

PARTIE A

PROBLÈME I

A. Première partie

A.1) Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

Cr^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^3$

2 points

A.2) Groupe VI (ou éventuellement groupe 4 du bloc d);
quatrième période....

2 points

A.3)

a) CrO et CrO_3

2 points

b) CrO oxyde basique et CrO_3 oxyde acide (ou amphotère à caractère acide).....

2 points

B. Deuxième partie

B.1) $pH = 7,13$

4 points

B.2) $K_S = 4,8 \cdot 10^{-29}$

2 points

PROBLÈME II

L'oxyde de nickel NiO cristallise dans une structure cubique.

1) $CsCl$: Cs^+ (P); Cl^- (P); 8/8 1

$NaCl$: Na^+ (F); Cl^- (F); 6/6 4

ZnS (blende): Zn^{2+} (F); S^{2-} (F); 4/4 4

4,5 points

1,5 point pour chaque structure

2)

a) $\theta = (19,56/2)^\circ$ et $a = 4,18 \text{ \AA}$

2 points

b) $CsCl$: $r^+ + r^- = (a\sqrt{3})/2$

$NaCl$: $r^+ + r^- = (a)/2$

ZnS : $r^+ + r^- = (a\sqrt{3})/4$

comme $r^+ + r^- = 2,09$: structure du type $NaCl$

1,5 point

3)

a) $0,78 = x \cdot 57,8 / (x \cdot 57,8 + 16)$ soit $x = 0,981$

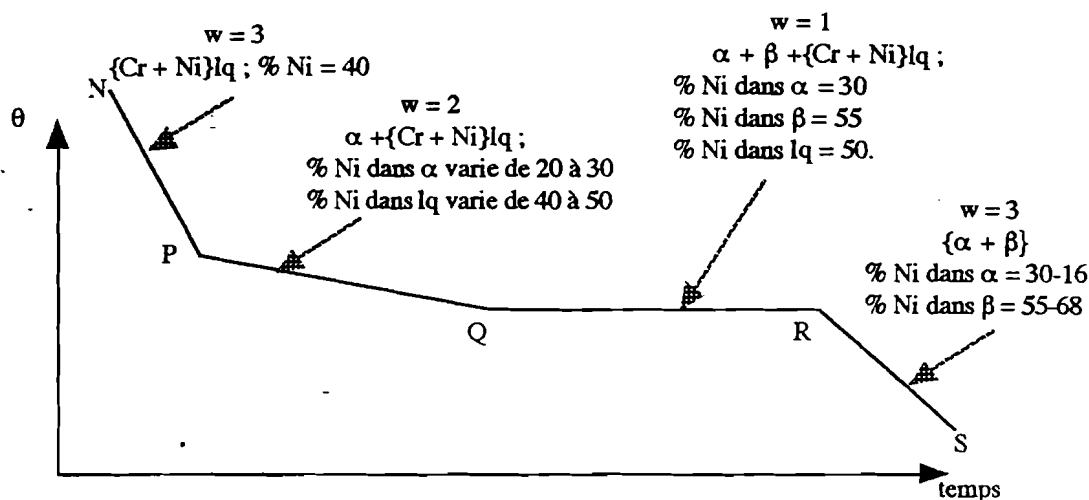
2 points

b) $\rho = \frac{4(0,981 \cdot 57,8 + 16)}{6,02 \cdot 10^{23} (4,18 \cdot 10^{-8})^3} = 6,616 \text{ g. cm}^{-3}$

2 points

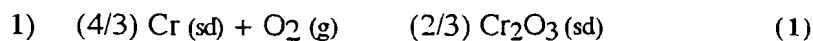
PROBLÈME III

- 1) a) Non 1 point
 b) Pas de formule..... 1 point
- 2) Domaine I: (Chrom + Nickel)_{liquide}.
 Domaine II: solution sd α + (Chrom + Nickel)_{liquide}.
 Domaine III: solution sd α : Nickel dans le Chrome.
 Domaine IV: solution sd α + solution sd β .
 Domaine V: solution sd β : Chrome dans le Nickel.
 Domaine VI: solution sd β + (Chrom + Nickel)_{liquide}..... 3 points
- 3) Solubilité du nickel dans le chrome à la température de 1345°C = 30% en masse..... 2 points
- 4) a)..... 3 points



