $K_s(Fe(OH)_2) = 10^{-15,1} = [OH^-]^2 [Fe^{2+}] \Rightarrow [OH^-] = (10^{-15,1} / 10^{-2})^{1/2} = 2,82 \cdot 10^{-7} M \Rightarrow pH = 7,45$
 $K_s(Fe(OH)_3) = 10^{-37} = [OH^-]^3 [Fe^{3+}] \Rightarrow [OH^-] = (10^{-37} / 10^{-2})^{1/3} = 2,15 \cdot 10^{-12} M \Rightarrow pH = 2,33$
(0,5 + 1 = 1,5 points)
 - 5.4. Les ions Fe^{3+} et le fer métallique ne peuvent pas coexister en solution aqueuse car ils ont des domaines de prédominance ou d'existence disjoints.
 $Fe(s) + 2 Fe^{3+}(aq) = 3 Fe^{2+}(aq)$ (0,5 + 1 = 1,5 points)

6. Réaction avec l'eau :
 - 6.1. $2 H^+(aq) + 2 e^- = H_2(g)$; $O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- = 2 H_2O$ (1 point)
 - 6.2.1. $E(H^+/H_2) = E^\circ(H^+/H_2) + 0,03 \times \log ([H^+]^2 / p_{H_2})$; (1 point)
 $E(O_2/H_2O) = E^\circ(O_2/H_2O) + 0,015 \times \log ([H^+]^4 \times p_{O_2})$
 - 6.3. Le fer peut être attaqué par l'eau car les domaines de prédominance ou d'existence sont disjoints.
 $Fe(s) + 2 H^+(aq) = H_2(g) + Fe^{2+}(aq)$ (1,5 points)

Exercice 2 : Etude cinétique de la décoloration de la phénolphtaléine en milieu basique.
(10 points)

1. $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = 13,5$ (1 point)

2. $v = k [\text{In}^{2-}]^a \cdot [\text{OH}^-]^b$ (0,5 point)

3.1. $[\text{OH}^-] = \text{cste} \Rightarrow v = k' [\text{In}^{2-}]^a$ avec $k' = k \cdot [\text{OH}^-]^b$ (1 point)

3.2. $A = \epsilon_\lambda l [\text{In}^{2-}]$ (0,5 point)

3.3. $[\text{In}^{2-}] = \frac{A}{\epsilon_\lambda l}$ (0,5 point)

4.

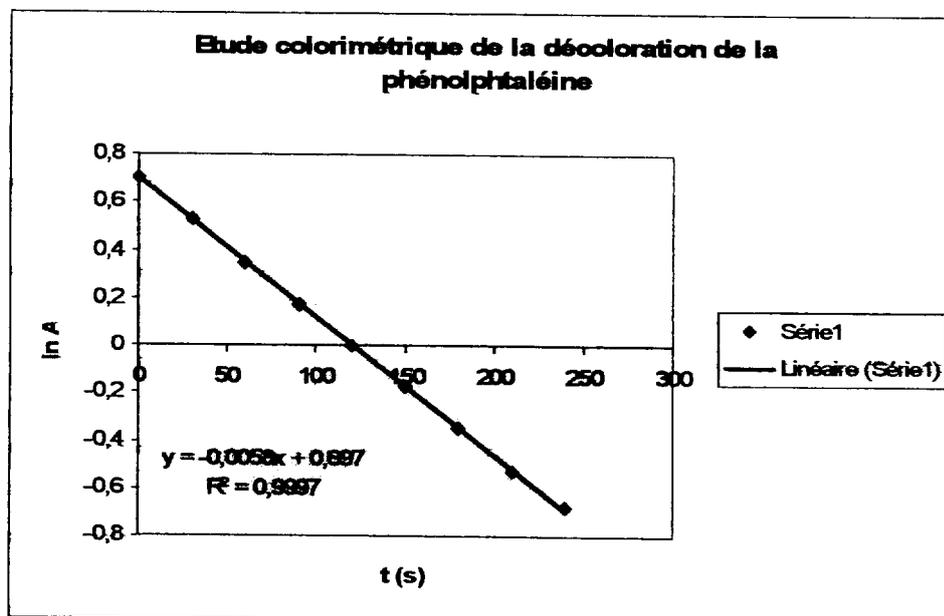
4.1. $v = k' [\text{In}^{2-}]^1 \Rightarrow \frac{d[\text{In}^{2-}]}{dt} = -k' [\text{In}^{2-}] \Rightarrow \frac{d[\text{In}^{2-}]}{[\text{In}^{2-}]} = -k' dt \Rightarrow \ln [\text{In}^{2-}] = -k't + \text{cste}$

