

Correction de L'épreuve de Chimie- session Juin 2003
Concours Biologie-Geologie

Partie A

PROBLÈME I

- 1) pH = 7,13..... **4 points**
2) $K_S = 4,8 \cdot 10^{-29}$ **2 points**

3)

- a) La précipitation de AgCl se produit si : $[Ag^+][Cl^-] > 1,8 \cdot 10^{-10}$
soit $[Ag^+] > 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

La précipitation de Ag_2CrO_4 se produit si : $[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] > 10^{-12}$
soit $[Ag^+] > 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

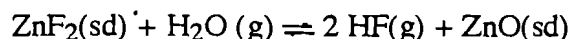
..... **4 points**

Donner 2 points pour chaque molarité

- b) AgCl précipité avant Ag_2CrO_4 **1 point**

- c) Non car la fonction des concentrations Π n'a pas la même forme mathématique pour AgCl et pour Ag_2CrO_4 **1 point**

PROBLÈME II



- 1) $\Pi = P(HF)^2/P(H_2O) = K^{\circ}_T$ à l'équilibre dynamique..... **2 points**

2) a)



EI	1	2	0	0
t	1 - x	2 - x	2 x	x

A l'équilibre $x = 0,09$. Tous les constituants de l'équation chimique sont présents dans le système à l'équilibre: il s'agit d'un équilibre dynamique ou statistique..... **2 points**

- b) $P(HF) = 2 \cdot 0,09 \cdot 0,082 \cdot 700 / 10 = 1,03 \text{ atm}$ **2 points**

- c) $K^{\circ}_{700} = 0,097$ **3 points**

- 3) a) $\Delta_r S^{\circ}_T = \Delta_r H^{\circ}_T / T + R \cdot 2,3 \cdot \log K^{\circ}_{700} = 110 / 700 + 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot \log 0,097$

$\Delta_r S^{\circ}_T = 0,137 \text{ kJ.mol}^{-1}$ **4 points**

- b) Oui le signe de $\Delta_r S^{\circ}_T$ est en accord avec l'équation chimique proposé car $\Delta_r n_g$ est positif ($\Delta_r n_g = 1$) et ($\Delta_r S^{\circ}_T = 32 \Delta_r n_g$)..... **4 points**

- 4) a) $w = 2$ **2 points**

b) Peut-on choisir arbitrairement:

α) La température est une grandeur intensive, le volume et les quantités de matière de HF et de ZnO sont des grandeurs extensives indépendantes: le choix est valable..... **2 points**

β) Les fractions molaires de HF et de H_2O sont des grandeurs intensives liées: le choix n'est pas valable..... **2 points**

5)

a) NH_3 réagit avec HF selon la réaction acide/dase: $\text{NH}_3 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{F}^-$. A volume constant on diminue la molarité de HF. Le système répond par la réaction directe... **2 points**

b) Le système répond par la réaction directe..... **2 points**

6) a) (S1) : $\Pi_1 = 2,5$. $\Pi_1 > 0,1$: La réaction inverse est possible spontanément.

(S2) : $\Pi_2 = 2,5$. $\Pi_2 > 0,1$: La réaction inverse est possible spontanément. **2 points**

1 point pour chaque système

b) (S1) : La réaction inverse étant possible spontanément, le système (S1) ne contient pas ZnO sd: la réaction prévue ne peut pas se faire: équilibre statique.

(S2) : La réaction inverse étant possible spontanément, le système (S2) contient ZnO sd et HF

(g): la réaction prévue peut se faire: équilibre dynamique.....

3 points

2 points pour chaque système

PROBLÈME III

L'ion cobalt Co^{3+} forme avec les ions bromure Br^- un complexe tétraédrique et avec l'eau et les ions cyanures CN^- deux complexes octaédriques.

1)

a) $[\text{Co}(\text{Br})_4]^-$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ **3 points**

b) $[\text{Co}(\text{Br})_4]^-$: ion tetrabromocobaltate (III).

