

# Sujets Des Examens

## SMC 4



تمنياتنا للجميع بالتوفيق والنجاح

2016/2017



[www.clubnajah.com](http://www.clubnajah.com)



[Clubnajah2013@gmail.com](mailto:Clubnajah2013@gmail.com)



[www.facebook.com/succes.club](http://www.facebook.com/succes.club)



Examen de Mécanique Quantique  
SMC4

**Problème I**

On considère un système physique conservatif dont l'hamiltonien  $H$  possède deux vecteurs propres  $|u_1\rangle$  et  $|u_2\rangle$  associés aux valeurs propres  $E_1$  et  $E_2$  respectivement. Dans la base de ces vecteurs propres, une observable  $A$  est telle que :

$$A |u_1\rangle = ia |u_2\rangle \quad \text{et} \quad A |u_2\rangle = -ia |u_1\rangle \quad \text{avec } a \text{ réel positif.}$$

- 1) Calculer les valeurs propres  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  de  $A$  ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ) et déterminer ses vecteurs propres, notés  $|\varphi_1\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle$  normés à l'unité.
  - 2) Montrer que  $|\varphi_1\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle$  vérifient la relation d'orthonormalisation et la relation de fermeture.
  - 3) On considère maintenant qu'à l'instant  $t = 0$ , le système est dans l'état  $|\varphi_1\rangle$ . Déterminer le ket  $|\Psi_t\rangle$  décrivant l'état du système à un instant  $t$  ultérieur.
  - 4) Quelles sont, à l'instant  $t$ , les probabilités associées aux résultats de mesure de l'énergie du système ?
  - 5) Même question pour la grandeur représentée par l'observable  $A$ . Tracer ces probabilités en fonction du temps ; on posera :  $E_1 - E_2 = \hbar\omega$ .
  - 6) Calculer la valeur moyenne de  $A$  à l'instant  $t$ .
- On donne :  $2\cos^2 x = 1 + \cos 2x$

+ CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

**Problème II**

On considère un système physique dont l'espace des états, à deux dimensions, est rapporté à la base orthonormée  $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$  et soit  $H$  l'hamiltonien du système, somme de deux observables :  $H_0$  et  $V$ , soit :  $H = H_0 + V$ , tels que :

- $H_0 |\varphi_n\rangle = E_0 |\varphi_n\rangle \quad (n = 1, 2)$
- $V |\varphi_1\rangle = a |\varphi_2\rangle \quad \text{et} \quad V |\varphi_2\rangle = a |\varphi_1\rangle \quad (a \text{ est une constante réelle}).$

- 1) Déterminer les valeurs propres (énergies  $E_n$ ) et les kets propres  $|\Phi_n\rangle$  de  $H$ .
- 2) L'évolution de l'état du système est décrite par le ket :

$$|\Psi_t\rangle = K_1(t) |\varphi_1\rangle + K_2(t) |\varphi_2\rangle$$

Déterminer  $K_1(t)$  et  $K_2(t)$  sachant qu'à l'instant  $t = 0$ , l'état du système est décrit par le ket  $|\varphi_1\rangle$ . Vérifier que le ket  $|\Psi_t\rangle$  est normé à l'unité.

- 3) calculer  $\langle H \rangle_t$ .
- 4) Calculer, à l'instant  $t$ , les probabilités  $\mathcal{P}$  des différents résultats de mesure de  $H$ .
- 5) Comment varie  $\mathcal{P}$  au cours du temps.
- 6) On considère maintenant que  $V$  est nulle.
  - a) Les kets  $|\Psi_t\rangle$  et  $|\Psi_{t=0}\rangle$  décrivent ils des états physiquement indiscernables ? Justifier.
  - b) Que vaut  $\mathcal{P}$  dans ce cas? Conclure.

---

Examen de Statistique pour la chimie  
Durée 1h 30

---

**Exercice 1.**

Un expérimentateur cherche la relation qui existe entre l'allongement à la rupture des fils fabriqués avec trois polymères (polyéthylène, polystyrène et polypropylène) et la composition de leurs mélanges. Le modèle du premier degré (sans interactions) étant insuffisant, pour expliquer les résultats expérimentaux, l'expérimentateur va tester le modèle du second degré.

**Réponse :** La réponse est l'allongement à la rupture des fils préparés avec les différents mélanges de polymères.

**Facteurs :**

Les facteurs sont les proportions de chacun des trois polymères polyéthylène, polystyrène et polypropylène et la somme de ces proportions est égale à 100 %.

Les proportions peuvent varier de 0 à 100 % car la propriété d'usage, l'allongement à la rupture, est valable aussi bien pour les produits purs que pour les mélanges.

1. Quel type de plan d'expérience doit-on appliquer ? (1point)
2. Proposer le modèle mathématique associé à ce plan. Justifier votre choix. (1.5point)
3. Déterminer le plan des expériences. (2points)

**Exercice 2.**

La friture est une méthode de préparation des aliments très ancienne et très appréciée partout à travers le monde. La texture et la saveur unique des aliments frits sont des éléments importants qui expliquent son attrait. Par contre, les tendances des consommateurs vers les produits santé et faibles en gras amènent à se pencher sur la réduction de la teneur en gras des aliments. Un des aliments frits les plus couramment consommés sont les chips. Une étude a été penchée sur des variables pouvant avoir un impact sur l'absorption d'huile. Afin de réduire l'absorption d'huile des chips, il est essentiel de comprendre les mécanismes et facteurs d'une telle absorption au cours du procédé.

Ces facteurs, possédant tous deux modalités, sont les suivants :

- o Extraction de l'huile : Pression ( $X_1$ ) à 30 et 50 MPa.
- o Température ( $X_2$ ) à 50 et 70 °C.
- o Durée ( $X_3$ ) à 45 et 75 min.
- o Séparation de l'huile : Pression ( $X_4$ ) à 5 et 15 MPa.
- o Température ( $X_5$ ) à 25 et 40 °C.
- o Volume de  $CO_2$  ( $X_6$ ) à 600 et 800kg/hr.

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

**Partie I**

Un expérimentateur décide de réaliser un plan complet pour étudier l'effet de ces facteurs sur la réponse  $Y$ .

I-1) Combien d'effets doit-on déterminer si on réalise un plan complet ? (0.5point)

I-2) Combien d'effets principaux ? (0.5point)

I-3) Combien d'interactions d'ordre 2 ? (0.5point)

I-4) Combien d'interactions d'ordres supérieurs ? (préciser le nombre d'interactions de 3ème ordre, de 4ème ordre, 5ème ordre et de 6ème ordre). (1point)

## Partie II

Un deuxième expérimentateur décide de réaliser dans un premier temps un plan de 8 essais. Les résultats de l'expérience sont regroupés dans le Tableau ci-dessous :

Essai	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$y$
1	30	50	45	15	40	800	20.3
2	50	50	45	15	25	600	58.4
3	30	70	45	5	25	800	39.1
4	50	70	45	5	40	600	70.3
5	30	50	75	5	40	600	48.4
6	50	50	75	5	25	800	54.6
7	30	70	75	15	25	600	65.3
8	50	70	75	15	40	800	47.2

II-1) Déterminer le plan de base. (0.5point)

II-2) Déterminer la matrice des effets de ce plan de base. (1.5points)

II-3) Déterminer la matrice des expériences. (1.5points)

II-4) Par quelles interactions les effets  $X_4$ ,  $X_5$  et  $X_6$  sont confondus ? (1point)

II-5) Déterminer les générateurs d'alias. (1point)

II-6) Déterminer la résolution de ce plan. (0.5point)

II-7) Déterminer tous les contrastes. (3points)

II-8) Calculer les valeurs des contrastes. (2points)

II-9) Analyser les résultats en appliquant les règles d'interprétation (un contraste sera négligé s'il est inférieur à 4 en valeur absolue). Peut-on déterminer (sans ambiguïté) tous les effets significatifs ? (2+0.5 points)

### Exercice 3.

Une compagnie pharmaceutique produit des comprimés dont on surveille la teneur en principe actif.

Dans la phase préliminaire de fabrication avec une nouvelle chaîne, le responsable de production désire stabiliser le processus. Tous les quarts d'heure sont prélevés et analysés 5 comprimés. A la fin de la journée, 12 échantillons de taille 5 ont été analysés, donnant les résultats suivant :



échantillon	$\bar{x}_i$	$S_i$	échantillon	$\bar{x}_i$	$S_i$
1	42.3	0.15	7	42.5	0.1
2	42.8	0.23	8	42.21	0.82
3	42.3	0.9	9	42.3	0.4
4	42.50	0.02	10	42.57	0.06
5	42.7	0.80	11	43.01	1.4
6	41.9	0.12	12	42.2	1.13

$$\sum \bar{x}_i = 509.29 \text{ et } \sum \bar{S}_i = 6.13$$

1. Tracer les cartes de contrôle de la moyenne et de l'écart type. (2 + 2 points)
2. Ce procédé de fabrication est-il maîtrisé ? (0.5point)
3. Avec quelle probabilité cette décision est-elle prise ? (0.5point)

n	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>	A	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>6</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>
5	2.326	0.864	0.9400	1.342	0.577	1.427	0	2.089	0	1.964	0	2.114	0	4.918
12	3.258	0.778	0.9776	0.866	0.266	0.886	0.354	1.646	0.346	1.609	0.283	1.717	0.924	5.592

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

Thermodynamique chimique

Session normale

Durée : 1h30

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

Consignes importantes :

1. les réponses doivent être présentées sur cette feuille d'examen.
2. Tous les gaz sont considérés comme des gaz parfaits ;  $R = 8.32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

NOM :	Prénom :
Numéro d'examen :	Note final :

**Questions** (1.5pts)

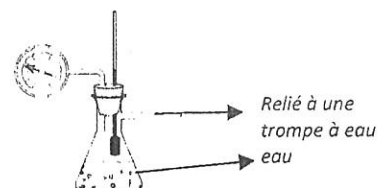
Si on ajoute une mole d'eau à 100 moles d'eau, le volume s'accroît de  $18 \text{ cm}^3$ . Si on ajoute une mole d'eau à un mélange contenant 50 moles d'eau et 50 moles d'éthanol, le volume de la solution s'accroît de  $17 \text{ cm}^3$ .

1. A quelles grandeurs correspondent les valeurs  $18 \text{ cm}^3$  et  $17 \text{ cm}^3$   
 $18 \text{ cm}^3$  : -----  $17 \text{ cm}^3$  : -----
2. Aurait-on obtenu, apriori, une augmentation de  $17 \text{ cm}^3$  lors de l'ajout d'une mole d'eau à un mélange de 20 moles d'eau et 80 moles d'éthanol : -----

**Problème n°: 1** (8pts)

1. On affecte l'expérience décrite sur le schéma ci-joint, l'eau placée dans une fiole à vide et à une température de  $45^\circ\text{C}$ .

Par ce dispositif, on réalise un « vide partiel » et on constate que l'eau commence à bouillir.



- a. la pression à l'intérieur de la fiole est-elle plus grande ou plus faible que la pression atmosphérique ?  
-----
  - b. quelle est ici la température d'ébullition de l'eau ?  
-----
  - c. sous la pression d'une atmosphère, quelle est la température d'ébullition de l'eau ?  
-----
  - d. quelle conclusion peut-on tirer de cette expérience ?  
-----
2. Donner les hypothèses qui permettent l'intégration de l'équation de CLAPEYRON.  
-----  
-----  
-----
  3. La chaleur latente de vaporisation de l'eau est de  $40.68 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Calculer (en mmHg) la pression de vapeur saturante de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  et à  $150^\circ\text{C}$ .  
-----  
-----  
-----
  4. Observe-t-on le phénomène d'ébullition lorsqu'on place 100kg d'eau dans une chaudière à  $120^\circ\text{C}$  sous une pression de 3atm ? justifier votre réponse par des calculs.  
-----  
-----  
-----

**Problème n°: 2 (10.5pts)**

Le chloroforme (1) et le méthanol (2) sont deux liquides miscibles quelle que soit la composition de leur mélange. On a d'autre part pu établir la relation qui permet de lier les coefficients d'activité  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  à la composition :  $RT \ln \gamma_1 = W x_2^2$  et  $RT \ln \gamma_2 = W x_1^2$  avec  $W = 3 \text{ J.mol}^{-1}$ .

A  $T = 60^\circ\text{C}$ , les tensions de vapeur de (1) et de (2) sont :  $P_1^\circ = 716 \text{ mmHg}$  et  $P_2^\circ = 632 \text{ mmHg}$

Masses molaire :  $M_{\text{chloroforme}} = 119.5 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{\text{méthanol}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Rappeler l'expression chimique  $\mu_1$  de (1) dans la phase liquide,

1. Calculer les coefficients d'activité  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  pour un mélange liquide de composition  $x_1 = 0.4$  (état de référence : liquide pur) : -----

2. Montrer que l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès pour ce modèle de solution est de la forme :  $\Delta_{\text{excès}} G = W x_1 x_2$  -----

3. Établir les équations donnant les grandeurs molaires d'excès et les grandeurs molaires de mélange

a. Entropie molaire d'excès ;  $\Delta_{\text{excès}} S$  : -----

b. Enthalpie molaire d'excès ;  $\Delta_{\text{excès}} H$  : -----

c. Enthalpie libre molaire de mélange ;  $\Delta_{\text{mél}} G$  : -----

d. Entropie molaire de mélange ;  $\Delta_{\text{mél}} S$  : -----

e. Enthalpie molaire de mélange ;  $\Delta_{\text{mél}} H$  : -----

4. Calculer ces grandeurs pour un mélange de composition  $x_1 = 0.4$  : -----

5. Quelle est la nature de cette solution : -----

6. À  $60^\circ\text{C}$ , on mélange 32.54g de chloroforme et 16.18g de méthanol.

a. Calculer les pressions partielles de vapeurs ( $P_1$  et  $P_2$ ) en équilibre avec la phase liquide. -----

b. Calculer la composition de la phase vapeur ( $y_1$  et  $y_2$ ) -----



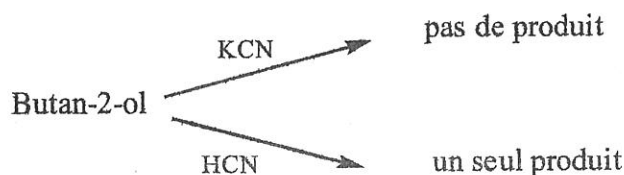
\*\*\*\*\*

+CLU JAH+  
UCD.FS. ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

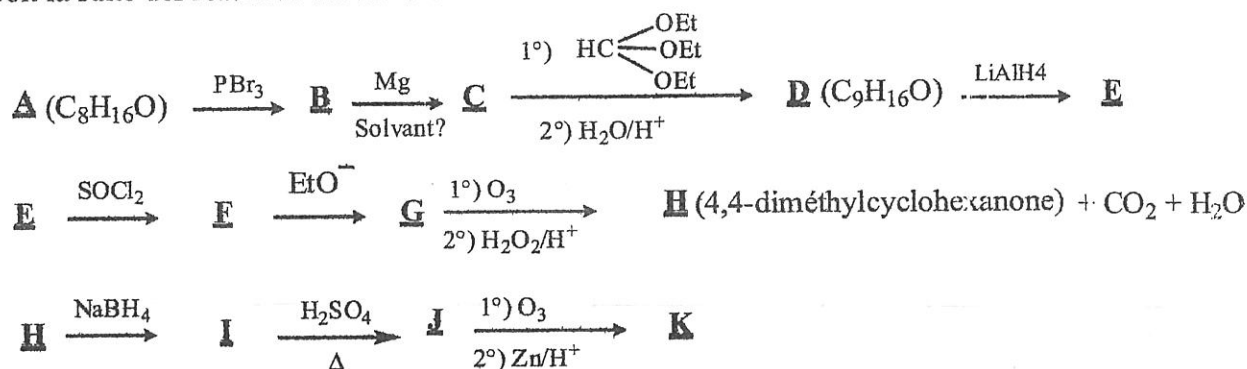
Epreuve de Chimie Organique  
Hydrocarbures et Fonctions Monovalentes  
Session normale  
(Durée 1H30')

I- On fait réagir de la potasse KOH diluée sur le (R)-2-chlorobutane, on remarque que lorsqu'on fait varier la concentration de la potasse la vitesse de la réaction ne change pas.

