

**Filière : BG**



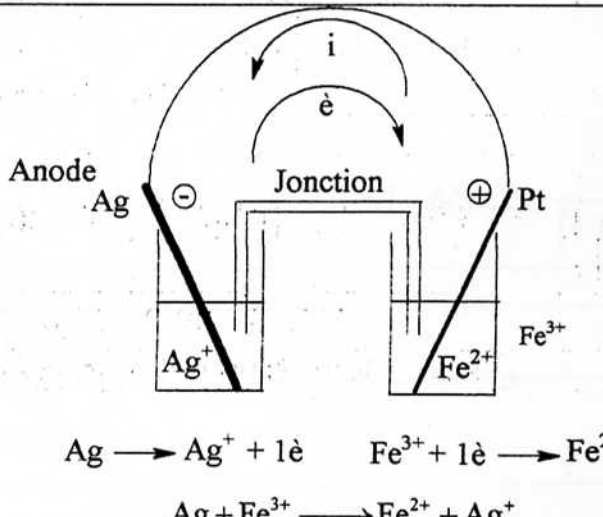
**Partie I : Chimie Inorganique**

**Problème I: (7,5 pts/20)**

I-1-a)	détails	total
$\left[ \begin{array}{c} \ominus \\   \\ \text{C}=\text{N} \\   \\ \ominus \end{array} \right]^{-}$	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 <sup>-</sup> ) ↔ 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"> <li>• Degrés d'oxydation multiple.</li> <li>• Caractère métallique.</li> <li>• Ils peuvent faire plusieurs liaisons de coordination (complexes colorés).</li> </ul>	0,5 pt	0,75 pt
I-3)		
Fe <sup>2+</sup> : [Ar]4s <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup>	0,25 pt	0,5 pt
Fe <sup>3+</sup> : [Ar]4s <sup>0</sup> 3d <sup>5</sup>	0,25 pt	
I-4)		
 $d_z^2$	0,25 pt	1 pt
 $d_x^2 - y^2$		
 $d_{xz}$	0,25 pt	
 $d_{yz}$		
 $d_{xy}$		
Les cinq orbitales « d » sont dégénérées (même énergie) dans Fe <sup>3+</sup> libre	0,5 pt	
I-5-a)		
$A \equiv [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Ion hexacyano ferrate II	0,25 pt	1 pt
$B \equiv [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Ion hexa-aqua fer II	0,25 pt	
$B \equiv [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Ion hexa-aqua fer II	0,25 pt	
$B \equiv [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Ion hexa-aqua fer II	0,25 pt	

I-5-b)	détails	total
<p style="text-align: center;"> <math>E_0</math>      <math>E_0 + 3/5 \Delta_o</math> : <math>e_g</math>  <math>E_0 - 2/5 \Delta_o</math> : <math>t_{2g}</math>  <math>\Delta_o</math>  <math>Fe^{2+}</math>      A ou B          Environnement sphérique      Environnement octaédrique       </p>	0,25 pt	0,25 pt
I-5-c)		
<p>A: diamagnétique → il n'y a pas d'électron célibataires → <math>Fe^{2+}</math> dans A adopte la configuration bas spin : <math>t_{2g}^6 e_g^0</math> → le ligand CN<sup>-</sup> crée un champs fort autour de <math>Fe^{2+}</math> → la configuration de <math>Fe^{2+}</math>:</p> <p style="text-align: center;"> <span style="border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 15px; vertical-align: middle;"></span> <span style="border: 1px solid black; display: inline-block; width: 25px; height: 15px; vertical-align: middle; text-align: center;"> <math>\uparrow\downarrow</math> <math>\uparrow\downarrow</math> <math>\uparrow\downarrow</math> </span> <span style="border: 1px solid black; display: inline-block; width: 25px; height: 15px; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"></span> <span style="border: 1px solid black; display: inline-block; width: 25px; height: 15px; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"></span> </p> <p style="text-align: center;">4s      3d      4p      4d</p>	0,5 pt	2 pts
L'hybridation : $sd^2p^3$ → géométrie octaédrique	0,5 pt	
<p>B: paramagnétique → il existe des électrons célibataires → <math>Fe^{2+}</math> dans B adopte la configuration haut spin : <math>t_{2g}^4 e_g^2</math> → le ligand H<sub>2</sub>O crée un champs faible autour de <math>Fe^{2+}</math> → la configuration de <math>Fe^{2+}</math>:</p> <p style="text-align: center;"> <span style="border: 1px solid black; display: inline-block; width: 15px; height: 15px; vertical-align: middle;"></span> <span style="border: 1px solid black; display: inline-block; width: 25px; height: 15px; vertical-align: middle; text-align: center;"> <math>\uparrow\downarrow</math> <math>\uparrow</math> <math>\uparrow</math> <math>\uparrow</math> </span> <span style="border: 1px solid black; display: inline-block; width: 25px; height: 15px; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"></span> <span style="border: 1px solid black; display: inline-block; width: 25px; height: 15px; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"></span> </p> <p style="text-align: center;">4s      3d      4p      4d</p>	0,5 pt	
L'hybridation : $sp^3d^2$ → géométrie octaédrique	0,5 pt	
I-5-d)		
$\Delta_{CN^-} > \Delta_{H_2O}$	0,25 pt	
I-5-e)		
Par définition le moment magnétique s'écrit : $\mu = \mu^B \times \sqrt{n \times (n + 2)}$		
Où n désigne le nombre d'électron célibataire et $\mu^B$ magnéton de Bohr.		
Pour A : $n=0$ → $\mu = 0\mu^B$	0,25 pt	0,5 pt
Pour B : $n=4$ → $\mu = \sqrt{24}\mu^B = 4,9\mu^B$	0,25 pt	
I-5-f)		
$E_{s_A} = (6 \times E_0 + P) - \left( 6 \times E_0 - \frac{12}{5} \times \Delta_o + 3 \times P \right) = \frac{12}{5} \times \Delta_o - 2 \times P$		
<b>Application numérique:</b>	0,25 pt	0,5 pt
$E_{s_A} = \frac{12}{5} \times 31000 - 2 \times 30000 = 14400 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 172,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
$E_{s_B} = (6 \times E_0 + P) - \left( 6 \times E_0 - \frac{2}{5} \times \Delta_o + P \right) = \frac{2}{5} \times \Delta_o$		
<b>Application numérique:</b>	0,25 pt	
$E_{s_B} = \frac{2}{5} \times 10400 = 4160 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 11,898 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 49,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

