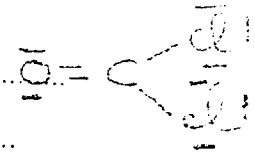
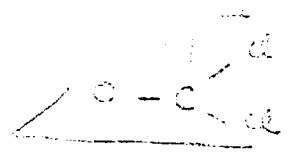


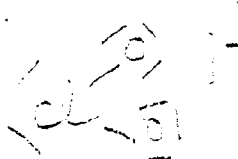
PARTIE A

PROBLEME I

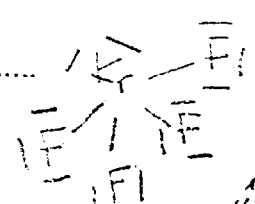
- A) 80 $1s^2 2s^2 2p^4$ (0,5 point)
 17Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (0,5 point)
 36Kr $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ (1 point)

B)
 • COCl_2
 Schémas de Lewis  (1,5 points)
 $\alpha = 120^\circ$ (0,5 point)

sp^2 (0,5 point)
 structure spatiale  (0,5 point)

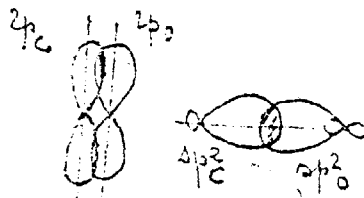
ClO_2^-
 Schémas de Lewis  (1,5 points)
 $\alpha = 180^\circ$ (0,5 point)

sp^3 (0,5 point)
 structure spatiale  (0,5 point)

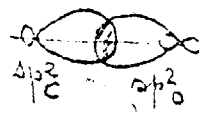
KrF_4
 Schémas de Lewis  (1,5 points)
 $\alpha = 90^\circ$ (0,5 point)

$sp^3 d^2$ (0,5 point)
 structure spatiale  (0,5 point)

B-2
 recouvrement (2 points)
 type de recouvrement (1 point)



lateral



axial



axial

σ

PROBLEME II



1°) Oui car $\Delta_r n_g$ est négatif..... (2 points)

2°) $Q_p - Q_v = \Delta_r n_g RT$; avec

$\Delta_r n_g = -5$ (1 point)

$Q_v = -543,812 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2 points)

3°) $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$;

$K^\circ (298 \text{ K}) = 3,23 \cdot 10^{57}$ (1 point)

D'après la loi de Van't Hoff, K° augmente si T diminue pour une réaction exothermique

Le résultat est acceptable par comparaison avec la valeur de K°_{400} (1 point)

4°) $\Pi = \frac{1}{n_{\text{CoCl}_2} n_{\text{NH}_3}} \left(\frac{n_g}{P} \right)^5$ (1 point)

a) α A volume constant on a $\left(\frac{n_g}{P} \right)^5 = \left(\frac{V}{RT} \right)^5$ donc Π est constant..... (1 point)

Puisque T = Cte : K° est constante (1 point)

β) A pression constante n_g augmente donc Π augmente..... (1 point)

Puisque T = Cte : K° est constante

b) α A volume constant aucune réaction ne peut avoir lieu (1 point)

β) A pression constante la réaction inverse se produit..... (1 point)

5°) Si P augmente, à température constante, l'équilibre est déplacé dans le sens direct

et on augmente le rendement ; pour préparer de l'urée on a intérêt à travailler

sous de fortes pressions..... (2 points)

6°) Calcul de la variance $V = 2$ (1 point)

a) oui on a 2 variables intensives indépendantes (1 point)

b) non on a deux variables intensives liées par $N(\text{CoCl}_2) - N(\text{NH}_3) = 1$ (1 point)

7°) Π infiniment grand $\Pi > K^\circ$

Le système n'est pas en équilibre..... (0,5 point)

Le système peut évoluer par la réaction inverse..... (1 point)

La réaction est très limitée puisque $1/K^\circ = 0,3 \cdot 10^{-57}$ (0,5 point)

8°) $P(\text{CoCl}_2)V = 2,0 \cdot 0,82 \cdot 400$

$P(\text{CoCl}_2) = 6,56 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ (1 point)

Le phosgène est toxique dans ces conditions (1 point)

9°)

a) $\Pi = 1 / [5 \cdot 10^{-3} \cdot (2 \cdot 10^{-2})^2] = 6,25 \cdot 10^{10} < K^\circ$ le sens direct..... (2 points)

b) $K^\circ(400)$ est très grande, on peut supposer que la réaction est pratiquement totale

$n_0(\text{CoCl}_2) = (5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4) / (0,082 \cdot 400) = 1,52 \text{ mol}$ (1 point)