- 1°) Donner l'expression de la vitesse de la réaction; Justifier votre réponse.
- 2°) Détailler le mécanisme de la réaction en précisant la stéréochimie du produit obtenu.
- 3°) Si on remplace le produit de départ par le 2-iodobutane, quelle est la conséquence sur la vitesse de la réaction? Justifier votre réponse.
- 4°) Expliquer pourquoi lors d'une réaction de substitution nucléophile on obtient les résultats suivants:

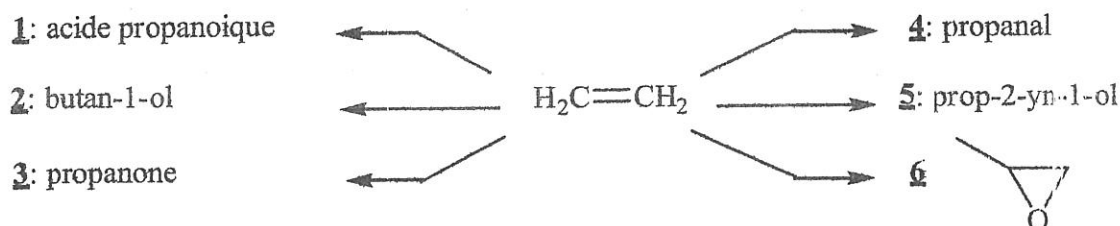


II- Soit la suite des réactions suivantes:



- 1°) Donner la structure des composés A à K.
- 2°) Préciser le solvant et détailler les précautions à prendre pour préparer C.
- 3°) Détailler le mécanisme de formation D.
- 4°) Donner le type de chaque réaction (addition, élimination, substitution....etc) en présentant le résultat sous forme d'un tableau.

III- A partir de l'éthène comme produit de départ, proposer une méthode de synthèse des composés suivants:



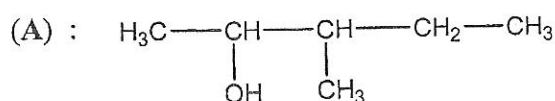
\*\*\*\*\*

## Epreuve de Chimie Organique

Session Normale - (Durée 1h30)

### Exercice 1

Soit la structure chimique du composé (A) dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous :



+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

- 1- Nommer le composé (A) selon la nomenclature systématique.

.....

- 2- Donner le nombre des carbones asymétriques. En déduire le nombre de stéréoisomères de configuration de (A).

.....

.....

- 3- Représenter en projective les deux configurations (2R, 3S) et (2R,3R).

.....

.....

.....

.....

.....

- 4- Quelle relation existe entre ces deux stéréoisomères (Enantiomères ou Diastéréoisomères). Justifier votre réponse.

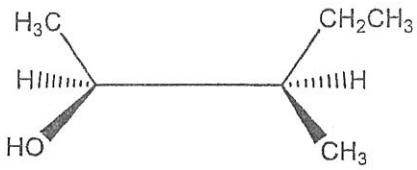
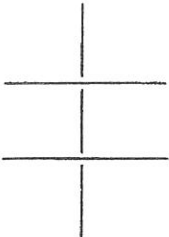
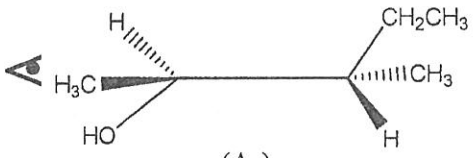
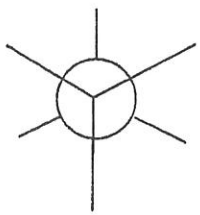
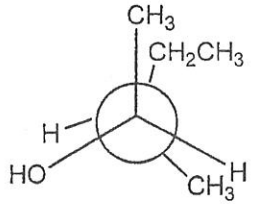
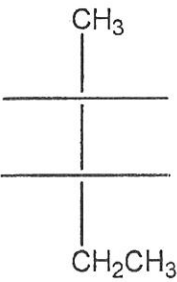
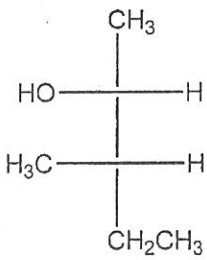
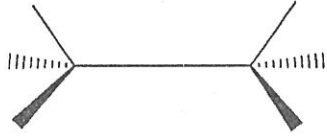
.....

.....

.....

.....

5- Soient les stéréoisomères A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> et A<sub>4</sub> du composé (A). Compléter le tableau ci-dessous :

Représentation	Représentation demandée	Configuration
 <p>(A<sub>1</sub>)</p>		A <sub>1</sub> (    ,    )
 <p>(A<sub>2</sub>)</p>		A <sub>2</sub> (    ,    )
 <p>(A<sub>3</sub>)</p>		A <sub>3</sub> (    ,    )
 <p>(A<sub>4</sub>)</p>		A <sub>4</sub> (    ,    )

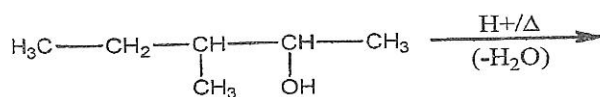


Nom/Prénom : .....

N° d'examen : .....

## Exercice 2

La déshydratation en milieu acide de l'alcool secondaire donne un alcène majoritaire :

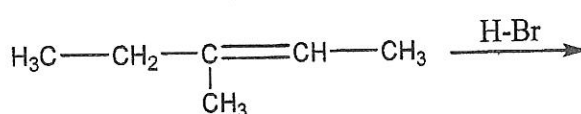
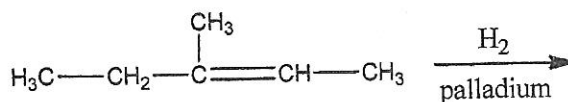


Alcène majoritaire (sans préciser la stéréochimie)

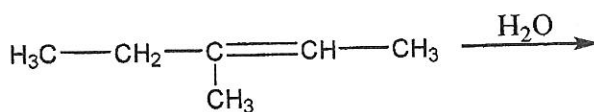
1- Nommer selon la nomenclature systématique l'alcène majoritaire obtenu.

2- Représenter les deux stéréoisomères de cet alcène en précisant leurs configurations.

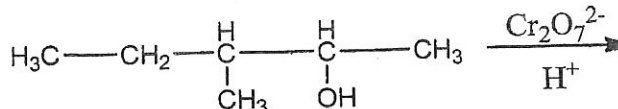
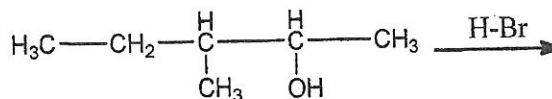
I- Compléter les réactions suivantes (sans mécanisme et sans stéréochimie).

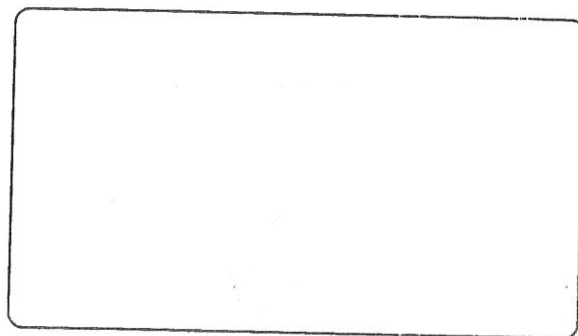
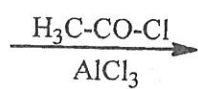
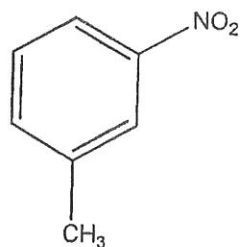
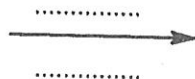
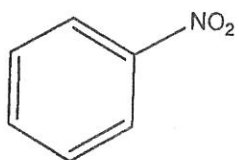
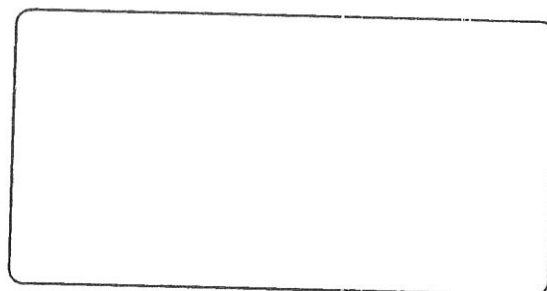
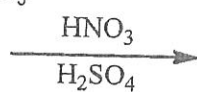
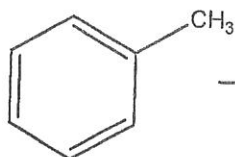
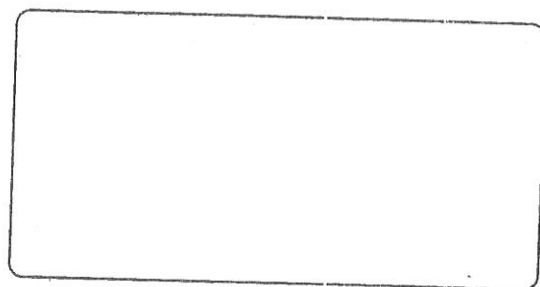
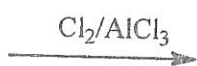


donner uniquement le produit majoritaire



donner uniquement le produit majoritaire





---

Examen (session normale): Langage C++  
Durée : 1H30mn

---

**Exercice 1 (4 pts)**

Donner le résultat d'exécution du programme suivant :

```
#include<iostream>
#include<math.h>
using namespace std ;
main()
{ int i, a, b, c, x, y ;
i=9;
a= i- sqrt(i);
b= i-a;
cout<<" a="<<a<<" b="<<b<<endl ;           // (2Pts)
if( a> b)
    { c=a-b ;
      c=c+b ; }
else
    { c=a+b;
      c=c-a ; }
cout<<" c="<<c<<endl;                       // (1Pts)
x=1;
y=0;
i=2;
do{ x=x+i ;
    y=y+1 ;
    i=i+3 ; }
while (i<=9) ;
cout<<" x="<<x<<" y="<<y<<endl ;           // (1Pts)
return 0 ;}
```

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

**Exercice 2 (3 Pts)**

Ecrire un programme en langage C++ qui lit le prix hors taxe d'un article, le nombre d'articles et le taux de TVA et qui affiche le prix TTC correspondant.  
(Prix TTC = Prix HT \*(1+TVA)) c'est le prix TTC d'un seul article.

**Exercice 3 (3 pts)**

Ecrire un programme en C++ qui calcule et affiche la factorielle d'un nombre entier n.

**Exercice 4 (4pts)**

Ecrire un programme en C++ qui calcule la somme suivante :

$$S = \sum_{i=n}^m (-1)^i (i-6), \quad \text{avec } 2 \leq n \leq m$$

**Exercice 5 (6 pts)**

Etant donné un tableau T de n entiers, écrire un programme en C++ permettant de :

1. Saisir le tableau T
2. Calculer la somme et la moyenne du tableau T.
3. Afficher tous les éléments impairs du tableau T.
4. Calculer la somme des éléments positifs (spos) et la somme des éléments négatifs (sneg) du tableau T. ( pour SMP seulement )



EPREUVE DU MODULE  
« CRISTALLOGRAPHIE ET CRISTALLOCHIMIE I »  
Filières SMC et SMP 4<sup>ème</sup> Semestre  
(Durée : 1H 30)  
Documents interdits

I – Le réseau cristallin bidimensionnel (*figure 1*) est formé par un arrangement des molécules diatomiques AB sur un plan.

- 1 - Dessiner le réseau ponctuel correspondant à ce réseau cristallin. (Utiliser la figure 1 de la feuille ci-jointe).
- 2 - Préciser les entités suivantes en rappelant leur définition,
  - a – le motif
  - b – la maille élémentaire

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

II – Soit le groupe d'espace  $P4$

- 1 - De quel système cristallin s'agit-il ?
- 2 - Quel est son groupe ponctuel ? Donner la projection stéréographique de ce groupe ponctuel (utiliser la figure 2 de la feuille ci-jointe).
- 3 - Que devient ce groupe ponctuel si on rajoute un centre de symétrie ?
- 4 - Faire la projection sur le plan (x,y) de ce groupe d'espace en représentant tous les éléments de symétrie (utiliser la figure 3 de la feuille ci-jointe).
- 5 - Donner les coordonnées des positions générales et les coordonnées des positions particulières.

III - Soit un solide AB dont les anions  $B^{y-}$  forment un empilement Hexagonal compact et les cations  $A^{x+}$  occupent tous les sites octaédriques du réseau anionique.

- 1 - De quel type structural s'agit-il ? Donner un exemple de composé ayant ce type de structure.
- 2 - Représenter la pseudo-maille en perspective en prenant l'origine sur un cation  $An^{+}$ .
- 3 - Donner les coordonnées réduites et le nombre de motif par pseudo maille.
- 4 - Quelle est la coordinence des différents ions ? Justifier.
- 5 - En vidant la moitié des sites octaédriques, donner la nouvelle formule du composé résultant. Que pensez-vous de la valeur des charges x et y
- 6 - De quel type structural s'agit-il ? Donner un exemple de composé ayant ce type de structure.
- 7 - Trouver le nombre de motif par pseudo maille et donner la coordinence des différents ions.

\*\*\*\*\*

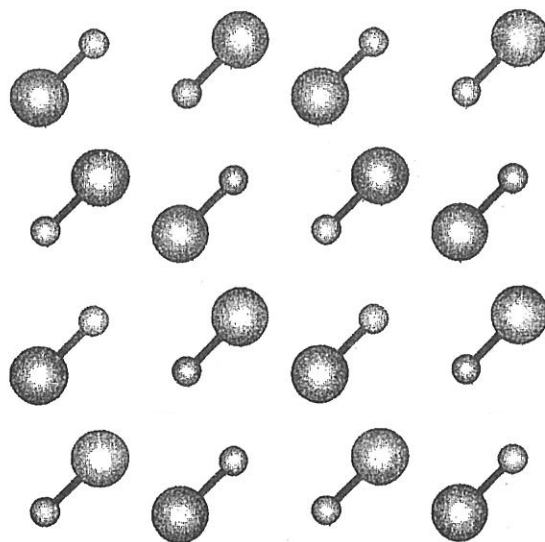
EPREUVE DU MODULE  
« CRISTALLOGRAPHIE ET CRISTALLOCHIMIE I »  
Filières SMC et SMP 4<sup>ème</sup> Semestre

Nom : .....

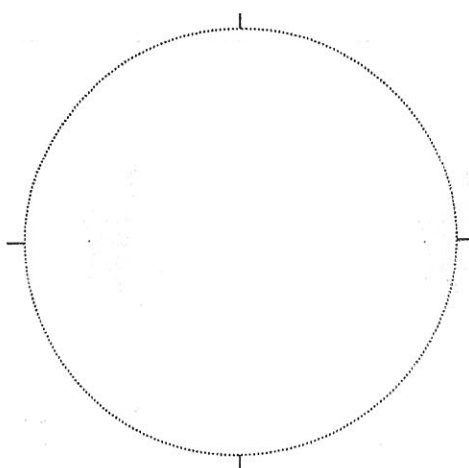
Prénom : .....

N° d'examen : .....

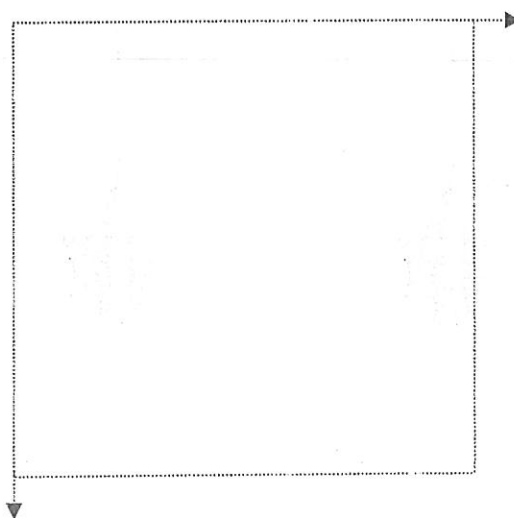
**N.B.** : N'oublier pas de rendre cette feuille avec votre copie d'examen



**Figure 1** : Réseau cristallin bidimensionnel



**Figure 2** : Projection stéréographique



**Figure 3** : Projection sur le plan (x,y)

+CLUB N H+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

Examen de Rattrapage de Mécanique Quantique  
SMP4 et SMC4

**PROBLEME I**

Soit une particule de masse  $m$  dans un espace à une dimension soumise à un potentiel  $V(x)$  indépendant du temps. On désigne par  $|\Psi_t\rangle$  le ket décrivant l'état quantique de la particule à l'instant  $t$ .

