

Filière : BG

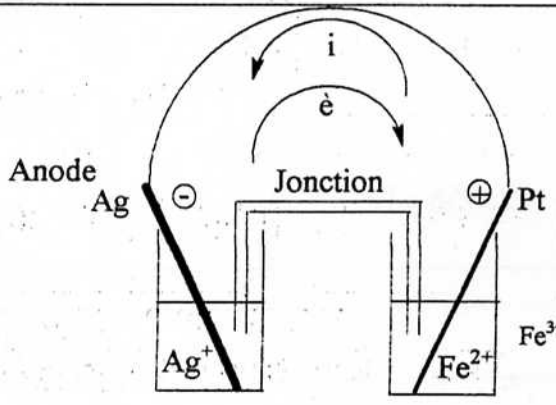


Partie I : Chimie Inorganique

Problème I: (7,5 pts/20)

I-1-a)	détails	total
$\left[\begin{array}{c} \ominus \\ \\ \text{C}=\text{N} \\ \end{array} \right]^{-}$	0,25 pt	0,25 pt
I-1-b)		
L'azote est plus électronégatif que le carbone.	0,25 pt	0,25 pt
I-1-c)		
Liaison dative: liaison de coordination : donneur (CN ⁻) ↔ accepteur (M)	0,25 pt	0,25 pt
I-2)		
Elément de transition : un élément qui a la configuration électronique : $[\text{gaz rare}] ns^x (n-1)d^y \quad 0 \leq x \leq 2; 0 \leq y < 10$	0,25 pt	
Caractéristiques: <ul style="list-style-type: none"> • Degrés d'oxydation multiple. • Caractère métallique. • Ils peuvent faire plusieurs liaisons de coordination (complexes colorés). 	0,5 pt	0,75 pt
I-3)		
Fe ²⁺ : [Ar]4s ⁰ 3d ⁶	0,25 pt	0,5 pt
Fe ³⁺ : [Ar]4s ⁰ 3d ⁵	0,25 pt	
I-4)		
 d_z^2	0,25 pt	1 pt
 $d_x^2-y^2$		
 d_{xz}		
 d_{yz}		
 d_{xy}		
Les cinq orbitales « d » sont dégénérées (même énergie) dans Fe ³⁺ libre	0,5 pt	
I-5-a)		
A ≡ [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	0,25 pt	1 pt
Ion hexacyano ferrate II	0,25 pt	
B ≡ [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	0,25 pt	
Ion hexa-aqua fer II	0,25 pt	

Problème II : (5,5 pts/20)

II-1-a)	détails	total
$\text{Ag} / \text{Ag}^+ (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}) // \text{Fe}^{3+} (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}) / \text{Fe}^{2+} (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}) / \text{Pt}$	0,5 pt	0,5 pt
II-1-b)		
$E_G = E_G^0 + 0,06 \times \log_{10} [\text{Ag}^+] = 0,68\text{V}$	0,5 pt	1,25 pt
$E_D = E_D^0 + 0,06 \times \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77\text{V}$	0,5 pt	
$\varepsilon = E_D - E_G = 0,09\text{V}$	0,25 pt	
II-1-c)		
 <p style="text-align: center;"> $\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \quad \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ $\text{Ag} + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$ </p>	Polarité, i et ε 0,75 pt Schéma pile 0,25 pt Equations 0,5 pt	1,5 pt
II-2-a)		
$\text{Fe}^{2+} + 6.\text{CN}^- \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,5 pt	0,75 pt
$\text{Fe}^{3+} + 6.\text{CN}^- \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		
$E'_D = E_D^0 + 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E_D^0 + 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = 0,35\text{V}$		
$\varepsilon' = E'_D - E_G = -0,33\text{V}$	0,25 pt	
II-2-b)		
$\text{Ag}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \longrightarrow \text{Ag} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	0,5 pt	0,5 pt
Inversion de la polarité de la pile		
II-3)		
$E'_G = E_G^0 + 0,06 \times \log_{10} ([\text{Ag}^+]) = E_G^0 + 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \right) = 0,28\text{V}$	0,5 pt	1 pt
$\varepsilon'' = E'_D - E'_G = 0,35 - 0,28 = 0,07\text{V}$	0,25 pt	
Une nouvelle inversion de la polarité des électrodes.	0,25 pt	