$n_0(\text{NH}_3) = (2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^4) / (0,082 \cdot 400) = 6,09 \text{ mol}$ (1 point)

A l'équilibre (réaction pratiquement totale, NH_3 est en excès

et on $n[\text{Co}(\text{NH}_2)_2] = 1,52 \text{ mol}$ (1 point)

$n(\text{NH}_3) = 0,01 \text{ mol}$ et $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 3,04 \text{ mol}$ (1 point)

c) En travaillant dans ces conditions on élimine pratiquement la totalité du phosgène et l'ammoniac
restant aura une pression partielle

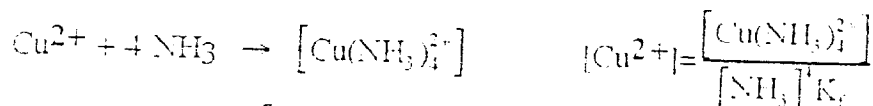
$P(\text{NH}_3) = 0,01 \cdot 0,082 \cdot 400 / 10^4 < 5 \cdot 10^{-5}$ donc l'ammoniac peut éliminer la toxicité due
au phosgène (2 points)

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0,06/2 \log[\text{Cu}^{2+}] - E(\text{cal}) = 0,04$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,04 + 0,06 + 0,25$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,35\text{V} \dots\dots\dots (4 \text{ points})$$

$$2^\circ) E = 0,35 + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}]$$



$$E = 0,35 - 0,03 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3]^4 K_f}$$

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{cal}}$$

$$-0,336 = 0,35 - 0,03 \log K_f + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3]^4} - 0,25$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2} \text{M} \dots\dots\dots (0,5 \text{ point})$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{5 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,96 \text{M} \dots\dots\dots (0,5 \text{ point})$$

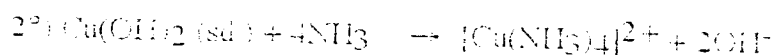
$$\log K_f = 12,5 \quad K_f = 4 \cdot 10^{12} \dots\dots\dots (3 \text{ points})$$

$$3^\circ) \text{ Si tout le solide est dissous } [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2} \text{M}, [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{M} \dots\dots\dots (1 \text{ point})$$

$$I = 4 \cdot 10^{-3} > K_s \text{ tout le solide n'est pas dissous on est à l'équilibre dynamique } (1 \text{ point})$$

$$s = 5,37 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 5,37 \cdot 10^{-7} \text{M}; [\text{OH}^-] = 10,74 \cdot 10^{-7} \text{M} \dots\dots\dots (1 \text{ point})$$



$$s = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} : s = [\text{Cu}^{2+}] + K_f [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 = [\text{Cu}^{2+}] \{1 + K_f [\text{NH}_3]^4\}$$

La résolution de cette équation donne

$$[\text{NH}_3] = 1,136 \text{ mol/L} \dots\dots\dots (2 \text{ points})$$

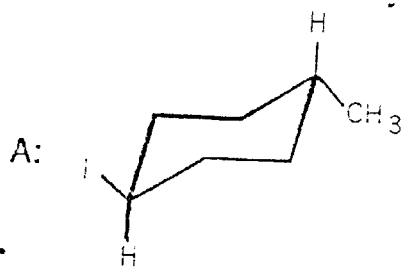
$$[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{NH}_3]_{\text{libre}} + [\text{NH}_3]_{\text{comp}} = 1,136 + 4 \cdot 0,01 = 1,176 \text{ mol/L} \dots\dots\dots (1 \text{ point})$$

$$n(\text{NH}_3) = 1,176 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 0,117 \text{ mol} \dots\dots\dots (1 \text{ point})$$

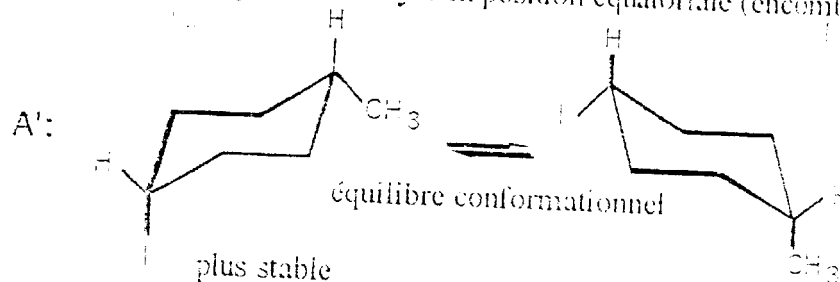
EXERCICE 1

1°) A: C'est le (trans)-1-iodo-4-méthylcyclohexane.....