- 1) Ecrire l'équation de Schrödinger en représentation  $\{|x\rangle\}$ .
- 2) L'équation possède des solutions de la forme  $\Psi(x,t) = \Phi(x) e^{-i\omega t}$ .

Ecrire l'équation différentielle à laquelle obéit  $\Phi(x)$ ; on posera  $E = \hbar \omega$ .

- 3) On considère le cas particulier où  $V$  est constant :  $V = V_0$ .
  - a) On envisage d'abord le cas  $E > V_0$ . Donner la solution générale
  - b) Dans le cas où  $E < V_0$ , donner la solution générale
  - c) Etablir les conditions de continuités en  $x = 0$
  - d) Déduire les coefficients de réflexion  $R$  et de transmission  $T$ .

UCD.FS.NAJAH+  
LE PRÉSIDENT

**PROBLEME II**

Un qubit ou quantum bit est la superposition linéaire de deux états  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  qui sont les états propres d'un hamiltonien  $\hat{H}$  associés aux valeurs propres  $E_0$  et  $E_1$  respectivement.

- 1) Ecrire la matrice associée à  $H$ , dans la base  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ .

On considère les deux qubits suivants :

$$|q_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \quad |q_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle)$$

- 2) Ces qubits sont-ils normés ?
- 3) On considère l'opérateur projecteur sur l'état  $|1\rangle$  :  $\hat{P}_1 = |1\rangle\langle 1|$ .

3-a) Ecrire l'action de cet opérateur sur les 2 vecteurs de la base  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ . En déduire la matrice correspondant à cet opérateur, dans cette base. Cet opérateur est-il hermitique ?

3-b) Quels sont les valeurs propres et vecteurs propres de  $\hat{P}_1$  ?

3-c) Les opérateurs  $\hat{P}_1$  et  $\hat{H}$  commutent-ils ?



**3-d)**  $|q_0\rangle$  et  $|q_1\rangle$  sont-ils états propres de  $\hat{P}_1$  ? Justifier votre réponse.

**4)** On suppose que le système est dans l'état  $|\psi(t=0)\rangle = |q_0\rangle$ . On mesure l'énergie  $E$  du système à  $t=0$ . Quelles valeurs de  $E$  peut-on obtenir et avec quelles probabilités ? Calculer la valeur moyenne de l'énergie ainsi que  $\Delta E$ .

**5)** Donner l'état du système après la mesure en fonction du résultat trouvé pour  $E$ . Ecrire ces états à  $t=0$  puis pour  $t>0$ . Calculer  $\Delta E$  dans chacun des cas à  $t$  quelconque.

Justifier votre réponse.

Examen de Mécanique Quantique

SMP4 et SMC4

QUESTIONS DE COURS

- 1) Soient  $|\Psi_i\rangle$  le ket décrivant l'état d'un système physique, et  $A$  l'observable représentant la grandeur  $A$  attaché à ce système.
  - a) Définir la valeur moyenne  $\langle A \rangle$  et l'écart quadratique moyen  $\Delta A$ .
  - b) Déterminer l'évolution dans le temps de  $\langle A \rangle$ .
  - c) Qu'appelle-t-on constante de mouvement ?
- 2) On considère une particule libre de masse  $m$ 
  - a) Montrer que la valeur moyenne de la position  $\langle x \rangle$  est une fonction linéaire du temps.
  - b) Faire la liaison avec la mécanique classique.

\*CLUB NAJAH\*  
 UCD.FS.LJAJIDA  
 LE PRÉSIDENT

PROBLEME I

On considère un système physique dont l'espace des états à trois dimensions est rapporté à la base orthonormée  $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$ . L'hamiltonien du système est donné par :

$$H = E_0 (A^2 + B^2)$$

Où  $A$  et  $B$  sont deux opérateurs représentés par les matrices suivantes :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad B = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

et  $E_0$  est une constante réelle positive.

- 1) Ecrire la matrice associée à l'opérateur  $H$
- 2) En déduire les résultats de l'action de l'opérateur  $H$  sur les kets de la base  $\{|u_n\rangle\}$ .

$$H|u_1\rangle = \dots\dots\dots, \quad H|u_2\rangle = \dots\dots\dots, \quad H|u_3\rangle = \dots\dots\dots$$

- 3) Déterminer les valeurs propres  $\{E_n\}$  et les états propres normés  $\{|\varphi_n\rangle\}$  de l'hamiltonien  $H$ .
- 4) On considère maintenant l'opérateur  $C$  représenté dans la base  $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$  par la matrice suivante :

$$C = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

- a) Trouver la matrice associée à l'opérateur  $C$  dans sa base propre  $\{|\chi_1\rangle, |\chi_2\rangle, |\chi_3\rangle\}$  (Noter par  $\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3\}$  les valeurs propres correspondantes).
- b) Montrer que  $C$  est une observable.
- c) On suppose qu'à l'instant  $t = 0$ , le système est dans l'état normé  $|\psi_{t=0}\rangle = |\chi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u_1\rangle - |u_3\rangle)$ .
- Quels résultats peut-on trouver et avec quelles probabilités?
- d) Quel est le ket  $|\psi_t\rangle$  décrivant l'état du système à un instant ultérieure  $t$  ?
- e)  $|\psi_t\rangle$  et  $|\psi_{t=0}\rangle$  décrivent-ils des états physiquement indiscernables ?
- f) Calculer les probabilités des différents résultats de mesure à l'instant  $t$
- g) Calculer la valeur moyenne  $\langle C \rangle$ .

**EXAMEN DE MECANIQUE QUANTIQUE SMP4**  
**DUREE 1H30**

**QUESTIONS DE COURS**

1. Calculer la relation de commutation  $[X, P_X]$ .
2. Montrer que les opérateurs  $X$  et  $P_X$  sont des opérateurs hermétiques.
3. Etablir l'équation donnant  $\frac{d\langle A \rangle}{dt}$  où  $A$  est une observable quelconque.

**PROBLEME I** : Molécule  $\text{NH}_3$

On considère une molécule d'ammoniac et on s'intéresse au sous-espace  $E_2$  formé par les combinaisons linéaires de ses états normés de plus basses énergies  $|\psi_s\rangle$  et  $|\psi_a\rangle$ . L'hamiltonien de la molécule s'écrit dans la base  $\{|\psi_s\rangle \text{ et } |\psi_a\rangle\}$  :

$$H = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix}$$

Avec  $A > 0$ . On définit l'opérateur  $X$  associé à la disposition par rapport au centre dans cette même base par :

$$X = d \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

où  $d$  est un paramètre fixé et connu.

On prépare la molécule à  $t = 0$  dans l'état :  $|\psi_0\rangle = \frac{|\psi_s\rangle + |\psi_a\rangle}{\sqrt{2}}$

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

1. Les kets  $|\psi_s\rangle$  et  $|\psi_a\rangle$  sont-ils perpendiculaires ? Justifier.
2. Calculer les valeurs propres et kets propres de  $X$ .
3. Calculer la valeur moyenne de  $X$  et  $\Delta X$  à  $t = 0$ .
4. Calculer la probabilité de trouver le résultat  $+d$  lors de la mesure de  $X$  à  $t = 0$ .
5. Ecrire l'expression de  $|\psi(t)\rangle$  à un instant ultérieur  $t > 0$ .
6. Calculer la valeur moyenne de  $X$  et  $\Delta X$  à  $t$ .
7. On mesure  $X$  à  $t$  et on obtient le résultat  $+d$ . Quelle est la probabilité d'obtenir ce résultat ?
8. Calculer  $\langle X \rangle_{t=0}$  et  $\langle X \rangle_t$  en utilisant un théorème que l'on précisera et conclure.

On donne :  $\Delta X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}$

*Examen de Mécanique Quantique*  
*Filière SMP*

**EXERCICE**

On considère un système unidimensionnel de hamiltonien :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(X) \quad \text{ou} \quad V(X) = \lambda X^n$$

- 1) Calculer le commutateur  $[H, XP]$ .
- 2) En prenant la valeur moyenne de ce commutateur, montrer qu'on a, pour tout état propre  $|\phi\rangle$  de  $H$ , la relation  $2\langle\phi|T|\phi\rangle = n\langle\phi|V|\phi\rangle$  ou  $T = \frac{P^2}{2m}$  est l'opérateur énergie cinétique.

**PROBLEME**

On considère un système physique dont l'espace des états est de dimension 2. Dans la base orthonormée  $|u_1\rangle$  et  $|u_2\rangle$  l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H_0 = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} \alpha & \delta \\ \gamma & \beta \end{pmatrix}$$

- 1) A quelles conditions générales doivent satisfaire les nombres  $\alpha, \beta, \gamma$  et  $\delta$  ?
- 2) Déterminer les valeurs propres de  $H_0$  :
  - a) Dans le cas  $\alpha \neq \beta$  et  $\gamma = \delta = 0$ . Quels sont les vecteurs propres ?
  - b) Dans le cas  $\alpha = \beta$  et  $\gamma = \delta = 0$ . Quels sont les vecteurs propres ?
- 3) On considère maintenant le cas suivant :

$$H_0 = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 2 & 2\sqrt{2} \\ 2\sqrt{2} & 4 \end{pmatrix}$$

- a) Calculez les énergies propres du système que vous noterez :  $E_+$  et  $E_-$  avec  $E_+ \geq E_-$ .
- b) Donnez l'expression des états propres normés que vous noterez  $|\psi_+\rangle$  et  $|\psi_-\rangle$ .
- 4) Au temps  $t = 0$ , on considère que le système se trouve dans l'état  $|\phi(0)\rangle = |u_1\rangle$ .
- 5) Calculer l'état du système à un temps  $t$  quelconque.
- 6) Quelle est la probabilité de mesurer  $E_+$  et  $E_-$  à un temps  $t$  quelconque ?
- 7) Quelle est la valeur moyenne de l'énergie notée  $\langle H_0 \rangle_t$ , à  $t$  quelconque ?

\*CLUB NAJAH\*  
UCD-FS-ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT



## Examen de Rattrapage de Mécanique Quantique SMP4

### PROBLEME I

Soit une particule de masse  $m$  dans un espace à une dimension soumise à un potentiel  $V(x)$  indépendant du temps. On désigne par  $|\Psi_t\rangle$  le ket décrivant l'état quantique de la particule à l'instant  $t$ .

1) Ecrire l'équation de Schrödinger en représentation  $\{|x\rangle\}$ .

2) Cette équation possède des solutions de la forme  $\Psi(x,t) = \Phi(x) e^{-i\omega t}$ .

Ecrire l'équation différentielle à laquelle obéit  $\Phi(x)$ ; on posera  $E = \hbar \omega$ .

3) On considère le cas particulier où  $V$  est constant :  $V = V_0$ .

- Dans le cas où  $E > V_0$ , Donner la solution générale.
- Dans le cas où  $E < V_0$ , Donner la solution générale.

4) Les solutions obtenues dans les deux cas précédents sont-elles physiquement acceptables? Justifier votre réponse.

5) Etudier les conditions de continuités en  $x = 0$

### PROBLEME II

Soit  $A$  un opérateur et  $A^+$  son adjoint, tel que  $[A, A^+] = \mathbf{1}$  (opérateur identité). On désigne par  $|\phi_n\rangle$  des kets appartenant à l'espace des états d'un système physique avec  $n$  entier positif ou nul. L'action des opérateurs  $A$  et  $A^+$  sur les kets  $|\phi_n\rangle$  est définie par :

$$A|\phi_n\rangle = \sqrt{n}|\phi_{n-1}\rangle \text{ et } A^+|\phi_n\rangle = \sqrt{n+1}|\phi_{n+1}\rangle \quad \text{avec } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

1) On introduit l'opérateur  $N$  défini par  $N = A^+A$

- $N$  est-il hermétique
- Calculer les commutateurs  $[N, A]$  et  $[N, A^+]$ .
- Montrer que  $|\phi_n\rangle$  sont des kets propres de  $N$  associés à des valeurs propres que l'on précisera.

2) Le Hamiltonien  $H$  du système s'écrit :

$$H = \left(N + \frac{1}{2}\mathbf{1}\right)\hbar\omega \text{ ou } \omega \text{ est la pulsation du système.}$$

Vérifier que les  $|\phi_n\rangle$  sont aussi kets propres de  $H$  associés aux valeurs propres  $E_n$  que l'on déterminera.

\*CLUB NAJAH\*  
UCD.FS.EL JADIDA  
LE PRÉSIDENT

**Examen de Thermodynamique Chimique**  
(Session de rattrapage)  
(Durée 1h30)

*On admettra que les phases gazeuses suivent le comportement du gaz parfait.*

**Problème 1 : Préparation d'un mélange antigel (10 points)**

**Données :**

Température de fusion normale de la glace :  $T_1^\circ = 273 \text{ K}$

Enthalpie molaire de fusion de la glace, à 273 K sous 1 atm :  $\Delta H_1^\circ = 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Température de fusion normale du glycol :  $T_2^\circ = 261 \text{ K}$

Enthalpie molaire de fusion du glycol, à 261 K sous 1 atm :  $\Delta H_2^\circ = 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Masse molaire du glycol =  $62 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Le mélange antigel est constitué d'eau et de glycol. Ce mélange est utilisé dans les circuits de refroidissements des véhicules pour empêcher la cristallisation de l'eau, en hiver, lorsque la température baisse. Dans tout le problème, la pression est constante et égale 1 atm et les enthalpies molaires de fusion de l'eau et du glycol seront considérées indépendantes de la température.

Pour alléger les expressions, on notera l'eau le constituant (1) et le glycol le constituant (2).

1°) L'eau et le glycol forment, à l'état liquide, une solution idéale et ne sont pas miscibles à l'état solide.

- Donner les expressions des potentiels chimiques des deux constituants du mélange antigel dans la phase liquide et dans la phase solide.
- Dans l'objectif de préserver le système de refroidissement jusqu'à une température de  $-10^\circ\text{C}$ , calculer la fraction molaire du glycol que doit contenir un mélange eau-glycol pour que la solution ne gèle pas.

*On utilisera, tout particulièrement, la condition d'équilibre entre la phase solide et la phase liquide du constituant (1).*

2°) La masse volumique du glycol vaut  $1,11 \text{ g.cm}^{-3}$ , celle de l'eau liquide  $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$ , ces valeurs varient peu avec la température. Le système de refroidissement a un volume total de 6,5 litres. Quel volume de glycol faudra-t-il introduire dans le circuit ?

3°) Normalement, on peut préserver le système de refroidissement jusqu'à une température minimale  $T_E$ , en utilisant un mélange eau-glycol de composition  $x_E$  en glycol.

- Etablir l'équation permettant de déterminer  $x_E$ .
- Calculer alors  $x_E$ . En déduire la valeur de  $T_E$ .

CLUB NAJAH  
UCD.FS.EJADIDA  
LE PRÉSIDENT

**Problème 2 : Etude du mélange eau-propanol (10 points)**

Les pressions partielles des mélanges d'eau (1) et de propanol (2), mesurées à 25°C, sont représentées en fonction de la fraction molaire  $x_2$  du propanol dans la phase liquide.

$x_2$	0	0,02	0,05	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	0,90	0,95	1
$P_2$ (mm Hg)	0,0	5,05	10,8	12,7	13,6	14,2	15,5	17,8	19,4	20,8	21,8
$P_1$ (mm Hg)	23,8	23,5	23,2	22,7	21,8	21,7	19,9	13,4	8,1	4,2	0,0
$P_2$ (Raoult) (mm Hg)											
$P_1$ (Raoult) (mm Hg)											
$y_2$											

1°) Donner, à partir de ce tableau, les valeurs des pressions de vapeurs saturantes des constituants (1) et (2). En déduire le composé le plus volatil.

2°) Compléter ce tableau en calculant les pressions partielles  $P_1$  et  $P_2$ , si les deux constituants obéissent à la loi de Raoult, ainsi que la composition  $y_2$  de la phase vapeur en équilibre avec le mélange liquide à 25°C.