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: ion hexaaquocobalt (III).

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$: ion hexacyanocobaltate (III)..... **3 points**

c) $[\text{Co}(\text{Br})_4]^-$: le cobalt est hybridé sp^3 .

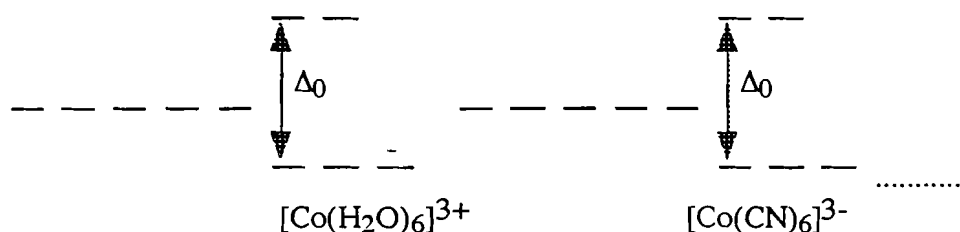
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: le cobalt est hybridé sp^3d^2 .

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$: le cobalt est hybridé d^2sp^3 **3 points**

2)

a) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: $t^4_{2g} e^2_g$ (ou $d^2_{xy} d^1_{xz} d^1_{yz}, d^1_{z^2} d^1_{x^2-y^2}$)

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$: $t^6_{2g} e^0_g$ (ou $d^2_{xy} d^2_{xz} d^2_{yz}$)



5 points

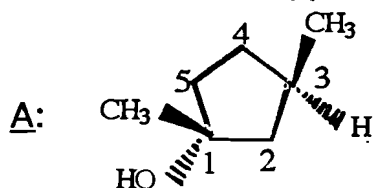
2,5 point pour chaque complexe

b) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: $\mu = 4,9 \mu_B$.

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$: $\mu = 0$ **2 points**

Partie B

EXERCICE 1: Soit l'alcool **A** de formule:



1°) Il s'agit du stéréoisomère géométrique de configuration trans.....

2 points

2°) La configuration absolue aux carbones asymétriques C1 et C3 sont:

C1: $-\text{OH} > \text{C2} > \text{C5} > -\text{CH}_3$; configuration absolue est (R)

C3: $\text{C2} > \text{C4} > -\text{CH}_3 > \text{H}$; configuration absolue est (R)

donc le stéréoisomère **A** est de configurations absolues (1R, 3R).....

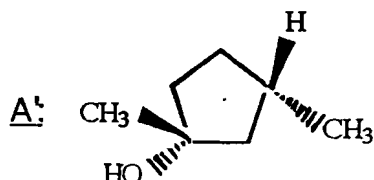
2 points

3°) Le nom de **A** est: (1R, 3R)-trans-1,3-diméthylcyclopentanol.....