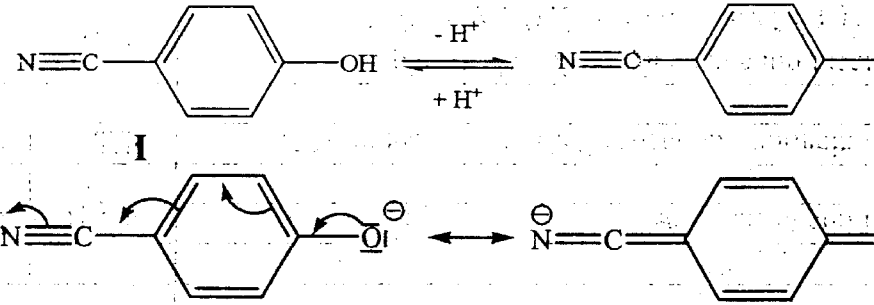
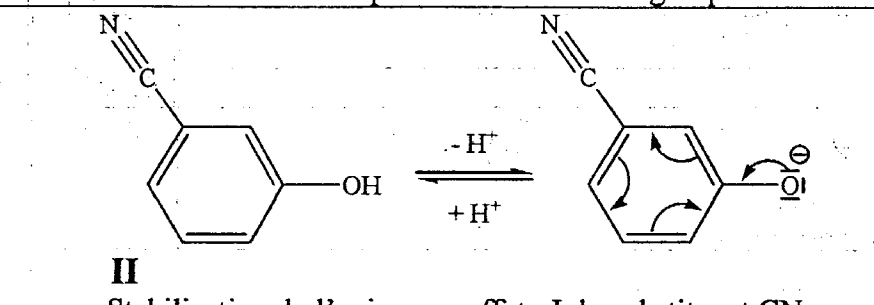
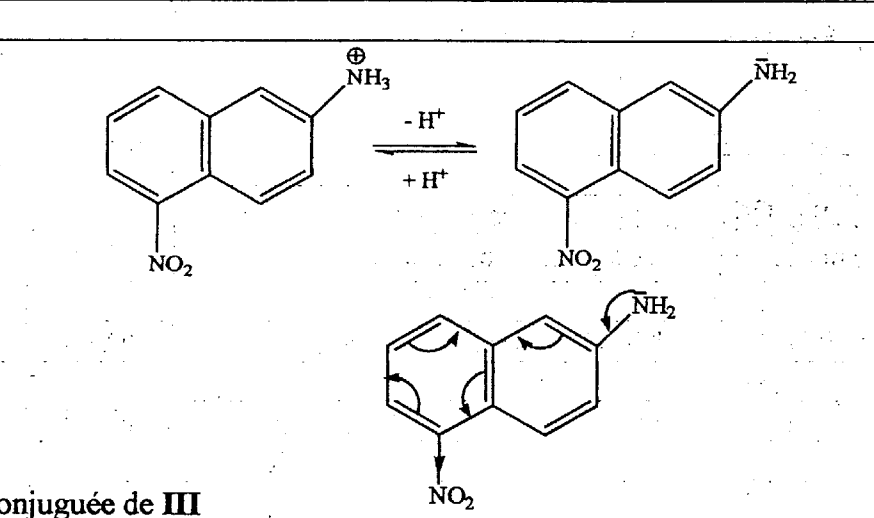
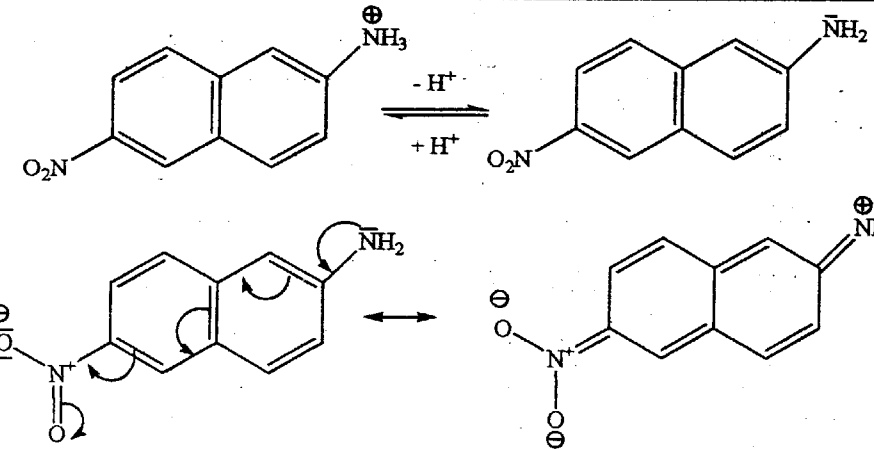
Problème III : (7,0 pts/20)