3°) Le mélange étudié est-il idéal ? Quelle est la cause de ce comportement ?

4°) Représenter schématiquement la variation des pressions partielles  $P_1$  et  $P_2$ , mesurées expérimentalement, en fonction de  $x_2$ .

5°) Au voisinage de  $x_2 = 0$ , les deux constituants du mélange présentent des comportements différents. Donner les équations permettant d'obtenir les pressions partielles des constituants (1) et (2).

6°) Calculer les coefficients d'activité  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  des constituants du mélange pour  $x_2 = 0,6$ , en se référant aux constituants purs.

**Examen du Module "Cristallographie et cristallographie"**  
**SMC et SMP Semestre 4**  
**Session rattrapage, Durée 1h30**

**Exercice 1**

Le composé  $\text{MnCl}_2$ , cristallise dans une structure cubique type  $\text{CdCl}_2$  de paramètre  $a$  où les ions  $\text{Mn}^{2+}$  occupent les positions cristallographiques de  $\text{Cd}^{2+}$ .

- 1) Décrire la structure type  $\text{CdCl}_2$
- 2) Schématiser une représentation des plans compacts suivant la direction  $[111]$  compatible avec la formule brute  $\text{MnCl}_2$ .
- 3) Quel type de réseau forment les ions  $\text{Cl}^-$  ?
- 4) Calculer alors la compacité du réseau anionique.
- 5) Quelle est la coordinence des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et des ions  $\text{Cl}^-$  ?
- 6) a. Ce type de structure est formé par des feuillets ; Calculer en fonction de  $a$  la distance entre deux feuillets consécutifs.  
b. Préciser le type de liaisons à l'intérieur des feuillets (liaisons intra-feuillets) et entre les feuillets (liaisons inter-feuillets) ; expliquez.

**Exercice 2**

Sachant qu'un groupe d'espace admet les positions générales équivalentes suivantes :

$$(x,y,z) ; (\bar{x}, \bar{y}, z) ; (x, \bar{y}, z+1/2) ; (\bar{x}, y, z+1/2) ; \\ (x+1/2, y, z+1/2) ; (\bar{x} +1/2, \bar{y}, z+1/2) ; (x+1/2, \bar{y}, z) ; (\bar{x} +1/2, y, z)$$

- 1) Quel est le mode du réseau ?
- 2) Trouver les éléments de symétrie qui relient les quatre premières positions.
- 3) Quel est le groupe ponctuel de symétrie correspondant ?
- 4) Faire la projection stéréographique de ce groupe et déduire son degré de symétrie.
- 5) S'agit-il d'une classe holoèdre ou méridre. Justifier
- 6) A quel système cristallin peut-on attribuer ce groupe ponctuel de symétrie ?
- 7) En déduire le symbole de ce groupe d'espace.
- 8) Tracer la projection dans le plan (xoy) des positions générales ci-dessus et représenter tous les éléments de symétrie de ce groupe.

\*CLUB NAJAH\*  
UCD-FS-ELJADIDA  
LE PRESIDENT

**Examen de Rattrapage**  
**Statistique pour la chimie**  
**Durée 1h 30**

**Exercice 1 :** On a prélevé, au hasard dans une population normale de moyenne  $\mu$  et d'écart-type  $\sigma$ , un échantillon de taille  $n = 10$ . La moyenne et la variance calculées sur cet échantillon sont respectivement  $m = 4$  et  $s^2 = 3$ .

1. Calculer une estimation sans biais de  $\mu$  et son intervalle de confiance au risque 5%.
2. Calculer une estimation sans biais de  $\sigma$  et son intervalle de confiance au risque 5%.

**Exercice 2 :** Soit les dosages d'un analyte, 3 jours de suite pour une concentration nominale de  $10 \mu\text{g/ml}$ . Le tableau suivant donne les résultats de concentrations mesurées :

Répétitions	1	2	3
1	9.80	10.21	9.9
2	8.81	10.30	10.2
3	10.33	10.60	10.4
4	10.02	9.93	9.7
5	10.02	11.05	11.0

1. Calculer la moyenne et l'écart-type de chaque série de mesures.
2. Les mesures varient-elles selon le jour ? (le seuil de confiance est 95%)
3. Calculer la variance de répétabilité.

**Exercice 3 :**

L'étude de la robustesse d'une méthode permet de définir les variations admissibles des paramètres opératoires critiques c'est-à-dire des paramètres qui ont un effet sur la valeur de la réponse fournie. On analyse la concentration des solutions en amiodarone par HPLC.

Un plan factoriel complet à 3 facteurs est réalisé pour déterminer quels sont les facteurs et interactions importants ; on choisit comme réponse l'asymétrie du pic en amiodarone.

Les facteurs étudiés sont les suivants :

A : pH du tampon phosphate

B : % d'acétonitrile

C : concentration molaire du tampon phosphate

Les niveaux bas et hauts des facteurs sont les suivants :

Facteur	niveau bas	niveau haut
A	2.3	2.7
B	45	55
C	24	29

On obtient la matrice d'expériences suivante :

\*CLUB NAJAH\*  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT



Numéro d'essai	A	B	C	asymétrie
1	-1	-1	-1	1.57
2	+1	-1	-1	1.62
3	-1	+1	-1	1.34
4	+1	+1	-1	1.42
5	-1	-1	+1	1.55
6	+1	-1	+1	1.62
7	-1	+1	+1	1.36
8	+1	+1	+1	1.20

Pour étudier la signification des résultats, on réalise 3 points au centre du domaine ; on obtient les valeurs d'asymétrie suivantes : 

1.38	1.56	1.34
------	------	------

1. Construire la matrice des effets et donner l'expression générale du modèle.
2. Calculer les effets moyens.
3. Vérifier que le modèle est significatif.
4. Déterminer l'intervalle de confiance des coefficients du modèle (le seuil de confiance est 95%).
5. Un ingénieur fait remarquer qu'il aurait été plus judicieux d'effectuer la moitié seulement des expériences du plan précédent. On décide a posteriori d'examiner cette idée.

- a) Indiquer le nom du type de plan auquel il est fait allusion ainsi que sa notation.
- b) Définir une aliaze possible et écrire la matrice des effets ainsi que la matrice d'expériences.
- c) Donner les expressions des différents contrastes puis indiquer la résolution de ce plan.
- d) Analyser le plan en utilisant les résultats des expériences précédentes. Comparer avec l'étude du plan factoriel complet.

### Tables statistique

La table ci-dessous donne la valeur  $u_p$  est le fractile d'ordre  $p$  de la loi normale  $N(0, 1)$  tel que  $F(u_p) = p$ . La table donne la valeur  $u_p$  pour  $p = p_1 + p_2$ .

Pour les valeurs  $p < 0, 5$ , on utilise la relation  $u_p = -u_{1-p}$

$p_2$	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009
0.95	1.6449	1.6546	1.6646	1.6747	1.6849	1.6954	1.7060	1.7169	1.7279	1.7392
0.96	1.7507	1.7624	1.7744	1.7866	1.7991	1.8119	1.8250	1.8384	1.8522	1.8663
0.97	1.8808	1.8957	1.9110	1.9268	1.9431	1.9600	1.9774	1.9951	2.0141	2.0335
0.98	2.0537	2.0749	2.0969	2.1201	2.1444	2.1701	2.1973	2.2262	2.2571	2.2901
0.99	2.3263	2.3656	2.4089	2.4573	2.5121	2.5758	2.6521	2.7478	2.8782	3.0902

La table ci-dessous donne la valeur  $t_{\mu,p}$ , le fractile d'ordre  $p$  de la loi de Student à  $\mu$  degrés de liberté, tel que  $F(t_{\mu,p}) = p$ . Pour les valeurs de  $p \leq 0,5$ , on utilise la relation  $t_{\mu,p} = -t_{\mu,1-p}$ .

k/p	0.6	0.7	0.8	0.9	0.95	0.975	0.99	0.995	0.999	0.9995
1	0.325	0.727	1.376	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	318.3	636.6
2	0.289	0.617	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33	31.60
3	0.277	0.584	0.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.22	12.94
4	0.271	0.569	0.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	0.267	0.559	0.920	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.859
6	0.265	0.553	0.906	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	0.263	0.549	0.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.405
8	0.262	0.546	0.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	0.261	0.543	0.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781

La table ci-dessous donne la valeur  $\chi_{\mu,p}^2$ , le fractile d'ordre  $p$  de la loi de Khi-deux à  $\mu$  degrés de liberté tel que  $F(\chi_{\mu,p}^2) = p$ .

		$p$												
$\nu$		0.001	0.005	0.010	0.025	0.05	0.1000	0.5000	0.9000	0.9500	0.9750	0.9900	0.9950	0.9990
1	0.003	0.300	0.630	0.691	0.804	0.878	0.955	2.703	3.841	5.024	6.635	7.879	10.828	
2	0.002	0.010	0.020	0.051	0.103	0.211	1.386	4.605	5.991	7.978	9.219	10.597	13.816	
3	0.024	0.072	0.115	0.216	0.352	0.584	2.366	6.251	7.815	9.348	11.345	12.838	16.266	
4	0.091	0.307	0.297	0.484	0.711	1.054	3.357	7.779	9.488	11.143	13.277	14.860	18.467	
5	0.258	0.412	0.554	0.831	1.145	1.610	4.351	9.236	11.070	12.833	15.086	16.750	20.515	
6	0.381	0.676	0.872	1.237	1.635	2.204	5.348	10.645	12.592	14.449	16.812	18.548	22.455	
7	0.708	0.989	1.239	1.690	2.167	2.833	6.346	12.017	14.067	16.013	18.475	20.278	24.322	
8	0.857	1.344	1.646	2.180	2.733	3.493	7.344	13.562	15.507	17.535	20.090	21.965	26.124	
9	1.152	1.735	2.086	2.700	3.325	4.108	8.343	14.684	16.919	19.023	21.666	23.580	27.877	
10	1.479	2.156	2.558	3.217	3.940	4.865	9.342	15.987	18.307	20.434	23.269	25.188	29.588	

Table ci-dessous donne pour  $\alpha = 0.95$  la valeur  $F_{(\nu_1, \nu_2, \alpha)}$  tel que  $F(F_{(\nu_1, \nu_2, \alpha)}) = \alpha$ .

$\nu_2 \backslash \nu_1$	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20	30
1	161	300	216	225	230	234	239	242	246	248	250
2	18,5	19	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,85	8,79	8,70	8,66	8,62
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,86	5,80	5,75
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,62	4,56	4,50
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	3,94	3,87	3,81
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,64	3,51	3,44	3,38
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,35	3,22	3,15	3,08
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,14	3,01	2,94	2,86
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,98	2,85	2,77	2,70
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,85	2,72	2,65	2,57
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,75	2,62	2,54	2,47
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,77	2,67	2,53	2,46	2,38
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,60	2,46	2,39	2,31
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,54	2,40	2,33	2,25

UCC CLUB NAJAH+  
LE PRESIDENT

## Examen de rattrapage (Durée : 1h30)

### Questions de cours (3points):

Etant donné un tableau : `int T[7]`,  
Quelle est la taille du tableau ?  
Quel est le contenu du premier élément du tableau ?  
Quelle est l'adresse du premier élément du tableau ?  
(Choisir entre `T[0]`, `T` et `7`).

UCO CLUB NAJAH+  
LE FS EL JADIDA  
LE PRESIDENT

### Énoncé 1 (5points):

Ecrire un programme en langage C++ qui calcule la surface d'un cercle de rayon  $R$ .  $R$  étant donné par l'utilisateur. ( $Sr=3,14 \cdot R^2$ ).

### Énoncé 2 (4point):

Ecrire un programme en C++ qui demande à l'utilisateur de remplir deux matrices  $A$  et  $B$  de même taille  $L \times C$ . Le programme calcule la matrice  $M$  somme des deux matrices puis l'affiche.

### Énoncé 3 (4points):

Ecrire un programme en C++ qui demande à l'utilisateur de remplir un tableau de taille  $n$  avec des valeurs entières. Le programme demande à l'utilisateur de donner une valeur  $a$  quelconque, puis cherche cette valeur dans le tableau et la remplace par  $0$ , et affiche le nouveau tableau.

### Énoncé 4 (4points):

Ecrire un programme principal en langage C++ qui demande à l'utilisateur un entier  $n$  et un réel  $x$  puis calcule et affiche la somme suivante :  $S = x^1/1 + x^2/2 + \dots + x^n/n$ .  
(+2points si vous définissez et utilisez une fonction puissance qui calcule  $x^n$ )

# Premiers éléments du langage C,C++

## Les instructions

L'instruction `if` fait des comparaisons :

```
if (Nombre >= 0)
    printf ("C'est vrai\n");
else
    printf ("C'est faux\n");
```

L'instruction `for` est utilisée pour une boucle à nombre fixe d'itérations :

```
for (i = 0; i < 20; i++)
    Tableau[i] = i;
```

Les boucles `while` et `do` servent à boucler tant que la condition en paramètre est vraie, avec la différence que la boucle `while` évalue la condition AVANT les itérations, alors que la boucle `do` l'évalue seulement APRÈS. Il s'en suit donc qu'une boucle `do` est toujours exécutée au moins une fois, quelle que soit la condition.

```
i = 0;
while (i < 20)
{
    Tableau[i] = i;
    i++;
}
```

```
i = 0;
do
{
    Tableau[i] = i;
    i++;
}
while (i < 20);
```

L'instruction `switch` sert à départager les instructions en fonction de la valeur d'une variable :

```
switch (i)
{
    case 1: printf ("La valeur de i est égale à un\n"); break;
    case 2: printf ("La valeur de i est égale à deux\n"); break;
    case 3: printf ("La valeur de i est égale à trois\n"); break;
    default: printf ("La valeur de i est égale à autre chose\n"); break;
}
```

Les types des variables s'établissent comme suit :

int	i, j, k;
int	Entier;
short	EntierDe16Bits;
long	EntierDe32Bits;
char	c; 8Bits
float	VirguleFlottante;
double	HautePrecision;
register int	ir;
unsigned char	Chaine[20];
unsigned char *	Pointeur;
int	TableauDEntiers[10][4];

<http://www4.uqo.ca/direction-services/sti/unix/langage-C.htm>

[http://www.linux-france.org/prj/embedded/sdce/sdce\\_course.formatted\\_to.html](http://www.linux-france.org/prj/embedded/sdce/sdce_course.formatted_to.html)

## Les entrées et sorties

### cin et cout

```
cin >> arg1 >> arg2...;
cout << "texte et réglage" << arg1 << "texte et réglage" << arg2...;
```

### scanf et printf

Les prototypes génériques de ces deux fonctions se présentent sous la forme :

```
scanf("control", &arg1, &arg2, ...);
printf("control", arg1, arg2, ...);
```

Types de conversion

type	signification
%c	caractère
%s	chaîne de caractères
%d	nombre entier en décimal
%e	nombre réel sous la forme mantisse/exposant [-]m.nnnnnne[+]-jxx
%E	nombre réel sous la forme mantisse/exposant en majuscule [-]m.nnnnnnE[+]-jxx
%f	nombre réel sous la forme [-]mmm.nnnnnn
%g	nombre réel sous la forme la plus courte entre les types %e et %f
%G	nombre réel sous la forme la plus courte entre les types %E et %f
%o	nombre entier en octal
%p	pointeur ou adresse de la valeur numérique
%u	nombre entier non signé en décimal
%x	nombre entier en hexadécimal
%X	nombre entier en hexadécimal ; lettres affichées en majuscules

## Exemple d'un programme simple

```
#include <iostream>
using namespace std;
```

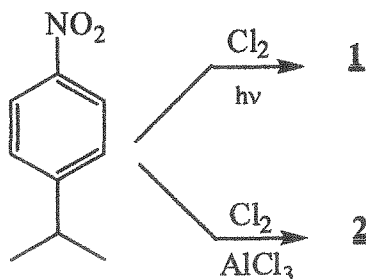
```
int main ()
{
    cout << "Bonjour le monde\n";
    system("pause");
    return 0;
}
```

Les opérateurs sont nombreux :

Opérateur	Opération
+ - * /	Addition, soustraction, multiplication, division
++ --	Incrémement, décrémentation
>> <<	Décalage de bits vers la droite et vers la gauche
&	Opérateurs binaires ET et OU
== !=	Comparaison : égalité et différence
< > <= >=	Comparaison : plus petit, plus grand, plus petit ou égal, plus grand ou égal
&&	Comparaison : ET et OU logiques
=	Affectation simple
+= -= *= /= &=	Affectation complexe
=	

**Epreuve de Chimie Organique**  
*Hydrocarbures et Fonctions Monovalentes*  
**Session Rattrapage**  
**(Durée 1H30')**

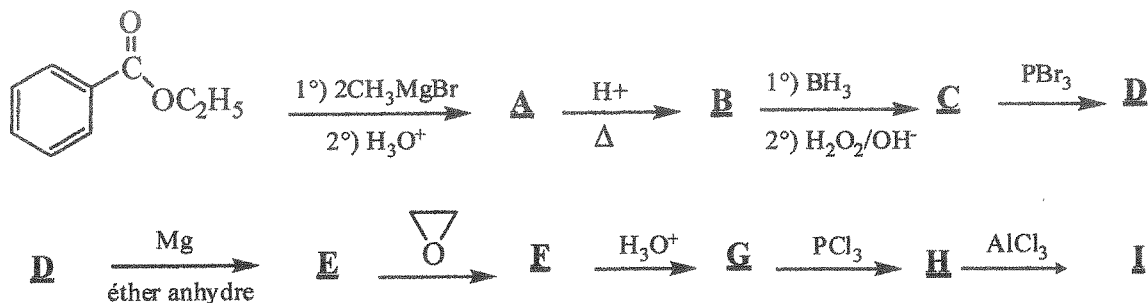
I- On donne les deux réactions suivantes :



1°) Donner la structure des produits **1** et **2** des deux réactions.