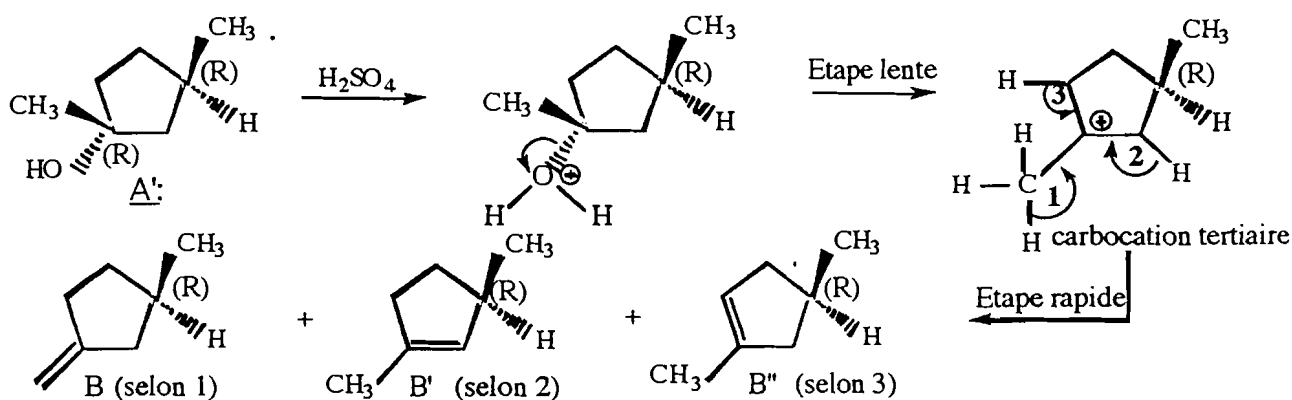
2 points

4°) Représentation en perspective du diastéréoisomère **A'** (1R, 3S) :.....

2 points



5°) Mécanisme réactionnel: élimination de type E1 avec passage par un carbocation.



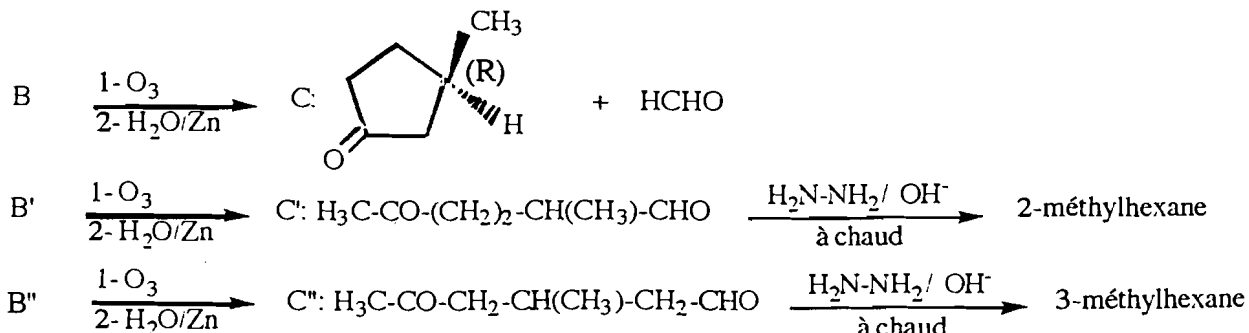
L'oléfine minoritaire est **B** (application de la règle de ZAITSEV).....

4 points

3 points pour le mécanisme et 1 point pour la formule du composé minoritaire

6°) La structure des dérivés carbonylés **C**, **C'** et **C''** sont:....