III-1)	détails	total
$\text{HX}_{(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{X}_{2(g)}$ $1-\alpha \qquad \qquad \frac{\alpha}{2} \qquad \qquad \frac{\alpha}{2}$	0,25 pt	1 pt
$K_p = \frac{\sqrt{P_{\text{H}_2}} \times \sqrt{P_{\text{X}_2}}}{P_{\text{HX}}} = \frac{\sqrt{\frac{\alpha}{2}} \times \sqrt{\frac{\alpha}{2}}}{(1-\alpha)} = \frac{\alpha}{2 \times (1-\alpha)}$	0,5 pt	
Pour X=Cl : $\alpha = 4,1 \times 10^{-3}$ $T=2000\text{K}$ $(K_p)_{\text{HCl}} = \frac{\alpha}{2 \times (1-\alpha)}$ Application numérique: $(K_p)_{\text{HCl}} = \frac{4,1 \times 10^{-3}}{2 \times (1 - 4,1 \times 10^{-3})} = 2,058 \times 10^{-3}$	0,25 pt	
III-2)		
$(K_p)_{\text{HI}} = 2 \times 10^4 \times 2,058 \times 10^{-3} = 41,16$	0,25 pt	1 pt
$(K_p)_{\text{HI}} = \frac{\alpha}{2 \times (1-\alpha)} = 41,16$	0,5 pt	
$\alpha = \frac{2 \times (K_p)_{\text{HI}}}{1 + 2 \times (K_p)_{\text{HI}}} = 0,988$	0,25 pt	
III-3)		
$\Delta_r G^0 = -R \times T \times \text{Ln}(K_p)$	0,25 pt	0,75 pt
Pour HCl : $\Delta_r G^0 = -8,314 \times 2000 \times \text{Ln}(2,058 \times 10^{-3}) = 102,86 \text{ kJ.mol}^{-1}$	0,25 pt	
Pour HI : $\Delta_r G^0 = -8,314 \times 2000 \times \text{Ln}(41,16) = -61,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$	0,25 pt	
III-4)		
$P_{\text{H}_2} = \frac{10^{-2}}{1 + 2 \times 10^{-2}} = 9,8 \times 10^{-3}$ $P_{\text{I}_2} = \frac{10^{-2}}{1 + 2 \times 10^{-2}} = 9,8 \times 10^{-3}$ $P_{\text{HI}} = \frac{1}{1 + 2 \times 10^{-2}} = 0,98$ $Q_s = \frac{\sqrt{9,8 \times 10^{-3}} \times \sqrt{9,8 \times 10^{-3}}}{0,98} = 10^{-2} < (K_p)_{\text{HI}} = 41,16$	0,5 pt	1,25 pt
Le système évolue dans le sens direct.	0,25 pt	
$Q_s = \frac{\sqrt{9,8 \times 10^{-3}} \times \sqrt{9,8 \times 10^{-3}}}{0,98} = 10^{-2} > (K_p)_{\text{HCl}} = 2,058 \times 10^{-3}$	0,25 pt	
Le système évolue dans le sens inverse.	0,25 pt	

III-5)	détails	total	
<p>D'après la loi de Van't Hoff:</p> $\frac{d(\text{Ln}(K_p))}{dT} = \frac{\Delta H}{R \times T^2}$ $\int_{1000}^{2000} d(\text{Ln}(K_p)) = \int_{1000}^{2000} \frac{\Delta H}{R} \times \frac{dT}{T^2}$ $\text{Ln} \left(\frac{K_p(2000)}{K_p(1000)} \right) = \frac{\Delta H}{R} \times \left[\frac{1}{1000} - \frac{1}{2000} \right] = \frac{\Delta H}{2000 \times R}$ $\Delta H = 2000 \times R \times \text{Ln} \left(\frac{K_p(2000)}{K_p(1000)} \right)$	0,5 pt	1 pt	
<p>Pour HCl:</p> $\Delta H = 2000 \times 8,314 \times 10^{-3} \times \text{Ln} \left(\frac{2,058 \times 10^{-3}}{4,91 \times 10^{-11}} \right) = 291,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$	0,25 pt		
<p>Pour HI :</p> $\Delta H = 2000 \times 8,314 \times 10^{-3} \times \text{Ln} \left(\frac{41,16}{3,8 \times 10^{-2}} \right) = 116,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$	0,25 pt		
<p>III-6-a) $\text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)}$</p>			
<p>$V \searrow \quad P \nearrow \quad K_p$ est indépendante de P (pas d'effet).</p>	0,5 pt	0,5 pt	
<p>III-6-b)</p>			
<p>$n_{\text{H}_2} \nearrow \Rightarrow$ déplacement de l'équilibre dans le sens inverse.</p>	0,5 pt	0,5 pt	
<p>III-7)</p>			
<p>$\text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(g)} \quad (1)$</p> <p>$\text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \quad (2)$</p> <p>$2 \text{HI}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HCl}_{(g)} + \text{I}_{2(g)} \quad (3)$</p>	0,5 pt	1 pt	
<p>Nous remarquons que : $(3) = 2 \times ((1) - (2))$</p> $(K_p)_{(3)} = \left(\frac{(K_p)_{(1)}}{(K_p)_{(2)}} \right)^2$	0,25 pt		
<p>Application numérique :</p> $(K_p)_{(3)} = \left(\frac{3,8 \times 10^{-2}}{4,9 \times 10^{-11}} \right)^2 = 0,6 \times 10^{18}$	0,25 pt		