2°) Détailler le mécanisme de formation de **1** et **2**.

II- Soit la suite des réactions suivantes :

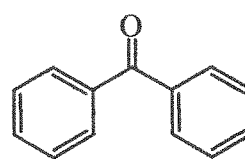
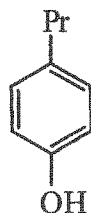
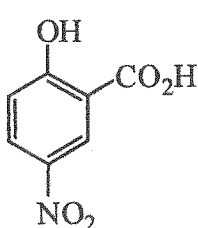
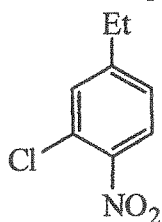


1°) Donner la structure des composés **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H** et **I**.

2°) Détailler le mécanisme de formation de **A**.

3°) Détailler le mécanisme de Formation de **C**.

III- A partir du benzène et de tous les réactifs organiques et minéraux, proposer une méthode de synthèse des composés suivants :





**Examen**  
(Durée : 1h30)

\*CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

**Questions de cours (3points):**

Quelle est la différence entre une variable normale et une variable de type pointeur ?

Quelle est la différence entre un tableau et une structure ?

Quelle est la différence entre une structure et une classe ?

**Énoncé 1 (6points):**

Ecrire une fonction en langage C++ qui reçoit en paramètre un entier n et qui retourne la factorielle de n (n!) : `int fact(int n)`.

Ecrire un programme principal en langage C++ qui demande à l'utilisateur un entier n puis calcule et affiche la somme suivante (en utilisant de préférence la fonction `fact`):

$$S = 1/1! + 1/2! + \dots + 1/n!$$

**Énoncé 2 (6points):**

Ecrire un programme en C++ qui demande à l'utilisateur de choisir la taille n d'un tableau de réels, puis lui demande de remplir ce tableau avec des notes. Le programme calcule et affiche la somme de toutes les notes, leur moyenne et la note maximale.

**Énoncé 3 (5point):**

Ecrire un programme en C++ qui demande à l'utilisateur de remplir une matrice carrée de taille 3x3. Le programme met à zéro tous les éléments de la diagonale puis affiche la matrice. Ensuite il calcule sa transposée puis l'affiche (la transposé d'une matrice est la transformation qui change les lignes en colonnes et inversement)

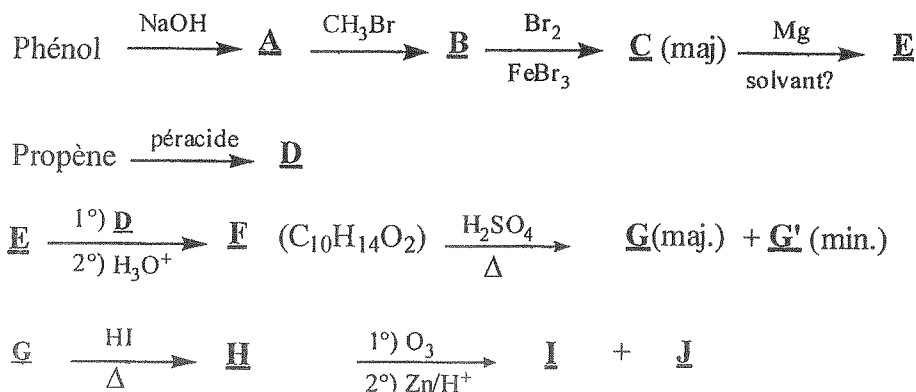
**Facultatif (2points):**

Corriger la troisième ligne de l'exercice suivant pour qu'il donne un résultat correct:

```
#include <iostream>
using namespace std ;
void min(int, int) ;
main()
{
    int a;
    cout<<"donner a " ;
    cin>>a ;
    if(min(a)==0) cout<<"a est positif" ; else cout<<"a est negatif" ;
}
int min (int a, int b)
{
    if(a<b) return a ; else return b;
}
```

**Epreuve de Chimie Organique**  
*Hydrocarbures et Fonctions Monovalentes*  
**Session normale**  
**(Durée 1H30')**

I- Soit la suite des réactions suivantes :

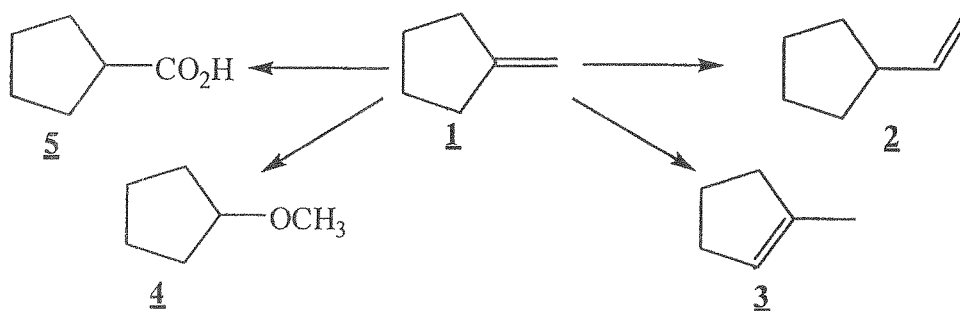


- 1°) Donner la structure des composés A, B, C, D, E, F, G, G', H, I et J.
- 2°) Quelle est la nature du solvant utilisé dans la réaction de préparation de E.
- 3°) Quelles sont les précautions à prendre pour préparer E.
- 4°) Quel nom porte la réaction de passage de G à H.
- 5°) Détailler le mécanisme de formation de F.

II- Lorsqu'on traite le composé A : (S)-1-chloro-1-phénylpropane par le méthanolate de sodium dans le méthanol on obtient un composé B optiquement inactif.

- 1°) Représenter dans l'espace le composé A.
- 2°) Quelle le type de mécanisme de formation de B ? Justifier votre réponse.
- 3°) Détailler le mécanisme de formation de B.
- 4°) Expliquer que la structure de A permet de prévoir un tel mécanisme.
- 5°) Dans le cas d'une réaction d'élimination quels produits obtient-on?

III- A partir du produit 1 et de tous les produits organiques et minéraux, proposer une méthode de synthèse des produits 2, 3, 4, et 5.



**Module de Thermodynamique & Cinétique**  
**Examen de Thermodynamique Chimique**

*Session de rattrapage*  
*(Durée 2H)*

On admettra que les phases gazeuses suivent le comportement du gaz parfait.

On prendra :  $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$   
 $1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 101325 \text{ Pa}$

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

**Exercice: (4 points)**

On considère, à 25 °C, une masse  $m=500 \text{ g}$  d'une solution S d'acétone  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (noté 1) et de chloroforme  $\text{CHCl}_3$  (noté 2) telle que la fraction molaire en acétone soit  $x_1 = 0,531$ .

Dans cette solution, les volumes molaires partiels sont :

$$\bar{V}_1 = 74,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \bar{V}_2 = 80,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les volumes molaires des constituants purs sont :

$$\bar{V}_1^{\circ} = 73,98 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \bar{V}_2^{\circ} = 80,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Déterminer le volume de la solution S,
- Quels volumes d'acétone et de chloroforme a-t-il fallu mélanger pour préparer la solution S ?

**Problème : (16 points)**

Pour les laboratoires, le dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) est commercialisé en bouteilles métalliques de différentes capacités.

La pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}}$  de  $\text{Cl}_2$  varie en fonction de la température selon la relation:

$$\ln P_{\text{sat}} (\text{atm}) = -\frac{2451,45}{T(K)} + 10,25 \quad \text{"Ln" désigne le logarithme népérien}$$

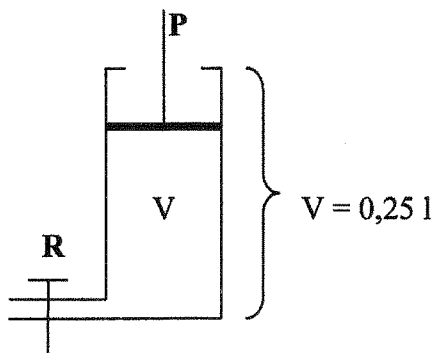
1°) On considère une bouteille de 0,44 litres contenant 450 g de dichlore.

- Quelle est la pression du gaz  $\text{Cl}_2$  à l'intérieur de la bouteille à la température de 20°C ?
- Y a-t-il une phase liquide dans la bouteille ? si oui, calculer sa masse.

2°) Quelle serait la pression à l'intérieur de la bouteille si celle-ci était portée accidentellement à la température de  $100^{\circ}\text{C}$  ?

3°) Une expérience menée dans un laboratoire nécessite l'utilisation de dichlore à l'état liquide : comment peut-on obtenir du dichlore liquide sous la pression atmosphérique normale ? Jusqu'à quelle température faudrait-il refroidir le gaz ?

4°) Pour cette expérience, on utilise un réacteur R muni d'un piston P (figure ci-dessous). Le réacteur de volume total  $V = 0,25$  litres est initialement rempli d'air sous la pression de 1 atm à la température de  $20^{\circ}\text{C}$ . On introduit ensuite dans ce réacteur, en utilisant la bouteille comme source, une quantité de dichlore telle que la pression totale à l'intérieur atteigne la valeur de 5 atm à la température de  $20^{\circ}\text{C}$ .



- a- Déterminer la composition, en fraction molaire, du mélange gazeux (air, dichlore) ainsi obtenu.
- b- Montrer que pour obtenir une masse de 1,42 g de dichlore liquide à l'intérieur du réacteur, il faut refroidir celui-ci à une température de  $-20^{\circ}\text{C}$ .
- c- Quelle à cette température, la pression totale à l'intérieur du réacteur ?
- d- Déterminer la densité par rapport à l'air du mélange gazeux.

5°) Une autre façon d'obtenir du dichlore à l'état liquide est de comprimer le mélange gazeux contenu dans le réacteur à l'aide du piston P.

- a- Le réacteur possédant une section de  $25\text{ cm}^2$ , de quelle hauteur faut-il abaisser le piston pour obtenir la même masse de dichlore à l'état liquide (1,42 g), la température étant maintenue constante à  $20^{\circ}\text{C}$ .
- b- Déterminer dans ce cas la pression totale à l'intérieur du réacteur.
- c- Quelle est la densité du mélange gazeux dans ces nouvelles conditions ?

**Donnée :**

-  $\text{Cl}_2$  :  $71\text{ g.mol}^{-1}$

**Module de Thermodynamique & Cinétique**  
**Examen de Thermodynamique Chimique**  
(Durée 2H)

On admettra que les phases gazeuses suivent le comportement du gaz parfait.

On prendra :  $T (K) = \theta(^{\circ}C) + 273$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 101325 \text{ Pa}$

**Problème n°1 : Etude d'un corps pur (10 points)**

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

**Données :**

Butane :

- Chaleur latente de vaporisation sous 1 atm :  $L_{\text{vap}} = 24 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Température d'ébullition normale sous  $P_o = 1 \text{ atm}$  :  $T_{\text{eb}} = -0,5^{\circ}C$
- Masse volumique du butane liquide  $\rho_l = 0,579 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $20^{\circ}C$

Eau:  $\ln P_{\text{sat}} (\text{torrs}) = -5285/T + 20,9$  où «  $\ln$  » désigne le logarithme népérien

1°) En utilisant les hypothèses habituelles, permettant d'intégrer l'équation de Clapeyron, établir, sous une forme numérique, l'équation donnant la variation de la pression de vapeur saturante,  $P_{\text{sat}}$  (atm) du butane en fonction de la température. On supposera que l'enthalpie de vaporisation du butane est indépendante de la température.

2°) On considère une bouteille neuve de butane, cylindrique (hauteur = 36 cm; diamètre=30,6cm) et contenant 12 kg de butane à la température de  $20^{\circ}C$ .

- Montrer qu'il existe une phase liquide et une phase vapeur à l'intérieur de la bouteille.
- Quelle est la valeur de la pression à l'intérieur de la bouteille?
- Déterminer les masses et les volumes des phases en présence. En déduire le pourcentage occupé par le liquide.

3°) La combustion complète du butane dans l'air conduit à la formation exclusive de gaz carbonique (non condensable à  $20^{\circ}C$ ) et d'eau. On introduit dans un ballon de 1 litre (initialement vide) à la température de  $20^{\circ}C$ , une masse de 116 mg de butane, puis de l'air sous la pression partielle  $P_{\text{air}}$ . On déclenche alors la réaction de combustion. A la fin de la réaction on laisse la température revenir à  $20^{\circ}C$ .

- Calculer la valeur minimale de  $P_{\text{air}}$  pour que la réaction de combustion soit complète.
- Le ballon a été rempli jusqu'à ce que  $P_{\text{air}} = 2 \text{ atm}$ . Y-a-t-il de l'eau liquide dans le ballon à la fin, et si oui, quelle masse ? Déterminer la composition du mélange obtenu.

**Problème n°2 : Etude d'un mélange idéal (10 points)**

On considère un mélange liquide idéal de deux constituants A et B à la température T. On désigne par  $x_A^l$  la fraction molaire du constituant A dans ce mélange.

Soit  $P_A$  la pression partielle du constituant A dans la phase vapeur en équilibre avec le mélange liquide à cette température. Soit  $P_A^\circ$  la pression de vapeur saturante du constituant A à la température T.

1°) En prenant comme référence le constituant A pur à la température T et sous la pression  $P_0 = 1 \text{ atm}$ , écrire l'expression des potentiels chimiques du constituant A :

- a) dans le mélange liquide,
- b) dans la phase vapeur.

2°) En utilisant la condition d'équilibre pour ce constituant, établir la relation liant  $P_A$ ,  $P_A^\circ$  et  $x_A^l$ . Cette relation constitue la loi de Raoult.

3°) En utilisant cette relation, établir l'équation de la courbe d'ébullition  $P = f(x_B^l)$  et celle de la courbe de rosée  $P = f(x_B^v)$ . Tracer schématiquement le diagramme isotherme correspondant.

4°) A  $25^\circ\text{C}$ , la pression de vapeur saturante du benzène vaut  $P_A^\circ = 12670 \text{ Pa}$ . On dissout, à  $25^\circ\text{C}$ , une masse  $m_B = 1,2 \text{ g}$  d'un corps B non volatil dans une masse  $m_A = 20 \text{ g}$  de benzène. La pression du benzène dans la phase vapeur est alors  $P_A = 12345 \text{ Pa}$ . Déterminer la masse molaire  $M_B$  du composé B.