$\ln [\text{In}^{2-}] = 0$ à $t = 0 \text{ s} \Rightarrow \text{cste} = [\text{In}^{2-}]_0$ (2 points)

4.2. $\ln [\text{In}^{2-}] = \ln \frac{A}{\epsilon_\lambda l} \Rightarrow \ln \frac{A}{\epsilon_\lambda l} = -k't + [\text{In}^{2-}]_0 \Rightarrow \ln A = -k't + [\text{In}^{2-}]_0 + \ln \epsilon_\lambda l$ $\ln A$
 $= -k't + \text{cste}$ (3) (1,5 points)

4.3. C'est l'équation d'une droite donc si l'on trace $\ln A$ en fonction du temps et que l'on obtient une droite, l'ordre partiel de la réaction par rapport à In^{2-} est bien égal à 1.

(2 points)



On observe bien une droite donc l'ordre partiel est bien de 1.

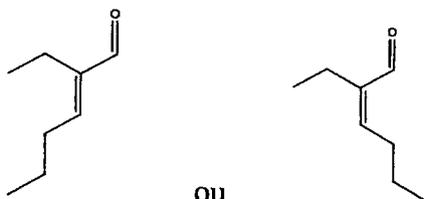
4.4. k' est l'opposé de la pente de la droite. $k' = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (1 point)

Correction chimie organique et macromoléculaire

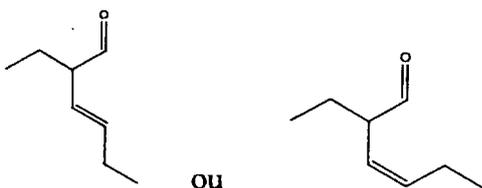
Chimie organique : (6 points)

1. Acide acrylique :
 - 1.1. $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{COOH})$ (0,5 point)
 - 1.2. Fonction alcène et acide carboxylique. (1 point)
2. 2-éthylhexan-1-ol :
 - 2.1. (2 points)

B :



C :



Le composé **B** est majoritaire car il possède des doubles liaisons conjuguées donc une énergie plus faible (il existe plus de formes mésomères que pour C).

- 2.2. $\text{C} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{OH}$ (1 point)
3.
 - 3.1. Réaction d'estérification. (0,5 point)
 - 3.2. $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{COOH}) + \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+}$ Acrylate de 2-éthylhexyle (1 point)

Chimie Macromoléculaire : (6 points)

1. Réaction de synthèse du polymère. (1 point)
- $$n \text{ } _2\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 + n \text{ HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \rightarrow$$
- $$\text{H}(-\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-)_n-\text{OH} + 2n-1 \text{ H}_2\text{O}$$
2. Le nom du polymère obtenu est polyamide PA6.6 (0,5 point)
 3. La réaction de polymérisation est une polycondensation. (0,5 point)
 4. Un polymère semi-cristallin est un polymère possédant des zones cristallines (organisées) et des zones amorphes (désorganisées) (1 point)

5. taux de cristallinité X_c du polyamide

(1 point)

$$X_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \cdot \frac{\rho_c}{\rho} \quad X_c = 0,695$$

6. Au cours d'une autre fabrication, on obtient des pièces avec un taux de cristallinité de 0,40

6.1. Différence de cristallinité entre les deux fabrications.

(1 point)

Lors de l'injection, si le refroidissement est trop rapide, le polymère ne peut pas cristalliser correctement et X_c est inférieur.

6.2 Calculer la masse volumique de ce polymère (1 point).

$$\rho = \rho_a \cdot \rho_c / (\rho_c - X_c(\rho_c - \rho_a))$$

$$\rho = 1,145 \text{ g/cm}^3$$

CORRIGE PHYSIQUE

EXERCICE 1 Principe de la cocotte-minute (14 points)

1. Les phases dans les différents domaines du diagramme

I : solide (glace) (0,5 point)

II : liquide (0,5 point)

III : gaz (vapeur d'eau) (0,5 point)

T : point triple (coexistence des 3 phases) (1 point)

C : point critique (1 point)