Partie B : Chimie organique

Problème I : (5,0 pts/20)

a)	détails	total
<p>I</p>  <p>Stabilisation de l'anion par effet -I et -M du groupement CN</p>	0,5 pt	
<p>II</p>  <p>Stabilisation de l'anion par effet -I du substituant CN</p>	0,5 pt	1,5 pt
<p>Donc $pK_a(I)=7,97$ et $pK_a(II)=8,37$ I est plus acide que II</p>	0,5 pt	
<p>b)</p>  <p>La base conjuguée de III La densité électronique sur l'azote est diminuée par effet -I du substituant NO₂</p>	0,5 pt	1,5 pt
	0,5 pt	

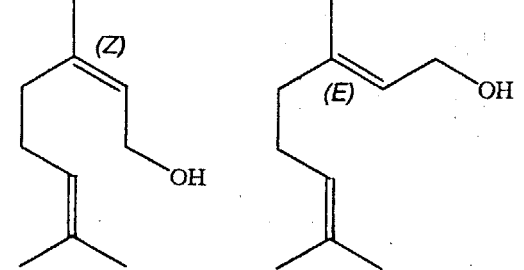
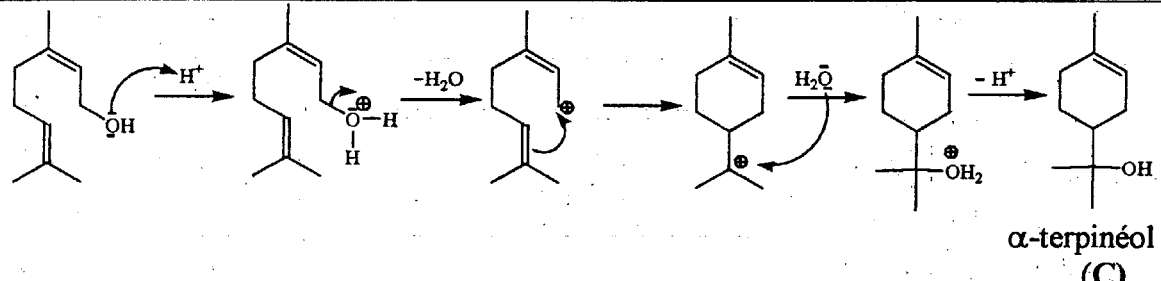
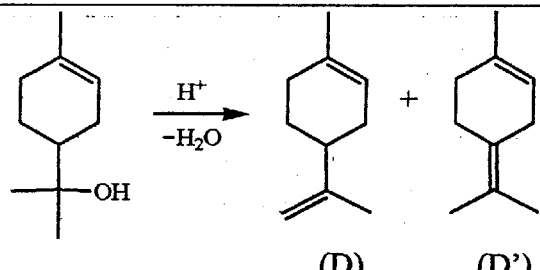
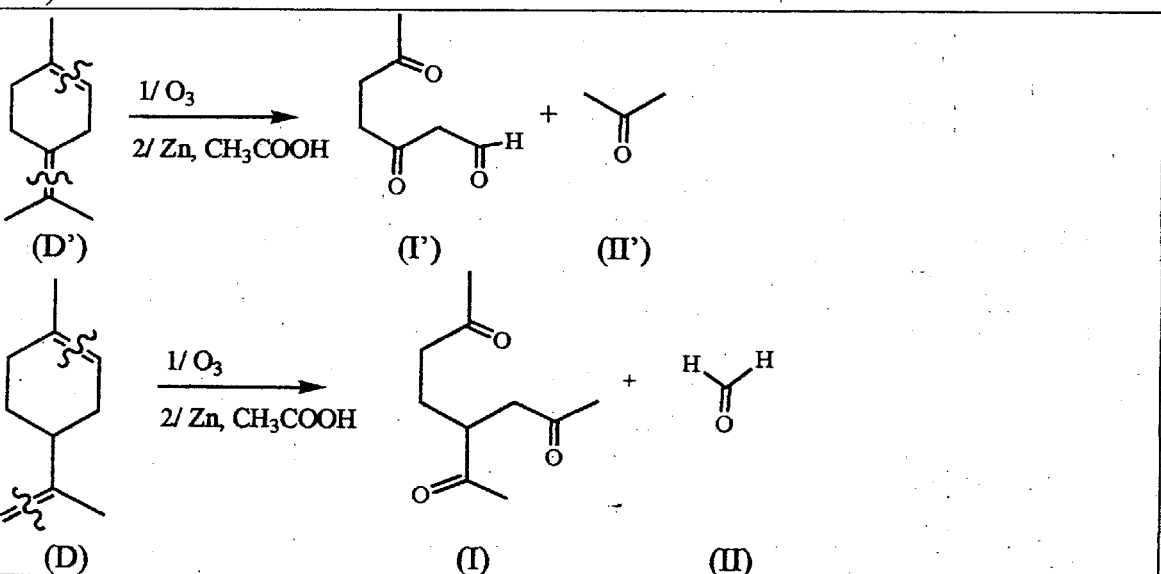
La densité électrique de l'azote est diminuée par effet -I et effet -M de NO ₂			
IV (pK _a =2,62) est plus acide que III (pK _a =3,06)		0,5 pt	
c)		détails	total
	et		
Les H(s) en α de la fonction C=O sont mobiles d'où le couple acido-basique considéré		0,5 pt	
		0,5 pt	2 pts
		0,5 pt	
Donc la base conjuguée de VI est mieux stabilisée que la base conjuguée de V → Acide VI est plus fort que l'acide V pK _a (VI)=8,90 et pK _a (V) >15,75		0,5 pt	