5°) On réalise, à  $25^\circ\text{C}$ , un mélange liquide équimassique (même masse de chaque liquide) de benzène (noté A) et de toluène (noté B). Ce mélange peut être considéré comme idéal.

A cette température la pression de vapeur saturante du toluène est  $P_B^\circ = 28 \text{ torrs}$ .

- a) Déterminer la composition ( $x_A^l$  et  $x_B^l$ ) de la phase liquide et ( $x_A^v$  et  $x_B^v$ ) de la phase vapeur en équilibre.
- b) Montrer que  $x_A^v > x_A^l$  et ce pour tout mélange liquide (A+B).

Benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) :  $78 \text{ g.mol}^{-1}$

Toluène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ ) :  $92 \text{ g.mol}^{-1}$

----- Bonne chance



**Module de Thermodynamique & Cinétique**  
**Examen de Thermodynamique Chimique**  
(Durée 2H))  
-----

On admettra que les phases gazeuses suivent le comportement du gaz parfait.

On prendra :  $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 101325 \text{ Pa}$

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

**I- L'acétylène corps pur (8 points)**

L'acétylène  $C_2H_2$  est utilisé dans de nombreuses synthèses organiques telles que celle de l'acide acétique ou de composés insaturés servant à fabriquer des polymères. Brulé en présence d'oxygène, il permet d'obtenir des températures de l'ordre de 3000K dans les chalumeaux oxyacétyléniques.

Les coordonnées du point triple de  $C_2H_2$  sont égales à 192,6 K et 1,26 atm.

A 180K, sa pression de sublimation est égale à 0,48 atm.

A 210K, sa pression de vaporisation est égale à 3,00 atm.

1°) En admettant que l'équation de Clapeyron puisse être simplifiée et intégrée en utilisant les trois hypothèses classiques, calculer:

- a) La chaleur latente de sublimation  $\Delta H_s$  de  $C_2H_2$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ .
- b) La température à laquelle la pression de sublimation de  $C_2H_2$  est égale à 1 atm.
- c) La chaleur latente de vaporisation  $\Delta H_v$  de  $C_2H_2$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ .
- d) La pression de vapeur saturante (en atm) de  $C_2H_2$  à 200 K.

2°) Tracer schématiquement le diagramme du corps pur  $C_2H_2$  (coordonnées T, P) en mentionnant tous les points donnés ou calculés précédemment. Ajouter sur le diagramme le point critique (308,3 K, 61 atm).

## II- Conditionnement éventuel de l'acétylène en bouteille métallique (4 points)

Etant donné les constantes critiques de  $C_2H_2$ , ce gaz pourrait être livré en bouteille métallique, sous forme partiellement liquéfié.

Les masses volumiques de liquide et vapeur en équilibre à 290 K étant respectivement égales à  $411 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $73,2 \text{ kg.m}^{-3}$ .

1°) Quel serait le volume occupé par le liquide dans une bouteille de 40 litres dans laquelle on introduit 6 kg de  $C_2H_2$  à cette température ?

2°) Quelle est la pression à l'intérieure de la bouteille ?

## III- Conditionnement réel de l'acétylène (8 points)

En réalité il est très dangereux de stocker et d'utiliser  $C_2H_2$  sous pression trop élevée à cause de son instabilité et de son inflammabilité. C'est pourquoi on conditionne  $C_2H_2$  en bouteille métallique dans laquelle on a préalablement introduit un solvant liquide tel que l'acétone  $CH_3COCH_3$ .

L'acétylène est ensuite dissous dans l'acétone en quantité telle que la pression de gaz dans l'espace laissé libre par le solvant saturé de  $C_2H_2$ , n'excède pas 20 atm.

Bien que les solutions liquides d'acétone (constituant A) et d'acétylène (constituant B) ne soient pas idéales et que les vapeurs ne se comportent pas comme des gaz parfaits dans de telles conditions, nous considérons cependant dans cette partie que tel est le cas.

1°) A 290 K la pression de vapeur saturante de l'acétone  $P_A^\circ$  est égale à 0,2 atm et celle de  $C_2H_2$   $P_B^\circ$  est de 40 atm.

a) Quel est le composé le plus volatil ?

b) Calculer pour les pressions totales égales à 18 atm, 5 atm et 1 atm, les compositions des phases liquides  $x_B^l$  et vapeur  $x_B^v$  en équilibre à 290 K, en fractions molaires de  $C_2H_2$ .

c) Montrer que  $x_B^v > x_B^l$  et ce pour tout mélange liquide (A+B).

2°) Tracer schématiquement le diagramme binaire isotherme correspondant. Indiquer les courbes d'ébullition et de rosée et les phases présentes dans chaque domaine.

3°) La masse volumique de l'acétone est égale à  $790 \text{ kg.m}^{-3}$  à 290 K. Quel volume d'acétone (en litres) faut-il utiliser pour dissoudre 6 kg de  $C_2H_2$  sous une pression totale de 18 atm ?

4°) Pourquoi ne faut-il pas utiliser la bouteille lorsque la pression totale est inférieure à 5 atmosphères ?

5°) Pourquoi ne faut-il pas utiliser la bouteille en position couchée ?

*Module de Thermodynamique & Cinétique*  
**Epreuve de Thermodynamique Chimique**  
Durée 2H

Toutes les vapeurs seront considérées comme un gaz parfait.

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 101325 \text{ Pa}$$

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

**Problème:**

**Partie A : Etude de l'équilibre liquide  $\leftrightarrow$  vapeur de l'eau pure :**

1°) La pression de vapeur d'eau au-dessus de l'eau liquide est de 9,21 torrs à 10°C et 233,7 torrs à 70°C.

- Rappeler les hypothèses qui, appliquées à l'équation de Clapeyron pour l'équilibre de vaporisation, permettent de conclure que la représentation de  $\ln P$  en fonction de  $1/T$  est une droite.
- Etablir alors l'équation de la courbe de vaporisation de l'eau, sous la forme :

$$\ln P(\text{atm}) = \frac{A}{T(K)} + B \quad \text{« Ln » étant le logarithme népérien}$$

- En déduire l'enthalpie de vaporisation  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$  et l'entropie de vaporisation  $\Delta_{\text{vap}} S^\circ$  de l'eau.
- Vérifier la validité de l'équation de la courbe de vaporisation en déterminant la température d'ébullition normale de l'eau.

2°) La relation suivante donne la pression atmosphérique  $P$  (en atmosphères) en fonction de l'altitude  $z$  (en kilomètres) :

$$\log_{10} P = 5,26 \log_{10} (1 - 0,0226z)$$

Estimer la température d'ébullition de l'eau au sommet de Toubkal ( $z = 4167 \text{ m}$ ).

3°) Calculer la température d'ébullition de l'eau dans une cocotte-minute dont la soupape pèse 50 grammes et dont l'orifice d'échappement de la vapeur a un diamètre de 3 mm. La pression extérieure étant égale à une atmosphère.

**Donnée :**  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$

**Partie B : Etude du mélange eau-glycol.**

Le mélange eau-glycol peut être utilisé comme un antigel dans les circuits de refroidissement des automobiles. Dans cette partie on se propose de préparer un mélange antigel pour protéger le circuit de refroidissement du moteur, en hiver, lorsque la température baisse en dessous du 0°C. La pression est constante et égale à 1 atm.

Pour alléger les expressions, on notera l'eau le constituant (1) et le glycol le constituant (2).

1°) L'eau et le glycol forment, à l'état liquide, une solution idéale et ne sont pas miscibles à l'état solide.

- a) Donner les expressions des potentiels chimiques des deux constituants du mélange antigél dans la phase liquide et dans la phase solide.
- b) Soient  $\Delta_{fus}H_1^\circ$  et  $T_1^\circ$  l'enthalpie et la température de fusion de l'eau pure. Etablir l'expression donnant la fraction molaire du glycol dans le mélange antigél en fonction de  $\Delta_{fus}H_1^\circ$ ,  $T_1^\circ$  et la température  $T$  d'apparition des cristaux de glace lors du refroidissement du mélange (1 + 2).

*On utilisera, tout particulièrement, la condition d'équilibre entre la phase solide et la phase liquide du constituant (1).*

2°) Sachant que l'on veut préserver le circuit de refroidissement jusqu'à une température de  $-20^\circ\text{C}$ , calculer la fraction molaire du glycol que doit contenir un mélange eau-glycol pour que l'eau ne gèle pas jusqu'à cette température.

3°) La masse volumique du glycol vaut  $1,11 \text{ g.cm}^{-3}$ , celle de l'eau liquide  $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$ , ces valeurs varient peu avec la température. Le système de refroidissement a un volume total de 6,5 litres. Quel volume de glycol faudra-t-il introduire dans le circuit ?

4°) Jusqu'à quelle température pourrait-on protéger le circuit de refroidissement avec un mélange antigél de fraction molaire 0,10 en glycol.

5°) Montrer que, dans les conditions précédentes, pour une solution diluée du composé (2) dans le composé (1), considéré comme le solvant, l'expression de l'abaissement de la température de congélation de la solution considérée peut se mettre sous la forme :

$$\Delta T_f = \left( \frac{RT_1^{\circ 2}}{\Delta_{fus}H_1^\circ} M_1 \right) b_2$$

expression dans laquelle  $\Delta_{fus}H_1^\circ$  et  $T_1^\circ$  désignent l'enthalpie et la température de fusion du composé 1 (solvant) pur.  $\Delta T_f = T_1^\circ - T$ , où  $T$  est la température d'apparition des cristaux de (1) pur lors du refroidissement du mélange (1 + 2) de molalité  $b_2$ .

**Données :**

$$\Delta_{fus}H_1^\circ = 6010 \text{ J. mol}^{-1}$$

$$T_1^\circ = 273 \text{ K sous } P_0 = 1 \text{ atm}$$

glycol :  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$

**Module de Thermodynamique & Cinétique**  
**Epreuve de Thermodynamique Chimique**  
**(Session de rattrapage)**  
(Durée 1H30)  
-----

\*CLUB NAJAH\*  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

**Exercice n°1 :**

Lors d'une séance de Travaux Pratiques, un étudiant cherche à préparer, à 25°C, un litre d'une solution en mélangeant 600 cm<sup>3</sup> d'eau et 400 cm<sup>3</sup> d'éthanol. Dans cette solution, les volumes molaires partiels de l'eau (noté 1) et de l'éthanol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (noté 2) sont :

$$\bar{V}_1 = 17,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_2 = 54,70 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les volumes molaires des constituants purs sont:

$$\bar{V}_1^\circ = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_2^\circ = 58 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Déterminer le volume V de la solution que cet étudiant obtiendrait à la suite de ce mélange.
- Quel conseil donneriez-vous à cet étudiant pour l'aider à bien mener son expérience ?
- Déterminer alors les volumes d'eau et d'éthanol que cet étudiant doit mélanger pour obtenir un volume V' = 1000 cm<sup>3</sup> de mélange ayant la même composition molaire que le mélange précédent.

**Exercice n°2:**

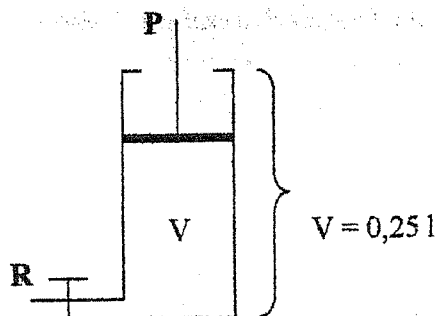
Pour les laboratoires, le dichlore (Cl<sub>2</sub>) est commercialisé en bouteilles métalliques de différentes capacités.

1°) On considère une bouteille de 0,44 litres contenant 450 g de dichlore. Quelle est la pression du gaz Cl<sub>2</sub> à l'intérieur de la bouteille à la température de 20°C ? y a-t-il une phase liquide dans la bouteille ? si oui, calculer sa masse ?

2°) Quelle serait la pression à l'intérieur de la bouteille si celle-ci était portée accidentellement à la température de 100°C ?

3°) Une expérience menée dans un laboratoire nécessite l'utilisation de dichlore à l'état liquide : comment peut-on obtenir du dichlore liquide sous la pression atmosphérique normale ?

4°) Pour cette expérience, on utilise un réacteur R muni d'un piston P (figure ci-dessous). Le réacteur de volume total  $V = 0,25$  litres est initialement rempli d'air sous la pression de 1 atm à la température de  $20^\circ\text{C}$ . On introduit ensuite dans ce réacteur, en utilisant la bouteille comme source, une quantité de dichlore telle que la pression totale à l'intérieur atteigne la valeur de 5 atm à la température de  $20^\circ\text{C}$ .



- Déterminer la composition, en fraction molaire, du mélange gazeux (air, dichlore) ainsi obtenu.
- Montrer que pour obtenir une masse de 1,42 g de dichlore liquide à l'intérieur du réacteur, il faut refroidir celui-ci à une température de  $-20^\circ\text{C}$ .
- Quelle à cette température, la pression totale à l'intérieur du réacteur ?
- Déterminer la densité par rapport à l'air du mélange gazeux.

**Données :**

- La pression de vapeur saturante de  $\text{Cl}_2$  en fonction de la température :

$$\ln P_{\text{sat}}(\text{atm}) = \frac{-2451,45}{T(\text{K})} + 10,25$$

- Le volume de la phase liquide est négligeable dans la question 4°).
- La phase gazeuse est supposée se comporter comme un gaz parfait.
- $\text{Cl}_2$  :  $71 \text{ g.mol}^{-1}$

*Module de Thermodynamique & Cinétique*  
**Examen de Thermodynamique Chimique**  
(Session de rattrapage)  
(Durée 2H)  
-----

On admettra que les phases gazeuses suivent le comportement du gaz parfait.

On prendra :  $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 101325 \text{ Pa}$

**Problème 1 : Préparation d'un mélange antigel (10 points)**

**Données :**

Température de fusion normale de la glace :  $T_1^{\circ} = 273 \text{ K}$

Enthalpie molaire de fusion de la glace, à 273 K sous 1 atm :  $\Delta H_1^{\circ} = 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Température de fusion normale du glycol :  $T_2^{\circ} = 261 \text{ K}$

Enthalpie molaire de fusion du glycol, à 261 K sous 1 atm :  $\Delta H_2^{\circ} = 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Masse molaire du glycol =  $62 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Le mélange antigel est constitué d'eau et de glycol. Ce mélange est utilisé dans les circuits de refroidissement des véhicules pour empêcher la cristallisation de l'eau, en hiver, lorsque la température baisse.

Dans tout le problème, la pression est constante et égale à 1 atm et les enthalpies molaires de fusion de l'eau et du glycol seront considérées indépendantes de la température.

Pour alléger les expressions, on notera l'eau le constituant (1) et le glycol le constituant (2).

1°) L'eau et le glycol forment, à l'état liquide, une solution idéale **et ne sont pas miscibles à l'état solide.**

- Donner les expressions des potentiels chimiques des deux constituants du mélange antigel dans la phase liquide et dans la phase solide.
- Dans l'objectif de préserver le système de refroidissement jusqu'à une température de  $-10^{\circ}C$ , calculer la fraction molaire du glycol que doit contenir un mélange eau-glycol pour que la solution ne gèle pas.  
*On utilisera, tout particulièrement, la condition d'équilibre entre la phase solide et la phase liquide du constituant (1).*

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

2°) La masse volumique du glycol vaut  $1,11 \text{ g.cm}^{-3}$ , celle de l'eau liquide  $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$ , ces valeurs varient peu avec la température. Le système de refroidissement a un volume total de 6,5 litres. Quel volume de glycol faudra-t-il introduire dans le circuit ?

3°) Normalement, on peut préserver le système de refroidissement jusqu'à une température minimale  $T_E$ , en utilisant un mélange eau-glycol de composition  $x_E$  en glycol.

- Etablir l'équation permettant de déterminer  $x_E$  en fonction de  $T_1^\circ$ ,  $T_2^\circ$  et  $\Delta H_2^\circ$ .
- Calculer alors  $x_E$ . En déduire la valeur de  $T_E$ .

**Problème 2 : Etude d'un mélange idéal : (10 points)**

On considère un mélange liquide idéal de deux constituants A et B à la température T. On désigne par  $x_A^l$  la fraction molaire du constituant A dans ce mélange.