- b) Au point P : cristallisation de la solution solide α : transformation exothermique
 Au point Q : cristallisation de la solution solide β : transformation exothermique.
 Au point R : fin de cristallisation des deux solutions solide α et β 2 points
- c) NP: $w = 3$: La pression et la fraction massique de Ni sont fixées donc T peut encore varier.
 PQ: $w = 2$: La pression est fixée donc T peut encore varier.
 QR: $w = 1$: La pression est fixée donc toutes les autres grandeurs intensives sont fixées (en particulier θ).
 RS: $w = 3$: La pression et la fraction massique de Ni sont fixées donc T peut encore varier.
 2 points
- d) α $\theta = 1345^\circ C + \epsilon$: deux-phases $(Cr + Ni)_{lq} + \alpha$: $m(\alpha)/m(lq) = (50 - 40)/(40 - 30) = 1$.
 2 points
 β $\theta = 1345^\circ C - \epsilon$: deux phases $\alpha + \beta$: $m(\alpha)/m(\beta) = (55 - 40)/(40 - 30) = 1,5$ 2 points

PROBLÈME IV



$\Delta_r G^\circ_T(1) = -760 + 0,183 \cdot T$ (exprimée en $kJ \cdot mol^{-1}$).....

2 points

2) A l'équilibre dynamique $K^\circ_T = 1/(PO_2)$.

$\log (PO_2) = \Delta_r G^\circ_T(1)/(RT)$

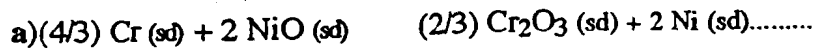
$$P_{O_2} = 7,4 \cdot 10^{-31} \text{ atm} \dots\dots\dots$$

2 points

3) Dans l'air atmosphérique $\Pi = 0,2$: $\Pi < K^\circ_T$ la réaction directe (+1) est possible spontanément: le chrome est oxydable par l'air atmosphérique à 300 K.....

2 points

4)



2 points

b) $\Delta_r G^\circ_T(3) = \Delta_r G^\circ_T(1) - \Delta_r G^\circ_T(2)$

$$= -281 - 0,006 T \text{ (exprimée en kJ.mol}^{-1}\text{)} \dots\dots\dots$$

2 points

c) $T = -4683 \text{ K}$. Cette température est aberrante: le système ne peut pas exister à l'équilibre dynamique.

2 points

5)



El	1,5	3	0	0
t	$1,5 - (4/3)x$	$3 - 2x$	$(2/3)x$	$2x$

La réaction est pratiquement totale:

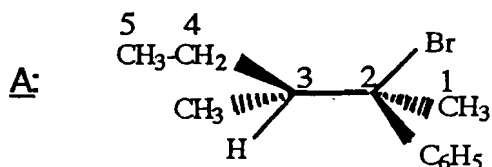
$n \text{ Cr (sd)} = 0 \quad n \text{ Cr}_2\text{O}_3 \text{ (sd)} = 0,75$

$n \text{ NiO (sd)} = 0,75 \quad n \text{ Ni (sd)} = 2,25 \dots\dots\dots$

4 points

PARTIE B

EXERCICE 1:



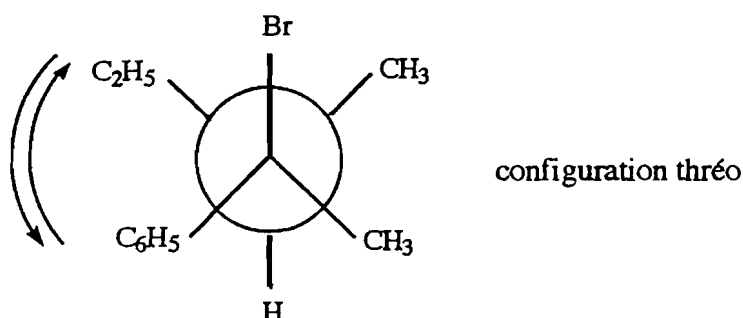
1°) C2: Br > C₆H₅ > C3 > CH₃, configuration (R).

C3: C2 > C4 > CH₃ > H, configuration (R).....

2 points

2°)

2 points



1 point pour la projection et 1 point pour la configuration.

3°) (R,R)-2-bromo-3-méthyl-2-phénylpentane.....

2 points

L'action de l'éthylate de sodium en milieu alcoolique (EtONa/ EtOH) sur le dérivé bromé A, conduit majoritairement au produit B.