6 points

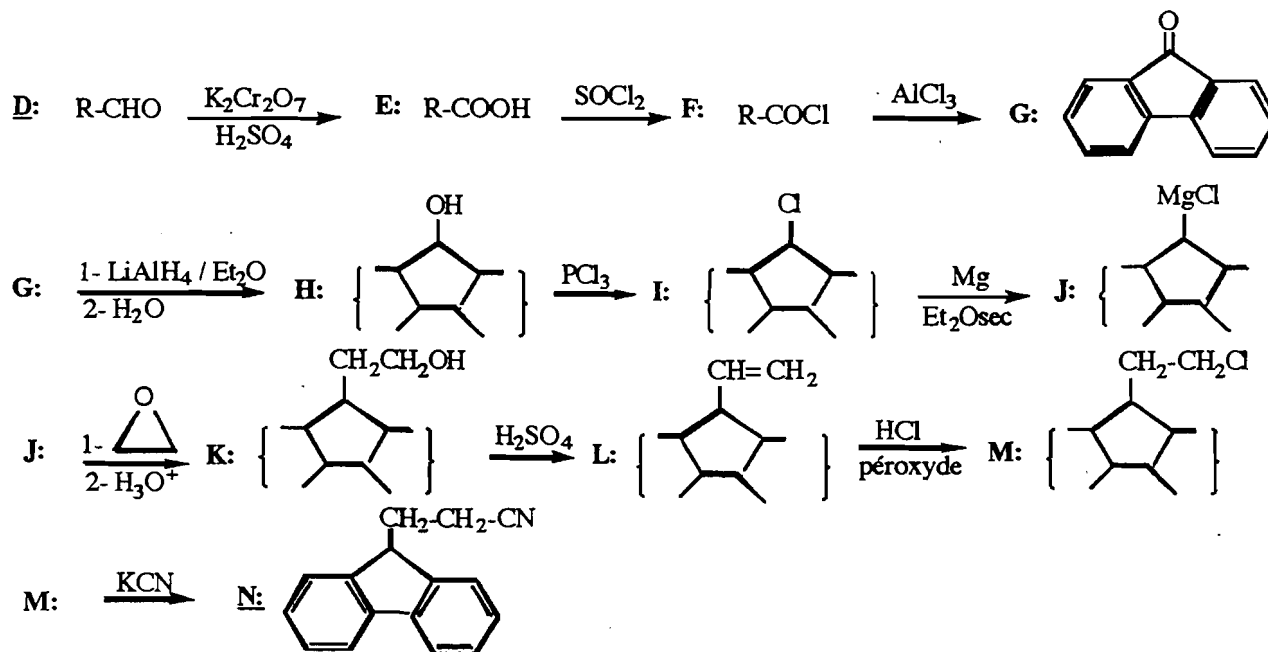


EXERCICE 2:

1°) La formule des composés E, F, G, H, I, J, K, L et M préparé à partir du 2-phénylbenzaldéhyde D sont:.....

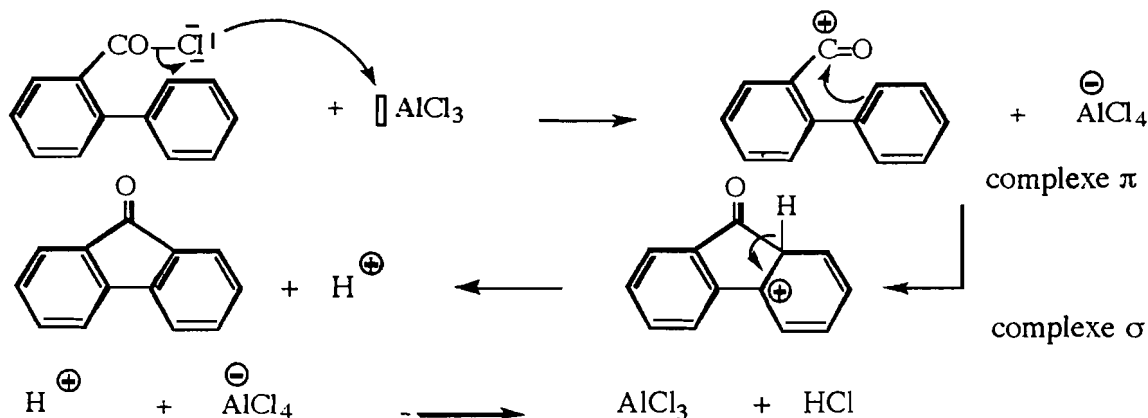
13,5 points

on pose R=



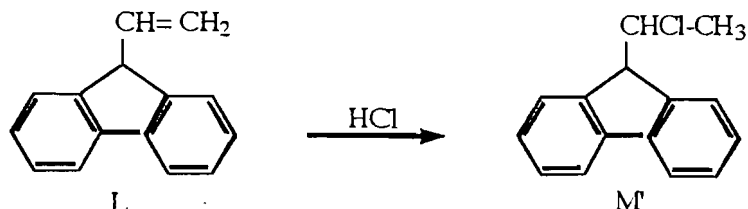
2°) Mécanisme réactionnel de l'étape F donne G. Substitution électrophile sur un noyau aromatique (réaction d'acylation).....

3 points



3°) Structure du produit M' obtenu par réaction de l'acide chlorhydrique sur le dérivé L en l'absence de peroxyde est:.....

1,5 points



4°) Mécanisme réactionnel de l'étape L donne M': Addition électrophile de HCl sur un alcène (Règle de Markownikov).....

4 points