Soit  $P_A$  la pression partielle du constituant A dans la phase vapeur en équilibre avec le mélange liquide à cette température. Soit  $P_A^\circ$  la pression de vapeur saturante du constituant A à la température T.

1°) En prenant comme référence le constituant A pur à la température T et sous la pression  $P_0 = 1 \text{ atm}$ , écrire l'expression des potentiels chimiques du constituant A :

- dans le mélange liquide,
- dans la phase vapeur.

2°) En utilisant la condition d'équilibre pour ce constituant, établir la relation liant  $P_A$ ,  $P_A^\circ$  et  $x_A^l$ . Cette relation constitue la loi de Raoult.

3°) A  $25^\circ\text{C}$ , la pression de vapeur saturante du benzène vaut  $P_A^\circ = 12670 \text{ Pa}$ . On dissout, à  $25^\circ\text{C}$ , une masse  $m_B = 1,2 \text{ g}$  d'un corps B non volatil dans une masse  $m_A = 20 \text{ g}$  de benzène. La pression du benzène dans la phase vapeur est alors  $P_A = 12345 \text{ Pa}$ . Déterminer la masse molaire  $M_B$  du composé B.

4°) On réalise, à  $25^\circ\text{C}$ , un mélange liquide équimassique (même masse de chaque liquide) de benzène (noté A) et de toluène (noté B). Ce mélange peut être considéré comme idéal. A cette température les pressions de vapeur saturantes du benzène et de toluène purs sont respectivement  $P_A^\circ = 95 \text{ torr}$  et  $P_B^\circ = 28 \text{ torr}$ .

Déterminer la composition ( $x_A^l$  et  $x_B^l$ ) de la phase liquide et ( $x_A^v$  et  $x_B^v$ ) de la phase vapeur en équilibre.

Benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) :  $78 \text{ g.mol}^{-1}$

Toluène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ ) :  $92 \text{ g.mol}^{-1}$



**Module de Thermodynamique & Cinétique**  
**Examen de Thermodynamique Chimique**  
Durée : 1H45

Tous les gaz sont supposés parfaits.

On prendra :  $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$  et  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $1 \text{ atm} = 760 \text{ torrs} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

**Exercice n°1 :**

On considère un mélange liquide idéal de deux constituants A et B à la température T. On désigne par  $x_A^l$  la fraction molaire du constituant A dans ce mélange.

Soit  $P_A$  la pression partielle du constituant A dans la phase vapeur en équilibre avec le mélange liquide à cette température.

Soit  $P_A^{\circ}$  la pression de vapeur saturante du constituant 1 à la température T.

1°) En prenant comme référence le constituant A pur à la température T et sous la pression  $P_0 = 1 \text{ bar}$ , écrire l'expression des potentiels chimiques du constituant A :

- dans le mélange liquide,
- dans la phase vapeur.

2°) En utilisant la condition d'équilibre pour ce constituant, établir la relation liant  $P_A$ ,  $P_A^{\circ}$  et  $x_A^l$ . Cette relation constitue la loi de Raoult.

3°) A  $25^{\circ}C$ , la pression de vapeur saturante du benzène vaut  $P_A^{\circ} = 12670 \text{ Pa}$ . On dissout, à  $25^{\circ}C$ , une masse  $m_B = 1,2 \text{ g}$  d'un corps B non volatil dans une masse  $m_A = 20 \text{ g}$  de benzène. La pression du benzène dans la phase vapeur est alors  $P_A = 12345 \text{ Pa}$ . Déterminer la masse molaire  $M_B$  du composé B.

4°) On réalise, à  $25^{\circ}C$ , un mélange liquide équimassique (même masse de chaque liquide) de benzène (noté A) et de toluène (noté B). Ce mélange peut être considéré comme idéal. A cette température les pressions de vapeur saturantes du benzène et de toluène purs sont respectivement  $P_A^{\circ} = 95 \text{ torrs}$  et  $P_B^{\circ} = 28 \text{ torrs}$ .

Déterminer la composition ( $x_A^l$  et  $x_B^l$ ) de la phase liquide et ( $x_A^v$  et  $x_B^v$ ) de la phase vapeur en équilibre.

Benzène ( $C_6H_6$ ) :  $78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Toluène ( $C_6H_5-CH_3$ ) :  $92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Exercice n°2 :**

**A- RELATION DE CLAPEYRON :**

Soit un corps pur C en équilibre, à T et p, sous deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Soient  $\overline{S}_{\alpha}$ ,  $\overline{S}_{\beta}$ ,  $\overline{V}_{\alpha}$  et  $\overline{V}_{\beta}$  les entropies et les volumes molaires de C dans ces deux phases à l'équilibre.

1°) Exprimer  $d\mu_{\alpha}$  et  $d\mu_{\beta}$  du corps C en fonction des variables p et T,

2°) Ecrire la condition, portant sur les potentiels chimiques, traduisant l'équilibre entre les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  à la température  $T$  sous la pression  $p$ .

En déduire une expression donnant  $\frac{dp}{dT}$  en fonction de  $\overline{S}_\alpha$ ,  $\overline{S}_\beta$ ,  $\overline{V}_\alpha$  et  $\overline{V}_\beta$ .

3°)  $\overline{\Delta H}(\alpha \rightarrow \beta)$  représente l'enthalpie molaire de changement de phases, donner alors l'expression de la relation de Clapeyron.

## B-APPLICATIONS :

### 1°) Fusion de la glace :

- Par application de l'équation établie en 3°), déterminer la température de fusion  $T_f$  de la glace sous une pression  $P = 100$  atm.
- Expliquer pourquoi il est logique que cette température soit inférieure à la température de fusion normale de la glace (sous une pression de 1 atm).

Données supposées indépendantes de  $p$  et de  $T$  dans cette question :

Masse volumique de l'eau liquide :  $\rho_l = 1,000 \text{ g.cm}^{-3}$

Masse volumique de la glace :  $\rho_s = 0,917 \text{ g.cm}^{-3}$

Enthalpie molaire de fusion de la glace à 273 K sous 1 atm :  $\Delta_{fus}H^\circ = 6000 \text{ J.mol}^{-1}$

### 2°) Vaporisation de l'eau :

En négligeant le volume molaire de l'eau liquide devant celui de sa vapeur :

- Etablir l'expression donnant la pression de vapeur saturante  $P_{sat}$  (en atm) en fonction de la température.
- Observe-t-on le phénomène d'ébullition lorsqu'on place une tonne d'eau dans une chaudière à 150°C sous une pression de 5 atm ?

Données :

Température d'ébullition normale de l'eau :  $T_{eb}^\circ = 373 \text{ K}$

Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau à 373 K sous 1 atm :  $\Delta_{vap}H^\circ = 42750 \text{ J.mol}^{-1}$ .

Cette enthalpie sera supposée indépendante de la température.

### 3°) Point triple du naphthalène :

Au voisinage du point triple, la pression de vapeur  $p_l$  du naphthalène liquide et la pression de sublimation  $p_s$  du naphthalène solide varient en fonction de la température selon les relations suivantes :

$$\log p_l(\text{torrs}) = -\frac{2420}{T} + 7,77 \quad \text{et} \quad \log p_s(\text{torrs}) = -\frac{3450}{T} + 10,69$$

$\log$  désigne le logarithme décimal.

- Déterminer les coordonnées du point triple du naphthalène,
- Déterminer les enthalpies molaires de vaporisation et de sublimation, puis de fusion du naphthalène au voisinage du point triple.

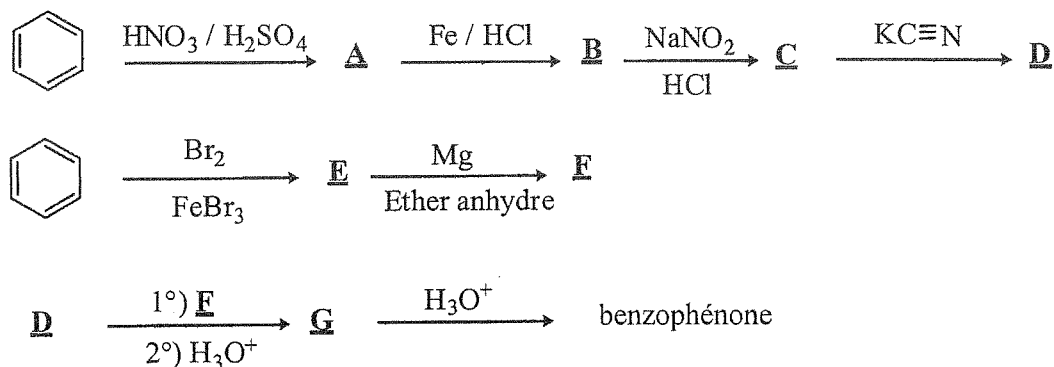
*Session de Rattrapage*  
**Epreuve de Chimie Organique Descriptive**  
(Durée 1H30')

\*CLUB NAJAH\*  
UCD.FS. EL JADIDA  
LE PRÉSIDENT

I- Le (2S)-2-bromobutane est traité par la soude pour conduire à un alcool, on remarque que la concentration de la base n'influe pas sur la vitesse de la réaction.

- 1°) Quel est le type de mécanisme de la réaction ? Justifier votre réponse.
- 2°) Détailler le mécanisme de la réaction.
- 3°) L'alcool obtenu est-il optiquement actif ? Justifier.
- 4°) Dans le cas d'une réaction d'élimination, quels produits obtient-on ?

II- Soit la suite des réactions suivantes:



- 1°) Donner la structure des composés A, B, C, D, E, F, G et du benzophénone.
- 2°) Détailler le mécanisme de formation de A.
- 3°) Détailler le mécanisme de formation de C.

III- Préciser la structure et la stéréochimie des produits obtenus lorsqu'on fait réagir le (E)-but-2-ène avec chacun des réactifs suivants:

- 1°) Peracides suivie d'hydrolyse acide.
- 2°)  $\text{KMnO}_4$  dilué à froid suivie d'hydrolyse.

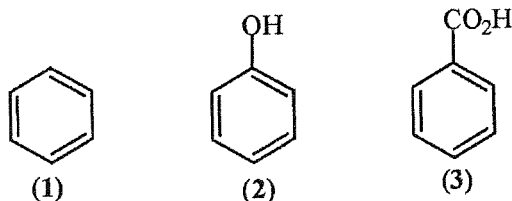
\*\*\*\*\*

*Session de Rattrapage*  
**Epreuve de Chimie Organique Descriptive**  
(Durée 1H30')

I) On fait réagir le (Z)-but-2-ène avec chacun des réactifs suivants (préciser la structure et la stéréochimie des produits obtenus):

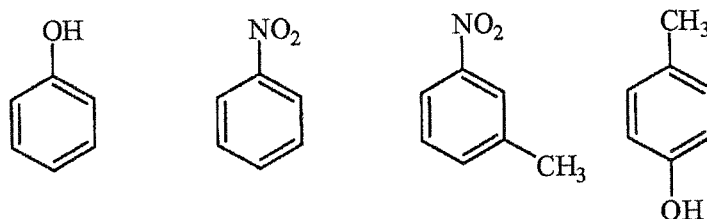
- 1°)  $\text{KMnO}_4$  diluée à froid.
- 2°)  $\text{Br}_2$ .
- 3°)  $\text{ClOH}$ .

II) On procède à la réaction d'alkylation des trois composés suivants:



On désigne par  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  les constantes de vitesse correspondantes.

- 1°) Classer ces constantes de vitesse par ordre décroissant en justifiant votre réponse.
- 2°) Détailler le mécanisme d'alkylation du benzène en précisant l'étape déterminante.
- 3°) a) Quel produit obtient-on lorsqu'on traite le benzène par le chlorure de propyle en présence de  $\text{AlCl}_3$ ? Justifier.  
b) Proposer une méthode de synthèse de propylbenzène.
- 4°) Indiquer, en justifiant votre réponse, la formule du (ou des) produit(s) obtenu(s) par mononitration de chacun des dérivés suivants :



III) Un alcool A de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  est préparé par action d'un organomagnésien B sur le méthanal :

- 1°) Indiquer les formules possibles pour A.
- 2°) Sachant que la déshydratation de A en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  donne un composé C et que l'ozonolyse de C suivie d'une hydrolyse dans des conditions oxydantes donne de l'acétone et un dégagement gazeux.  
Indiquer la formule de A, B et C.
- 3°) Expliquer le dégagement gazeux lors de l'ozonolyse de C.

\*\*\*\*\*

\*CLUB NAJAH\*  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

Département de chimie

Module Chimie Organique I  
(2<sup>ème</sup> élément)  
SMC S3 (Durée 1h30')

\*CLUB NAJAH\*  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRESIDENT

**I-** Le (R)-3-bromo-3-méthylhexane est traité par la soude. On remarque que la concentration de la base n'influe pas sur la vitesse de la réaction.

- 1- Donner le type et l'ordre de la réaction. Justifiez votre réponse.
- 2- Détailler le mécanisme de la réaction.
- 3- Le produit obtenu est-il optiquement actif ? Justifiez votre réponse.
- 4- Dans le cas d'une élimination, donner les structures de tous les produits obtenus?

**II-** Un hydrocarbure A de formule  $C_8H_{16}$  réagit avec une mole d'hydrogène en présence de nickel (Ni).

- L'oxydation de A en présence de permanganate de potassium ( $KMnO_4$ ) concentré à chaud conduit à un produit unique : la butanone.

- L'addition de brome ( $Br_2$ ) sur A conduit à un seul stéréoisomère B.

- L'hydrogénation catalytique de A conduit à un mélange de deux stéréoisomères C et C'.

Déterminer la structure de A et sa configuration. Justifier votre réponse.

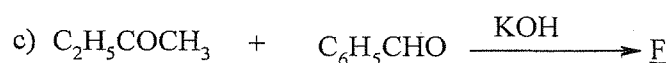
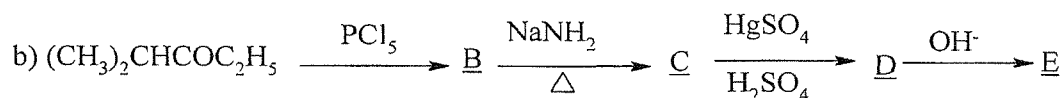
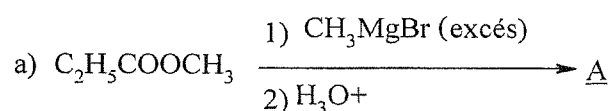
**III-** Donner les structures des principaux produits obtenus par monobromation en présence de  $FeBr_3$  des composés suivants. (Préciser dans chaque cas si la bromation est plus ou moins rapide que celle du benzène).

a- Acétophénone ( $C_6H_5COCH_3$ )

b- Méthoxybenzène ( $C_6H_5OCH_3$ )

c- p-Méthylacétophénone

**IV-** 1) Compléter les réactions suivantes : (les trois réactions sont indépendantes)



2) détailler le mécanisme des réactions a et c.

\*\*\*\*\*

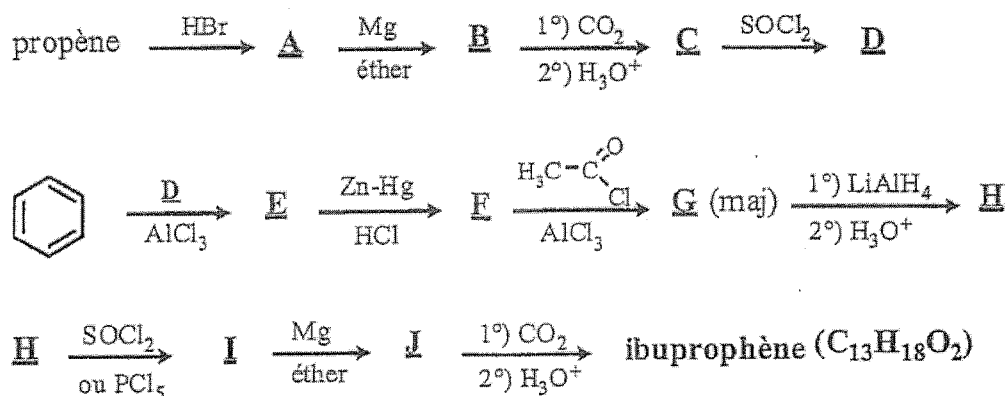
Epreuve de Chimie Organique Descriptive  
(Durée 1H30')

+CLUB NAJAH+  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRÉSIDENT

I) Le (2R, 3S)-2-bromo-3-méthylpentane est traité par la soude. On remarque que lorsqu'on fait varier la concentration de la soude, la vitesse de la réaction change.