**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;"> <math>\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \quad \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}</math>  <math>\text{Ag} + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+</math> </p>	Polarité, $i$ et $\varepsilon$ 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	

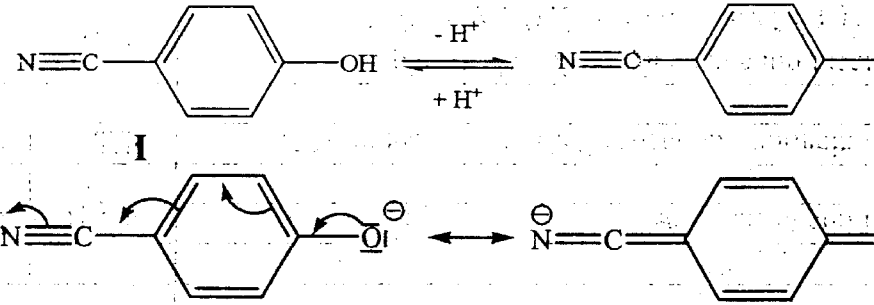
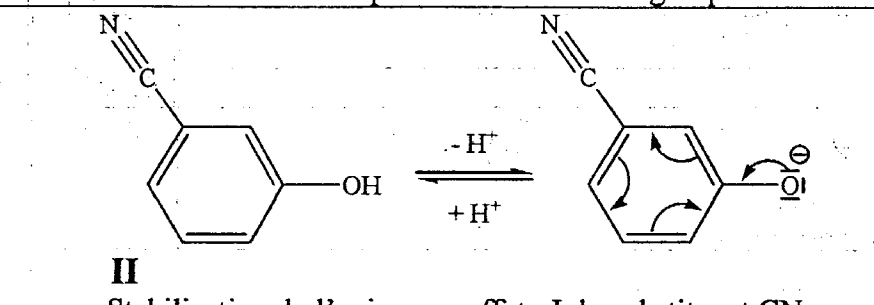
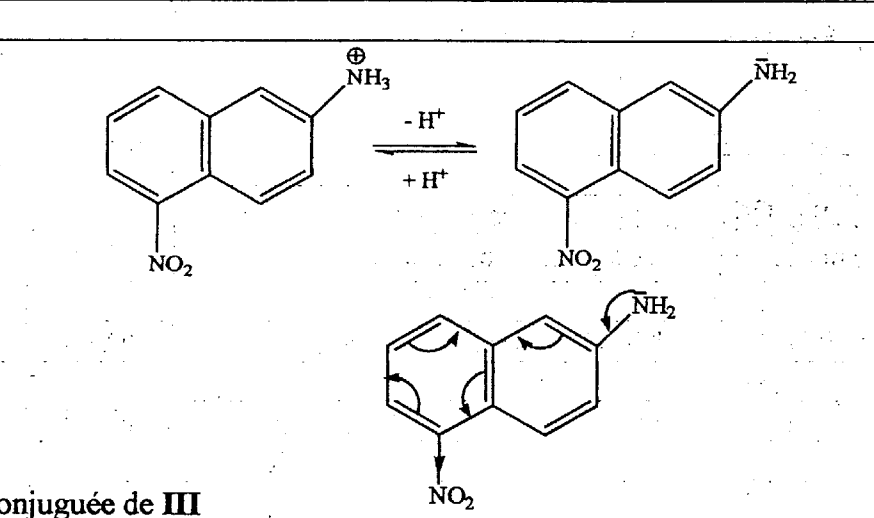
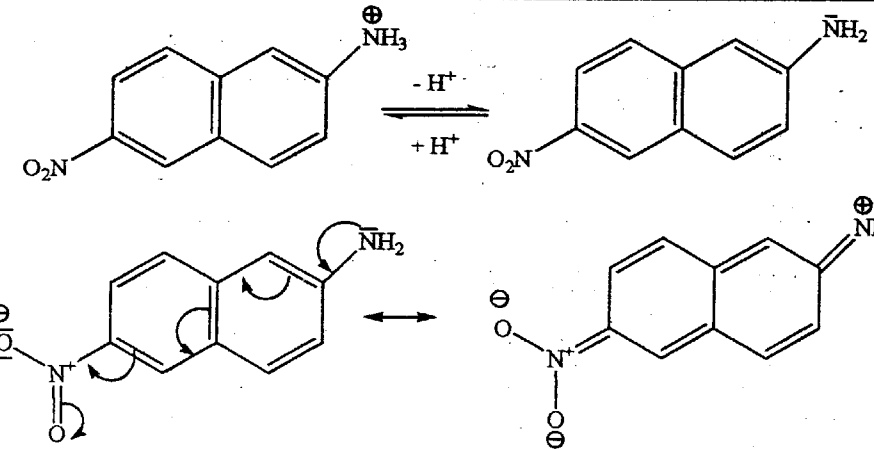
**Problème III : (7,0 pts/20)**