Problème II : (15,0 pts/20)

Partie I : (6,0 pts/20)

1)		détails	total
A : Acide 2,6-diamino-3-hydroxyhexanoïque		1 pt	2 pts
B : 3,7-diméthyl octa-2,6-dienol.		1 pt	
2)			
Le composé A possède deux carbones asymétriques n'ayant pas les substituants identiques deux à deux donc → 2 ² = 4 stéréoisomères (A ₁ , A ₂ , A ₃ , A ₄).		1 pt	1 pt
3)			
		1 pt	1 pt
4)			
Les molécules de configuration (2S, 3R) et (2R, 3R) de A sont des diastéréoisomères		0,5 pt	2 pts
Un mélange équimolaire du mélange (2S, 3R) et (2R, 3R) est optiquement actif		0,5 pt	
Activité optique de (2S, 3R) : α		0,5 pt 0,5 pt	
Activité optique de (2R, 3R) : α'			
α + α' ≠ 0			

Partie II: (9,0 pts/20)

5)	détails	total
	<p>(Z) 0,5 pt (E)- 0,5 pt</p>	
<p>6)</p>  <p style="text-align: right;">α-terpinéol (C)</p>	<p>1,5 pt</p>	<p>1,5 pt</p>
<p>7-a)</p> 	<p>(D) 0,5 pt (D') 0,5 pt</p>	<p>1 pt</p>
<p>7-b)</p> 	<p>(I') 0,5 pt (II') 0,5 pt (I) 0,5 pt (II) 0,5 pt</p>	<p>2 pts</p>

<p>7-c)</p> <div style="text-align: center;"> <p>D \longrightarrow <chem>CC(C)C1CCCCC1C</chem> $C_{10}H_{20}$</p> <p>E</p> </div>	<p>0,5 pt</p>	<p>0,5 pt</p>
<p>7-d)</p> <div style="text-align: center;"> <p>(I) Stéréo-isomère trans. (a, a) (II) conformation la + stable trans. (e, e)</p> </div>	<p>(I) 0,5 pt</p> <p>(II) 0,5 pt</p>	
<div style="text-align: center;"> <p>(III) Stéréo-isomère cis. (a, e) conformation la + stable</p> <p>(IV) cis (e, a)</p> <p>II plus stable que I \rightarrow (position équatoriale) III plus stable IV \rightarrow (position équatoriale)</p> </div>	<p>(III) 0,5 pt</p> <p>(IV) 0,5 pt</p>	<p>2 pts</p>