(2 points)



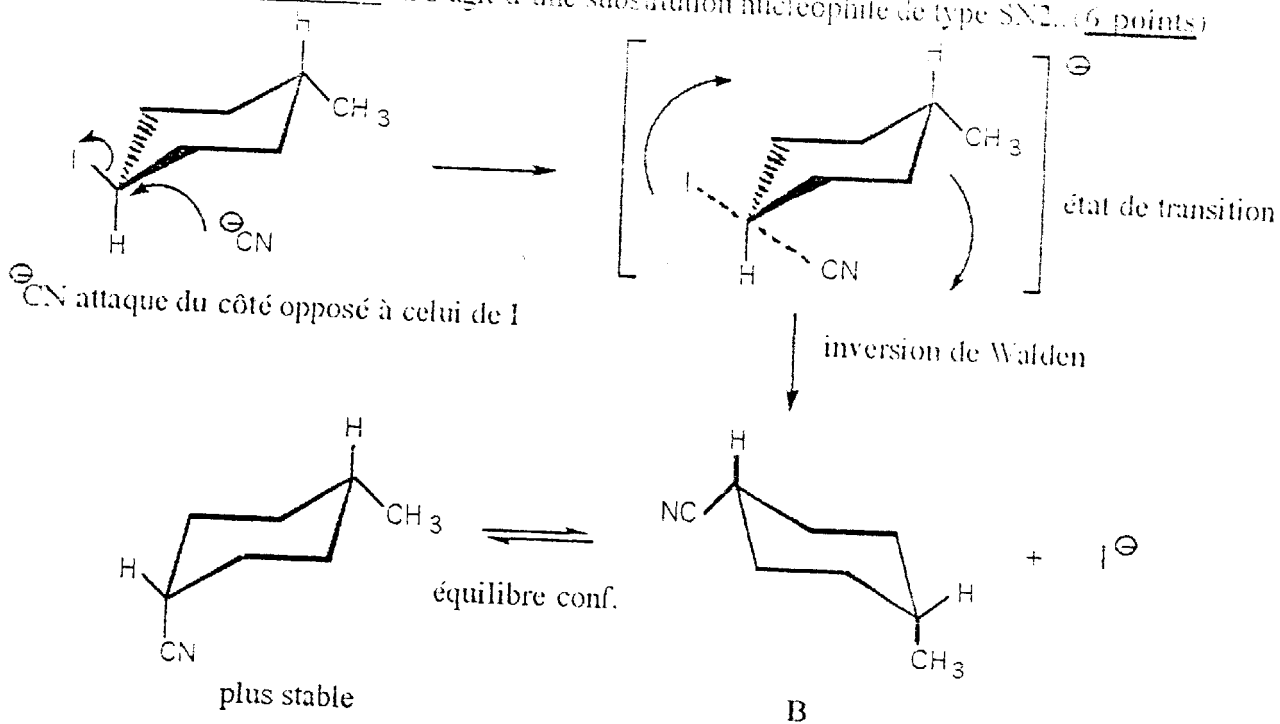
2°) L'isomère géométrique de A est le (cis)-1-iodo-4-méthylcyclohexane A'..... (2 points).
L'iodo est axial et le groupement méthyle en position équatoriale (encombrement stérique).



3°) Le composé B est le 1-cyano-4-méthylcyclohexane.....

(2 points)

4°) a- Mécanisme réactionnel: Il s'agit d'une substitution nucléophile de type S_N2 (6 points)



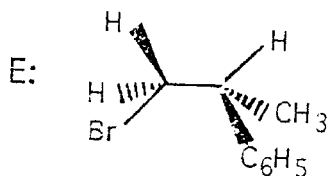
b- B: c'est le cis-1-cyano-4-méthylcyclohexane.....

(2 points)

EXERCICE 2:

1°) Nom de **E**: c'est le 1-bromo-2-phénylpropane.....