- 1°) Donner l'expression de la vitesse de la réaction. Justifier votre réponse.
- 2°) Détailler le mécanisme de la réaction en précisant la stéréochimie du composé obtenu.
- 3°) Dans le cas d'une réaction d'élimination, détailler le mécanisme ainsi que la stéréochimie du composé obtenu majoritairement.

II- La synthèse de l'ibuprofène (anti-inflammatoire) est réalisée selon la séquence suivante:



- 1°) Donner les structures des composés A, B, C, D, E, F, G, H, I, J et l'ibuprofène.
- 2°) Détailler le mécanisme de formation de E.

III) A partir du propène et de tout réactif minéral ou organique, proposer une méthode de synthèse des produits suivants:

- 1°) propan-1-ol
- 2°) éthanol
- 3°) butan-1-ol
- 4°) 2-méthylpropan-1-ol.

\*\*\*\*\*

**Epreuve de cristallographie et radiocristallographie**  
**Module Chimie Minérale 2, Filières S.M.C. 4**  
**Durée : 1h30mn - Documents non autorisés**  
**Session de rattrapage**

**PARTIE A (CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE)**

- 1) Tracer la projection stéréographique de la classe de symétrie 4/m.
- 2) Donner la liste des opérations de symétrie de cette classe.
- 3) Calculer le degré de symétrie. Déduire s'il s'agit d'une classe holoèdre ou mérièdre.
- 4) A quel système cristallin peut-on associer cette classe de symétrie ?
- 5) Représenter le groupe d'espace  $P4/n$  dans le plan xoy avec l'origine sur un centre d'inversion.
- 6) Tracer toutes les opérations de symétrie du groupe.
- 7) Donner les positions générales équivalentes.

\*CLUB NAJAH\*  
UCD.FS.EL JADIDA  
LE PRÉSIDENT

**PARTIE B (RADIOCRISTALLOGRAPHIE)**

- 1) Qu'elles sont les différents domaines d'applications des rayons X ?
- 2) Pourquoi la diffraction X indique toujours la présence d'un centre de symétrie même pour les structures non centrosymétriques ?
- 3) Pour un mode de réseau C (face C centrée),
  - a. Donner les coordonnées réduites générales
  - b. Donner l'expression du facteur de structure  $F_{hkl}$
  - c. Déterminer la condition d'extinction.
- 4) Pour un composé cristallisant dans le système cubique avec  $a = 3,5 \text{ \AA}$ , la diffraction des RX par la famille (1 1 1) est observée à un angle  $2\theta = 44,80^\circ$ 
  - a. Calculer la distance réticulaire  $d_{111}$
  - b. Calculer la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X utilisés.

\*\*\*\*\*

Epreuve de cristallographie et radiocristallographie  
Module Chimie Minérale 2, Filières S.M.C. 4  
Durée : 1h30mn - Documents non autorisés

**PARTIE A (CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE)**

Sachant qu'un groupe d'espace admet les positions générales équivalentes suivantes :

$$(x,y,z) ; (\bar{x}, \bar{y}, z) ; (x, \bar{y}, z+1/2) ; (\bar{x}, y, z+1/2) ; \\ (x+1/2, y+1/2, z) ; (\bar{x}+1/2, \bar{y}+1/2, z) ; (x+1/2, \bar{y}+1/2, z+1/2) ; (\bar{x}+1/2, y+1/2, z+1/2)$$

- 1 - Trouver les éléments de symétrie qui relient les quatre premières positions.
- 2 - Quelle est la classe de symétrie correspondante ?
- 3 - S'agit-il d'une classe holoèdre ou mérièdre. Justifier votre réponse en calculant le degré de symétrie ?
- 4 - A quel système cristallin peut-on attribuer cette classe de symétrie ?
- 5 - Quel est le mode du réseau ?
- 6 - En déduire le symbole de ce groupe d'espace
- 7 - Tracer la projection de ce groupe dans le plan (xoy) en représentant tous les éléments de symétrie de ce groupe.

**PARTIE B (RADIOCRISTALLOGRAPHIE)**

- 1 - Quelle est la différence entre un rayonnement X dur et mou ? Lequel est utilisé pour la diffraction X ?
- 2 - Quelle est la condition pour qu'une famille de plan (h k l) diffracte les rayons X ?
- 3 - Pour une maille l'amplitude du rayonnement X diffracté s'écrit sous la forme :

$$A^{\text{maille}} = A^e \cdot \sum_{j=1}^n f_{aj} e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Que représentent les termes  $A^e$ ,  $f_{aj}$

- 4 - Soit un composé cristallisant dans le système cubique avec le mode de réseau F.
  - a - Donner les coordonnées réduites des positions générales
  - b - Donner l'expression du facteur de structure pour la famille réticulaire (h k l).
  - c - Calculer le facteur de structure pour la famille (1 2 1). Que peut-on conclure ?
- 3 - Sachant que la raie de diffraction de la famille (1 1 1) est enregistrée à  $2\theta = 28,1^\circ$ 
  - a - Calculer la distance réticulaire pour cette famille.
  - b - Calculer le paramètre a de la maille.

Données :

$$\lambda_{RX} = 1,5405 \text{ \AA}$$

\*\*\*\*\*

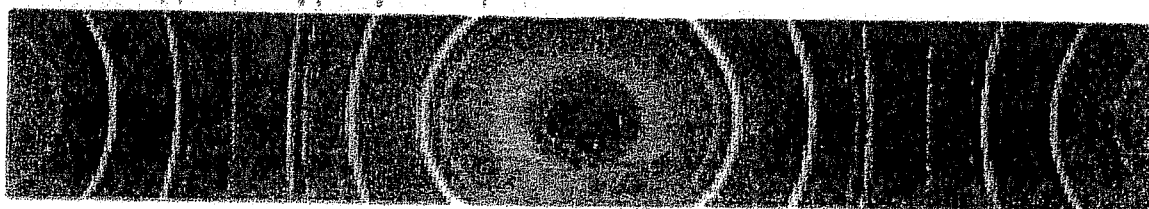


### EXAMEN DE CRISTALLOGRAPHIE :

1) Donner les projections stéréographiques des points (x, y, z) liés par la symétrie, dans les classes suivantes : 2, m, 3/m et 6.

2) Le groupe spatial d'un cristal orthorhombique conduit aux coordonnées suivantes d'un point en position générale : x, y, z ; -x, y, z ; x, -y, z + 1/2 ; -x, -y, z + 1/2  
à l'aide d'une projection sur le plan (001) déduire la nature de l'axe binaire [001] et des miroirs (100) et (010).

3) L'étude cristallographique du composé MgO par la méthode de Debye- Scherrer est représentée par la figure suivante



a) Déterminer le paramètre cristallographique a et le mode de réseau de MgO sachant qu' il est cubique.

b) Démontrer que l' intensité diffractée  $I_{hkl} = F_{hkl}^2 \cdot \rho \cdot [(1+\cos^2 2\theta)/\sin^2 \theta \cos \theta]$ ,  
a pour expressions pour les plans (111) et (200)

$$I_{111} = 16(f_{O^{2-}} - f_{Mg^{2+}})^2 \cdot 8 \cdot [(1+\cos^2 2\theta_{111})/\sin^2 \theta_{111} \cos \theta_{111}] \quad \text{et}$$

$$I_{200} = 16(f_{O^{2-}} + f_{Mg^{2+}})^2 \cdot 6 \cdot [(1+\cos^2 2\theta_{200})/\sin^2 \theta_{200} \cos \theta_{200}]$$

c) Recopier et compléter le tableau suivant

hkl	L(mm) mesurée	$\theta$	$\sin \theta / \lambda$	$f_{Mg^{2+}}$	$f_{O^{2-}}$	$ F_{hkl} $	$I_{hkl}$	$I/I_0 \times 100$
111				8.64	5.64			
200				8.256	4.865			

#### Données :

Rayon de la chambre de Debye-Scherrer :  $R = (180/2\pi) \text{ mm}$  Radiation  $\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$

L'intensité de diffraction est donnée par L'expression suivante :

$$I_{hkl} = F_{hkl}^2 \cdot \rho \cdot [(1+\cos^2 2\theta)/\sin^2 \theta \cos \theta]$$

$\rho$  : Multiplicité ; pour le plan (111)  $\rho = 8$  et pour le plan (200)  $\rho = 6$ .

$(1+\cos^2 2\theta)/\sin^2 \theta \cos \theta$  = Facteur de Lorentz polarisation.

$F_{hkl}$  = facteur de structure =  $\sum_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$ .

$f_j$  = facteur de diffusion atomique =  $[4\pi^2 (r)] [(\sin 4\pi r \sin$

CLUB NAJAL  
UCD.FS.ELJADIDA  
LE PRESIDENT

EPREUVE DE L'ELEMENT DE MODULE  
CRISTALLOGRAPHIE  
4<sup>ème</sup> SEMESTRE  
(Durée : 45mn)

Documents interdits

---

On considère le groupe d'espace  $Amm2$ .

1 – Quels sont : le mode de réseau (à expliciter), le groupe ponctuel, de Laue, le système cristallin et les paramètres correspondants à ce groupe d'espace.

2 – Faire la projection sur le plan (x O y) de ce groupe d'espace en représentant tous les éléments de symétrie. Figurer sur la même figure toutes les positions équivalentes à partir d'une position d'ordre générale x y z. et même celles dues au mode de réseau A.

3 – Schématiser tous les autres éléments de symétries régénérés par les éléments de symétrie de départ.

4 – Préciser les coordonnées des positions particulières possibles.

\*\*\*\*\*

### EXAMEN DE CRISTALLOGRAPHIE

I) On dispose de quatre anticathodes : Cuivre, Cobalt, Molybdène, Fer et on veut étudier par la diffraction des rayons X un cristal de Fer, sans exciter le rayonnement de fluorescence K(1,745Å).

Quelles sont les anticathodes qu'on doit utiliser ?

$$\lambda_{K\alpha}(Fe) = 1.932 \text{ Å}$$

$$\lambda_{K\alpha}(Co) = 1.79 \text{ Å}$$

$$\lambda_{K\alpha}(Mo) = 0.71 \text{ Å}$$

II) L'étude cristallographique par RX de KCl ( $\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ Å}$ ) a donné les résultats suivants :

2θ	28.3	40.5	50.2	58.6	66.4	73.7	87.6	94.5
$d_{hkl}$	3.15	2.22	1.815	1.573	1.40	1.284	1.112	1.048
hkl	100	110	111	200	210	211	220	221

a) Déterminer le mode de réseau de KCl en tenant compte que  $K^+$  et  $Cl^-$  sont isoelectroniques.

b) Déterminer le paramètre cristallographique sachant que KCl est cubique

Données : tableau donnant les valeurs  $(d_1/d_n)^2$  dans le système cubique « simple ».

	$(d_1/d_n)^2$						
P	1	2	3	4	5	6	8
I	1	2	3	4	5	6	7
F	1	4/3	8/3	11/3	12/3	16/3	19/3

III) L'étude structurale de L'oxyde de Titane  $TiO_2$  variété  $\alpha$  a montré qu'il est de symétrie  $P4_2/mnm$  et que les positions atomiques occupées par les ions  $Ti^{4+}$  et  $O^{2-}$  sont :

$$Ti^{4+} (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 1/2) \quad O^{2-} : \pm(u, u, 0) ; \pm(1/2 + u, 1/2 - u, 1/2) \quad \text{Avec } u = 0,361$$

1) Démontrer que le facteur de structure  $F_{(hkl)} = \sum f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$  a pour expressions pour les plans (110) et (200).

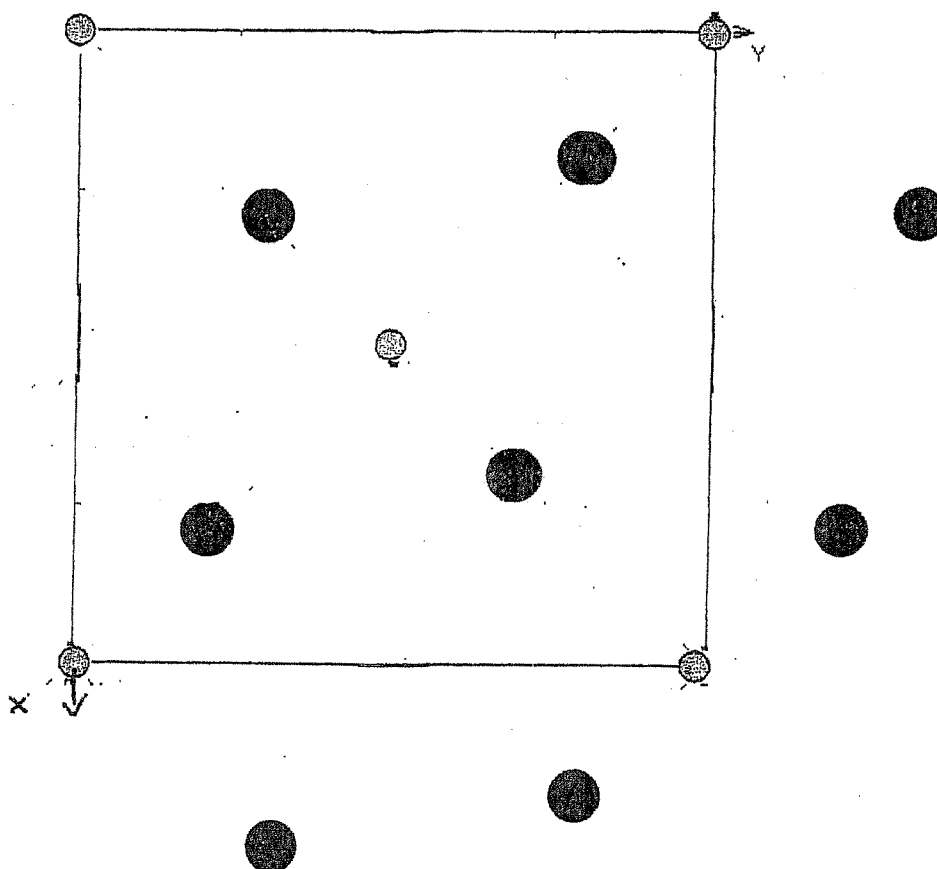
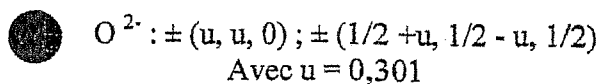
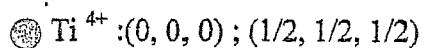
$$F_{(110)} = 2f_{Ti^{4+}} + 2fo^{2-} (\cos 4\pi u + 1) = 2[f_{Ti^{4+}} + fo^{2-}(X+1)] \quad \text{et}$$

$$F_{(200)} = 2f_{Ti^{4+}} + 2fo^{2-} (\cos 4\pi u) = 2[f_{Ti^{4+}} + 2X fo^{2-}] \quad \text{Avec } X = \cos 4\pi u$$

2) le rapport des facteurs de structure  $F_{(110)} / F_{(200)}$  étant égal à 3. Déterminer les deux valeurs mathématiquement possibles de la coordonnée fractionnaire  $u$  définissant la position de l'oxygène, sachant que les facteurs de diffusion des ions  $Ti^{4+}$  et  $O^{2-}$  valent respectivement 14 et 5.2 pour la réflexion 200 et 17.7 et 6.5 pour la réflexion 110.

3) Déterminer la classe de symétrie et le système cristallin de L'oxyde de Titane variété  $\alpha$ .

4) Représenter les éléments de symétrie  $4_2$ ,  $m$  et  $n$  sur la projection (001) de la structure.



5) Calculer la distance Ti-O, des ions situés dans le plan (xoy), correspondant à chacune des deux solutions calculées à la question N° 2.

.....  
 .....  
 .....

6) Sachant que  $r(\text{Ti}^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$  et  $r(\text{O}^{2-}) = 1.36 \text{ \AA}$ , confirmer que la vraie valeur de la coordonnée fractionnaire définissant la position de l'oxygène est  $u = 0,301$

.....  
 .....  
 .....