4°) B de masse molaire M=160 et les pourcentages massiques sont: %C=90,00; %H=10,00.

formule brute de la forme C_xH_y donc: $12x / 160 = 90/100$ et $x = (0,9 \cdot 160) / 12 = 12$ carbones

$y / 160 = 10/100$ donc $y = (0,1 \cdot 160) = 16$ hydrogènes; la formule brute est C₁₂H₁₆. Il s'agit d'un alcène.....

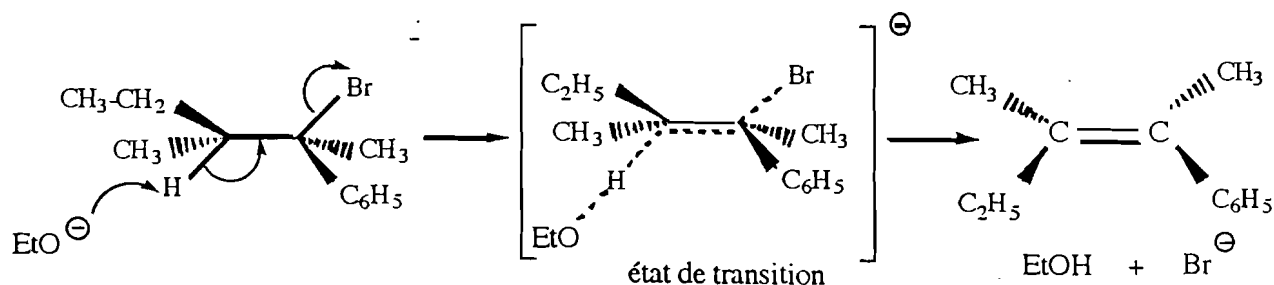
2 points

5°) EtONa/ EtOH: Base forte

H et Br sont coplanaires et antiparallèles (en position trans). Il s'agit d'un mécanisme d'élimination de type E2 avec passage par un état de transition. La réaction est stéréospécifique.

Mécanisme:.....

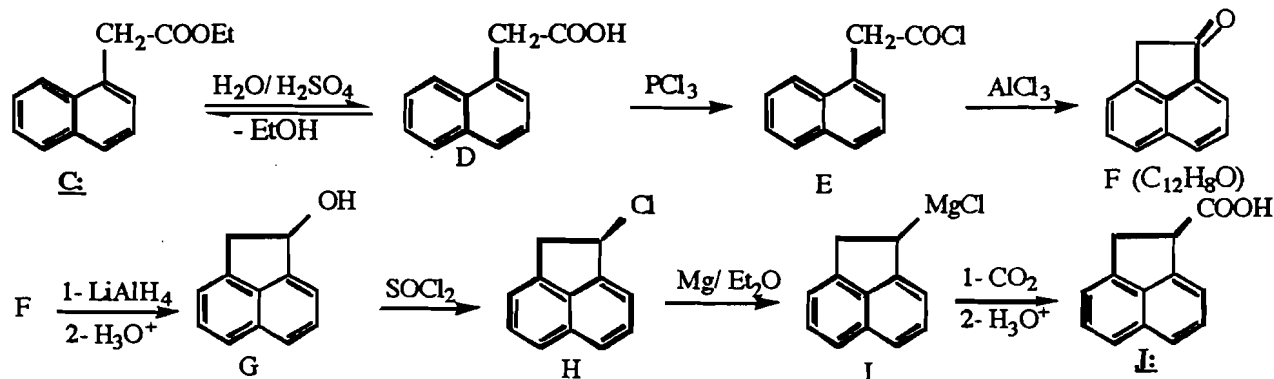
4 points



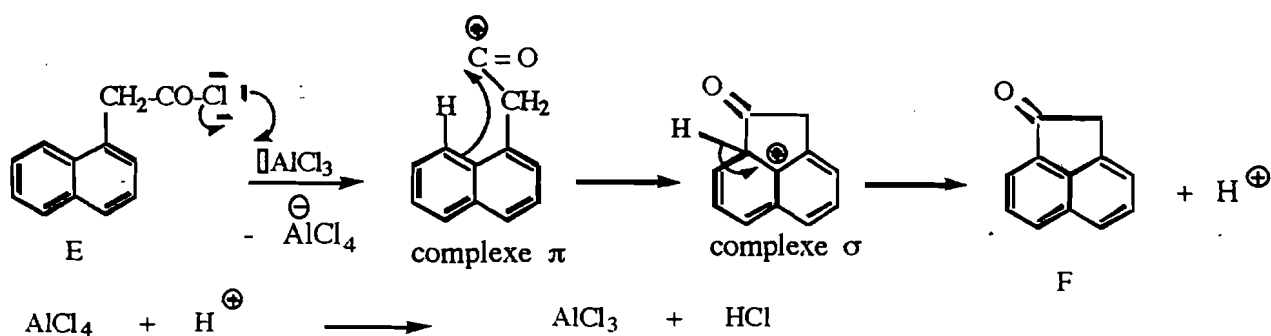
L'alcène obtenu est de configuration Z ou Cis.