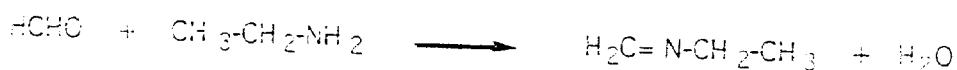
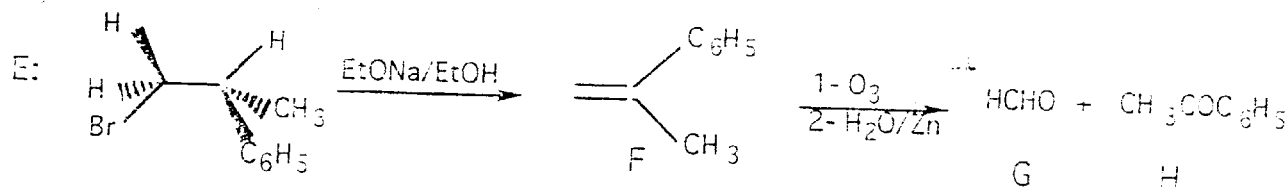
(2 points)



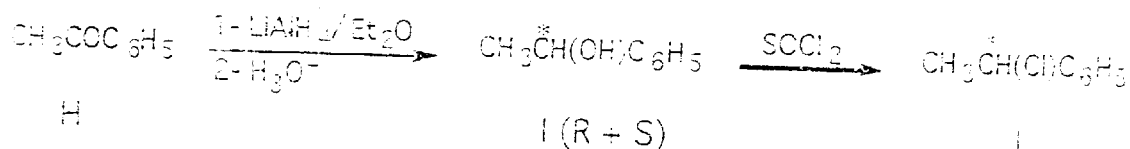
2°) En application de la règle séquentielle de Cahn-Ingold et Prelog: $-\text{CH}_2\text{Br} > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$: la configuration absolue du carbone asymétrique de **E** est (R).....

(2 points)

3°)

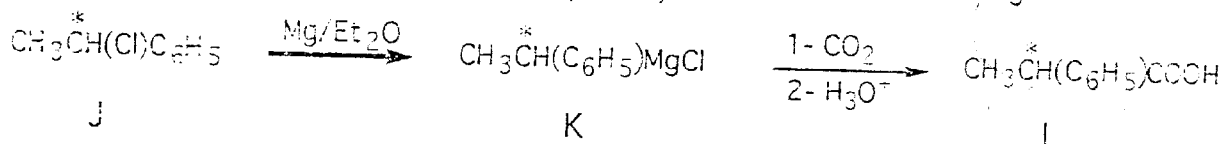


G



H

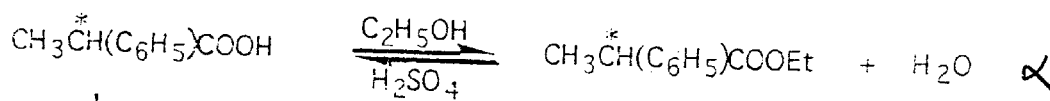
I (R + S)



J

K

L



L

M ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$)

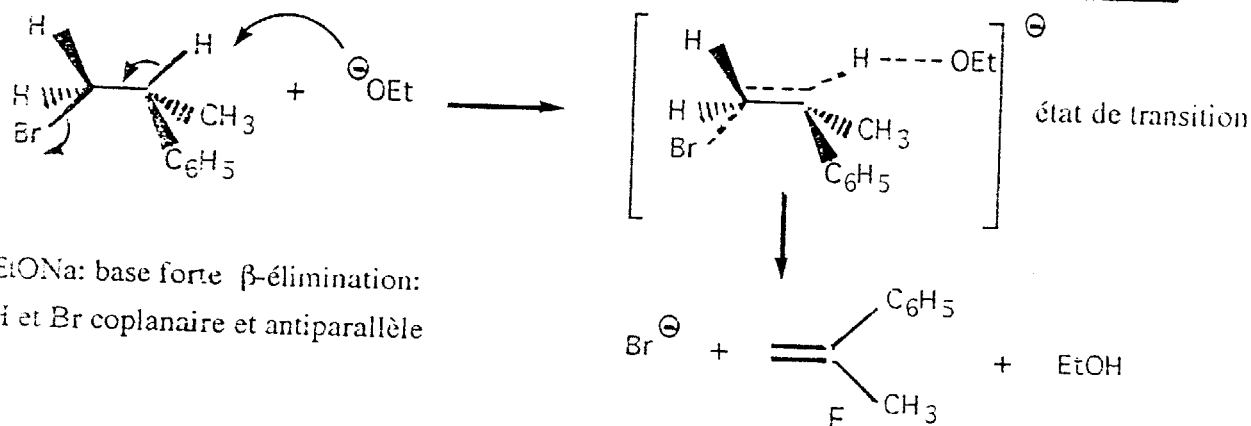
Pour chaque composé de **F** jusqu'à **M**.....

(2 points)

4°) Mécanisme réactionnel:

Elimination du type E2 d'équation de vitesse: $V = [\text{RBr}] [\text{EtO}^-]$

(6 points)



EtONa: base forte β -élimination:
H et Br coplanaire et antiparallèle