BERSOT FORMATION
Préparation aux concours

Mercredi 05 Mai 99

CORRECTION DE L'EXAMEN BLANC DE CHIMIE PHYSIQUE
PHARMACIE

I - ATOMISTIQUE (4 points)

1 - On appelle orbitale atomique toute fonction qui caractérise l'état stationnaire de l'électron dans un atome.

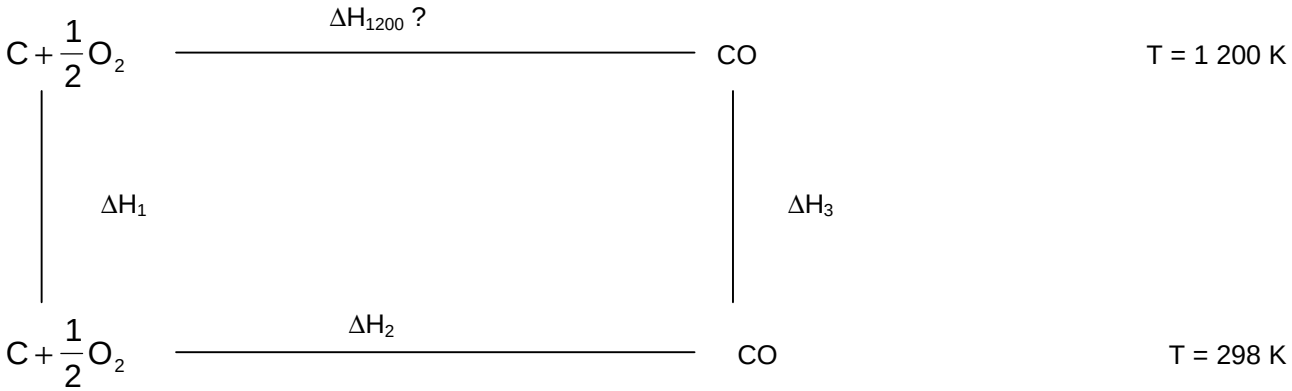
2 - $\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$ avec n_1 et n_2 nombres entiers et $n_2 > n_1$

3 - $\upsilon_1 = \frac{C}{\lambda} = 3.10^8 \times 10^7\left(1 - \frac{1}{2^2}\right) = 3.10^{15} \times \frac{3}{4} = 2{,}25.10^{15}\,s^{-1} = 2{,}25.10^{15}\,Mz$

4 - $E = h\upsilon_1 = 2{,}25.10^{15} \times 6{,}6.10^{-34} \approx 1{,}5.10^{-18}$ J

II - THERMOCHIMIE (5 points)

On va pouvoir appliquer la loi de Kirchoff



$\Delta H_{1200} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$\Delta H_{1200} = \int_{1200}^{298}\left[Cp(C) + \frac{1}{2}Cp(O_2)\right]dT + \Delta_{298} + \int_{298}^{1200}[Cp(CO)]dT = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1200}\Delta Cp\,dT$$

avec $\Delta Cp = Cp(CO) - \frac{1}{2}Cp(O_2) - Cp(C) =$

$$\Delta Cp = 6{,}60 + 1{,}20.10^{-3}T - 3{,}25 - 0{,}5.10^{-3}T - 1{,}20 - 5.10^{-3}T + 1{,}20.10^{-6}T^2$$

$$\Delta Cp = 2{,}15 - 4{,}3.10^{-3}T + 1{,}20.10^{-6}T^2$$

Donc $\Delta H_{1200} = -26420 + \int_{298}^{1200}\left(2{,}15 - 4{,}3.10^{-3}T + 1{,}20.10^{-6}T^2\right)dT$

$$\Delta H_{1200} = -26420 + \left[2{,}15T - 2{,}15.10^{-3}T^2 + 0{,}4.10^{-6}T^3\right]_{298}^{1200}$$

$$\boxed{\Delta H_{1200} = -26705\,cal}$$

III - CINETIQUE COMPLEXE (7 points)

1 - $v = -\frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[O_2]}{dt}$

$v_1 = k_1[O_3]$

2 - $v_1' = k_1'[O_2][O]$

$v_2 = k_2[O_3][O]$

3 - $v = -\frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{1}{2}(-v_1 + v_1' - v_2)$

$v = \frac{1}{3}\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{3}(v_1 - v_1' + 2v_2)$

4 - O = intermédiaire réactionnel

$\frac{d[O]}{dt} = 0 = v_1 - v_1' - v_2 = k_1[O_3] - k_1'[O_2][O] - k_2[O_3][O]$

5 - $v_2 = v_1 - v_1'$

$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}$

6 - $v = -\frac{1}{2}(-v_1 + v_1' - v_2) = \frac{1}{3}(v_1 - v_1' + 2v_2) = v_2$

$$\boxed{v = v_2 = k_2[O_3][O] = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_1'[O_2] + k_2[O_3]}}$$

IV - EQUILIBRE (PRECIPITATION) (8 points)

1 - $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ $\quad K_S = 1{,}8.10^{-10}$

$[Ag^+] = [Cl^-] = S$

Donc $K_S = S^2$

D'où $\boxed{S = \sqrt{K_S} = 1{,}3.10^{-5}\ mol.L^{-1}}$

2 - $Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^-$

S = 5,43mg/250mL

$S = 5{,}43.10^{-3}$ X 4 $\quad g.L^{-1} = 21{,}72.10^{-3}\ g.L^{-1}$

$$S = \frac{21{,}72.10^{-3}}{M.Ag_2CrO_3} = \frac{21{,}72.10^{-3}}{2\times 108 + 52 + 3\times 16} = 6{,}87.10^{-5}\ mol.L^{-1}$$

$K_S = [Ag^+]^2\,[CrO_4^-]$

Or $[Ag^+] = 2S$ $\quad [CrO_4^-] = S$

Donc $K_S = 4S^3 = 1{,}3.10^{-12}$

3 - $PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$

$[Pb^{2+}] = S$

$[Cl^-] = 2S$

$K_S = 4S^3 = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 10^{-4,8}$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = 1,6.10^{-2}\ mol.L^{-1}$$

$$= 1,6.10^{-2} \times M_{PbCl_2}\ g.L^{-1}$$

$= 4,448\ g.L^{-1}$

4 - $Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$ $\quad K_S = 10^{-26}$

$[Ca^{2+}] = 3S$

$[PO_4^{3-}] = 2S$

$K_S = [Ca^{2+}]^3\,[PO_4^{3-}]^3 = 27S^3 \times 4S^2 = 108S^5$

$S = 2,47.10^{-6} \times M\ g.L^{-1}$

$= 2,47.10^{-6} \times 310\ g.L^{-1}$

$= 7,7.10^{-4}\ g.L^{-1}$

Donc dans 50 L $\quad m = 7,7.10^{-4} \times 50 = 38,2\ mg$