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

**Partie B : Chimie organique**

**Problème I : (5,0 pts/20)**

a)	détails	total
<p><b>I</b></p>  <p>Stabilisation de l'anion par effet -I et -M du groupement CN</p>	0,5 pt	
<p><b>II</b></p>  <p>Stabilisation de l'anion par effet -I du substituant CN</p>	0,5 pt	1,5 pt
<p>Donc <math>pK_a(I)=7,97</math> et <math>pK_a(II)=8,37</math> I est plus acide que II</p>	0,5 pt	
<p><b>b)</b></p>  <p>La base conjuguée de <b>III</b> La densité électronique sur l'azote est diminuée par effet -I du substituant NO<sub>2</sub></p>	0,5 pt	1,5 pt
	0,5 pt	

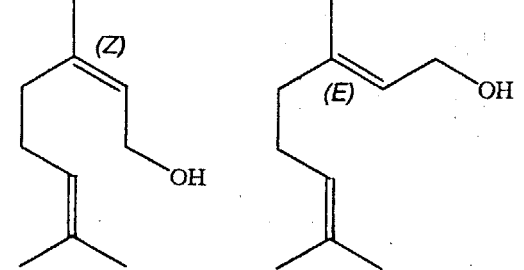
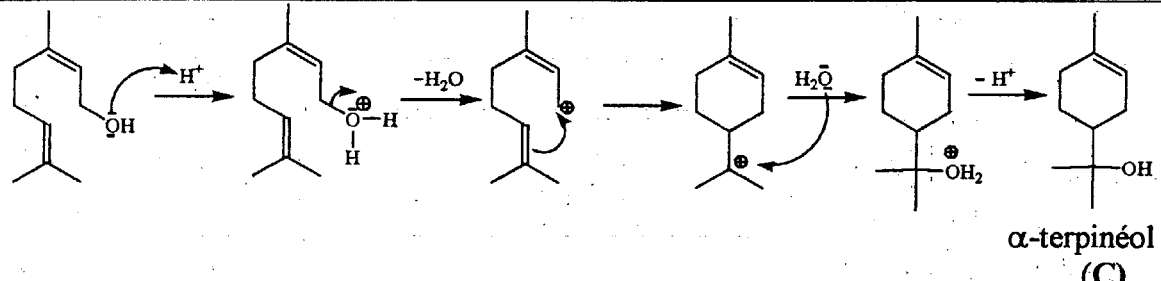
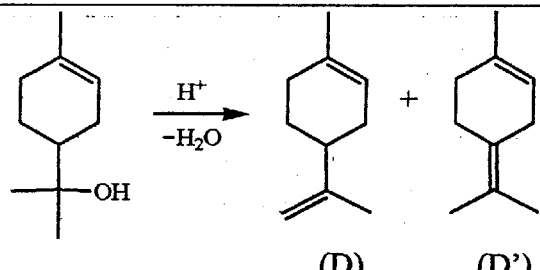
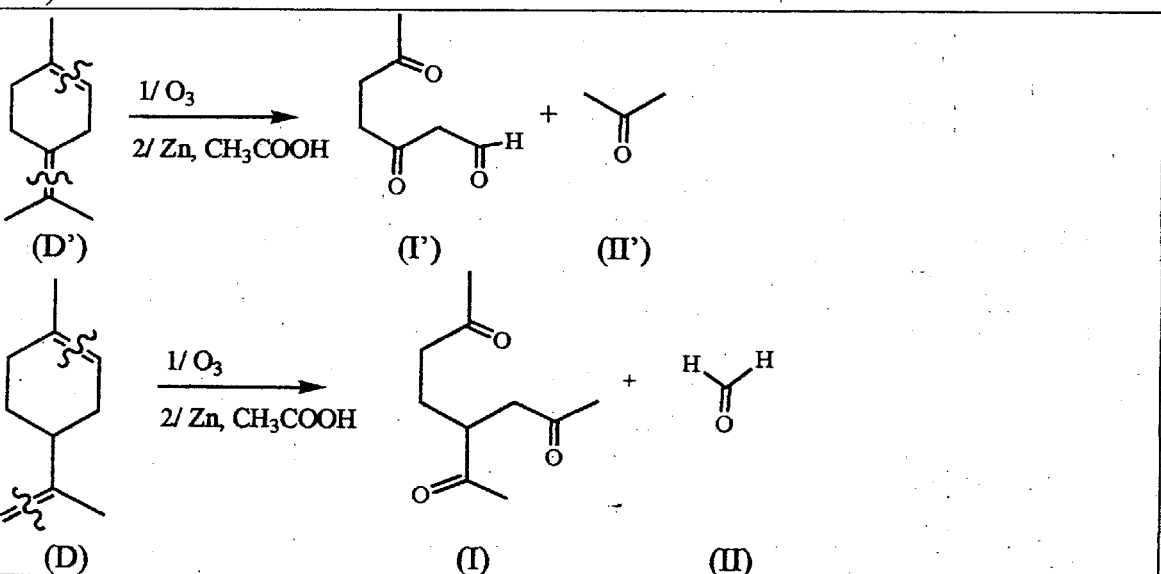
La densité électrique de l'azote est diminuée par effet -I et effet -M de NO <sub>2</sub>			
IV (pK <sub>a</sub> =2,62) est plus acide que III (pK <sub>a</sub> =3,06)		0,5 pt	
c)		détails	total
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">V</p>	et	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">VI</p>	
Les H(s) en α de la fonction C=O sont mobiles d'où le couple acido-basique considéré		0,5 pt	
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightleftharpoons[-\text{H}^+]{+\text{H}^+} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">V</p> $\updownarrow$ $\text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$		0,5 pt	2 pts
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightleftharpoons[-\text{H}^+]{+\text{H}^+} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightleftharpoons{2} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">VI</p> $\updownarrow 1$ $\text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$		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 <sub>a</sub> (VI)=8,90 et pK <sub>a</sub> (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 <sup>2</sup> = 4 stéréoisomères (A <sub>1</sub> , A <sub>2</sub> , A <sub>3</sub> , A <sub>4</sub> ).		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	} α + α' ≠ 0	0,5 pt	
Activité optique de (2R, 3R) : α'		0,5 pt	

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 <math>\longrightarrow</math> <chem>CC1CCC(CC1)C(C)C</chem> <math>C_{10}H_{20}</math></p> <p>E</p> </div>	0,5 pt	0,5 pt
<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>	(I) 0,5 pt (II) 0,5 pt	2 pts
<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 <math>\rightarrow</math> (position équatoriale) III plus stable IV <math>\rightarrow</math> (position équatoriale)</p> </div>	(III) 0,5 pt (IV) 0,5 pt	2 pts