EXERCICE2:

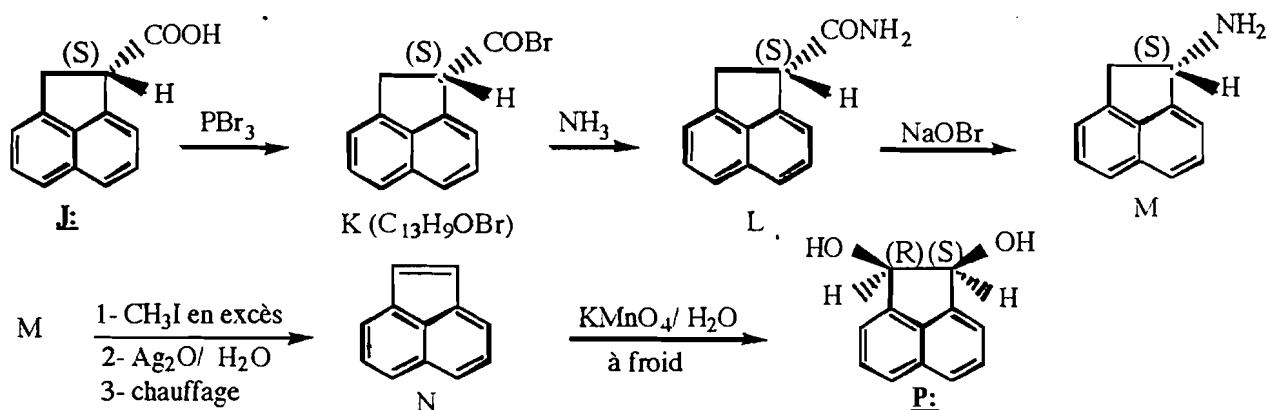
1°).....



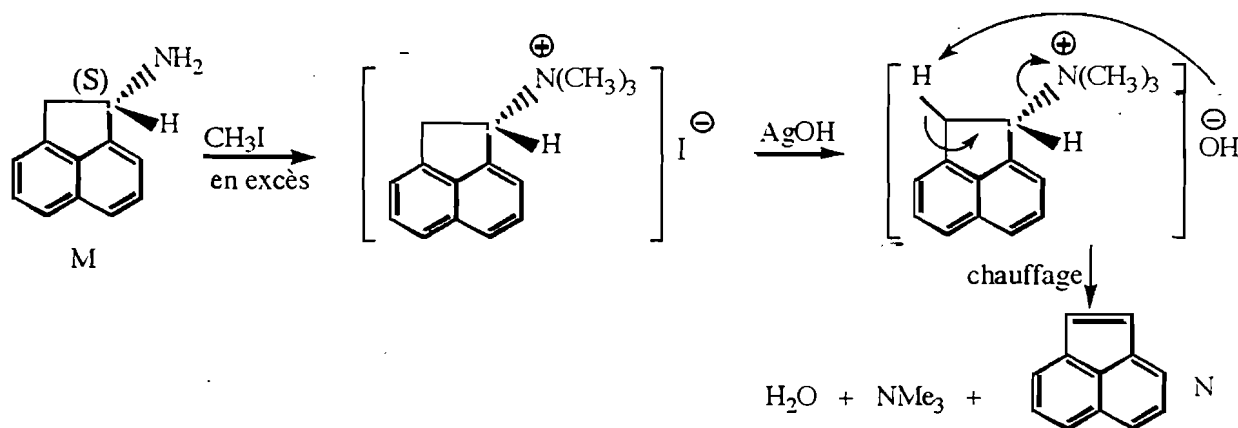
2°) Mécanisme de l'étape E donne F: Substitution électrophile sur le noyau aromatique.
Il s'agit d'une acylation intramoléculaire..... 4 po



3°).....



4°) Mécanisme de l'étape M donne N: Elimination d'Hofmann.....



5°) P: Composé méso (R,S)- érythro- plan de symétrie donc inactif sur la lumière polarisée.

2 points