2. Quantité de matière d'air (n_{air}) introduite dans la cocotte – minute

La pression de l'air enfermé dans la cocotte – minute est de **1 bar** (1 atm)

$$PV = n_{\text{air}}RT \quad \rightarrow \quad n_{\text{air}} = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{\text{air}} = \frac{1 \cdot 10^5 \times 7 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times (20 + 273)} = \mathbf{0,29 \text{ mol.}} \quad \text{(1,5 points)}$$

3. Température d'ébullition de l'eau pure pour une pression saturante de 1 bar

Formule de Duperray
$$P_{\text{sat}} = P_0 \left(\frac{t}{100} \right)^4$$

Pour la température d'ébullition, on écrit :
$$\left(\frac{t_{\text{éb}}}{100} \right)^4 = \frac{P_{\text{sat}}}{P_0} \quad \rightarrow \quad t_{\text{éb}} = 100 \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_0} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$P_{\text{sat}} = P_0 = 1 \text{ bar} \quad \rightarrow \quad t_{\text{éb}} = 100^\circ\text{C}$ (1 point)

4. La soupape se déclenche lorsque la pression dans la cocotte – minute est de 2 bars.

(1 point)

5. Lorsque la soupape se déclenche, $P_{\text{sat}} = 2 \text{ bars}$ donc la température de l'eau bouillante dans la cocotte est donnée par :

$$t = 100 \left(\frac{2}{1} \right)^{\frac{1}{4}} = \mathbf{119^\circ\text{C}} \quad \text{(1 point)}$$

6. • Pression de l'air à la température de déclenchement de la soupape

$$P_{\text{air}} = \frac{n_{\text{air}}RT}{V} = \frac{0,29 \times 8,314 \times (119 + 273)}{7 \cdot 10^{-3}}$$

$$P_{\text{air}} = \mathbf{135019,36 \text{ Pa} = 1,35 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \quad \text{(2 points)}$$

• Pression de vapeur de l'eau (P_{vap}) lorsque la soupape se déclenche

$$P_{\text{sat}} = P_{\text{air}} + P_{\text{vap}} \quad \rightarrow \quad P_{\text{vap}} = P_{\text{sat}} - P_{\text{air}} = (2 - 1,35) \times 10^5 = \mathbf{0,65 \cdot 10^5 \text{ Pa.}} \quad \text{(1 point)}$$

7. • Nombre de moles d'eau évaporée

$$P_{\text{vap}}V = n_{\text{eau vap}}RT \quad \rightarrow \quad n_{\text{eau vap}} = \frac{P_{\text{vap}}V}{RT} = \frac{0,65 \cdot 10^5 \times 7 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times (119 + 273)} = \mathbf{0,14 \text{ mol}} \quad \text{(1 point)}$$

• Masse d'eau évaporée : $m_{\text{eau vap}} = n_{\text{eau vap}} \times M(\text{H}_2\text{O}) = 0,14 \times 18 = \mathbf{2,52 \text{ g}}$ (1 point)

- La masse d'eau dans la cocote – minute est presque inchangée lorsque la soupape se déclenche. (1 point)

EXERCICE 2 L'œil (10 points)

L'œil sans défaut

1.1. Un objet situé à l'infini possède son image à travers le cristallin dans le plan focal image de celui-ci. Cette image doit se retrouver sur la rétine donc F' est sur la rétine. (1 point)

1.2. $\overline{OF'} = 17\text{mm} \Rightarrow V_1 = 1/\overline{OF'} = 58,8\delta$. (1 point)

1.3. $\overline{OA} = -25\text{cm}$; $\overline{OA'} = 17\text{mm} \Rightarrow V_2 = 1/\overline{OA'} - 1/\overline{OA} = 62,8\delta$. (2 points)

L'œil myope

2.1. L'œil est trop convergent. Cela va entraîner l'incapacité pour l'individu de voir des objets éloignés. (1 point)

2.2. Si l'œil est trop convergent il faut donc utiliser des lentilles divergentes comme verres correcteurs. (1 point)

2.3. $\overline{OA} = -2\text{m}$; $\overline{OA'} = 17\text{mm} \Rightarrow 1/\overline{OF'} = 1/\overline{OA'} - 1/\overline{OA} = 59,3 \Rightarrow \overline{OF'} = 16,86\text{mm}$ (2 points)

2.4. $V = V_{\text{cristallin}} + V_{\text{verre correcteur}} = 58,8\delta = 59,3 + V_{\text{verre correcteur}} \Rightarrow V_{\text{verre correcteur}} = -0,5\delta$. (2 points)