



BAREME DU SUJET BG (CHIMIE INORGANIQUE)

		Note	Total
Problème I : Cristallographie	1)	0.5	1
	2-a)	0.25	
	2-b)	0.25	
Problème II : Chimie de coordination	1)	0.75	3.5
	2)	0.5	
	3)	0.5	
	4)	0.5	
	5)	0.25	
	6)	0.5	
	7)	0.5	
Problème III : Thermodynamique	1)	0.25	3.5
	2)	0.25	
	3-a)	0.25	
	3-b)	0.25	
	4)	0.25	
	5)	0.25	
	6)	0.5	
	7-a)	0.25	
	7-b)	0.25	
	7-c)	0.5	
	8)	0.5	
Problème IV : Oxydo-réduction- Pile-Produit de solubilité	1)	0.25	4
	2)	0.5	
	3-a)	0.5	
	3-b)	0.25	
	3-c)	0.5	
	3-d)	0.25	
	4)	0.5	
	5-a)	0.5	
	5-b)	0.25	
	5-c)	0.5	



FILIERE : BG

PROBLEME I : CRISTALLOGRAPHIE

1) De l'expression $\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Cr}) \times M_{\text{Cr}}}{N_A \times a^3}$ on tire :

$$n_{\text{atom}}(\text{Cr}) = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M_{\text{Cr}}}$$

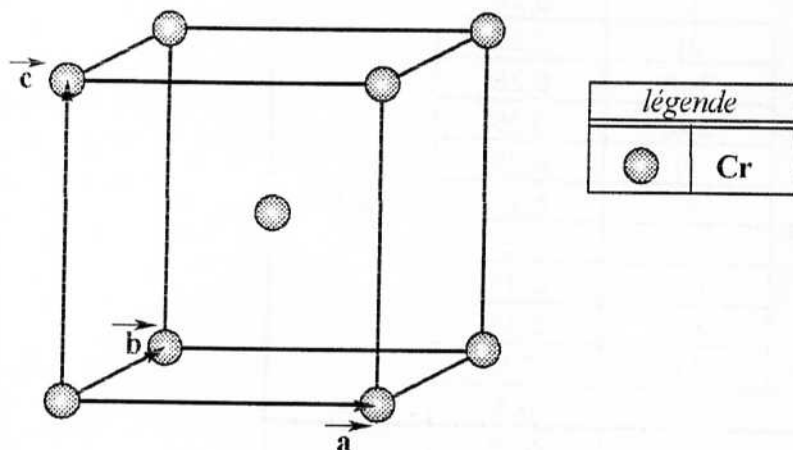
Application numérique :

$$n_{\text{atom}}(\text{Cr}) = \frac{7,18 \times 6,023 \times 10^{23} \times (2,89 \times 10^{-8})^3}{52} = 2$$

0,25

La maille est cubique mode (I)

D'où la représentation en perspective :



0,25

2-a) Dans le réseau cubique centré les atomes se touchent selon la grande diagonale du cube d'arête « a » : $a \times \sqrt{3} = 4 \times r_{\text{Cr}}$

$$r_{\text{Cr}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

Application numérique :

$$r_{\text{Cr}} = \frac{2,89 \times \sqrt{3}}{4} = 1,25 \text{ \AA}$$

0,25

FILIERE : BG

PROBLEME I : CRISTALLOGRAPHIE

1) De l'expression $\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Cr}) \times M_{\text{Cr}}}{N_A \times a^3}$ on tire :

$$n_{\text{atom}}(\text{Cr}) = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M_{\text{Cr}}}$$

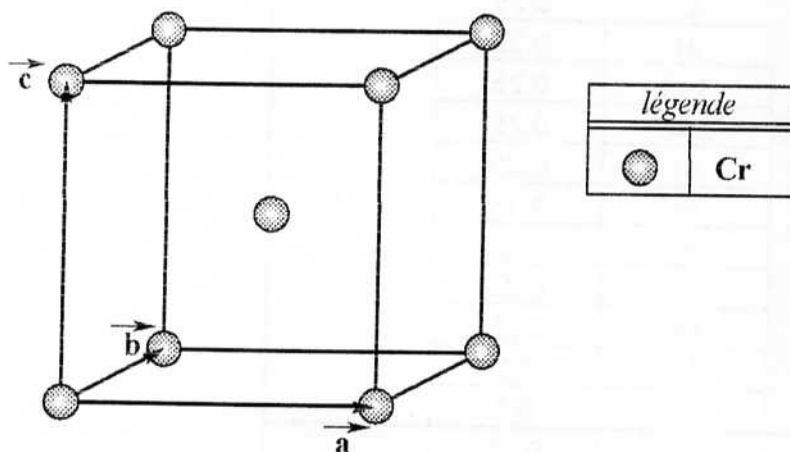
Application numérique :

$$n_{\text{atom}}(\text{Cr}) = \frac{7,18 \times 6,023 \times 10^{23} \times (2,89 \times 10^{-8})^3}{52} = 2$$

0,25

La maille est cubique mode (I)

D'où la représentation en perspective :



0,25

2-a) Dans le réseau cubique centré les atomes se touchent selon la grande diagonale du cube d'arête « a » : $a \times \sqrt{3} = 4 \times r_{\text{Cr}}$

$$r_{\text{Cr}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

Application numérique :

$$r_{\text{Cr}} = \frac{2,89 \times \sqrt{3}}{4} = 1,25 \text{ \AA}$$

0,25

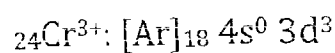
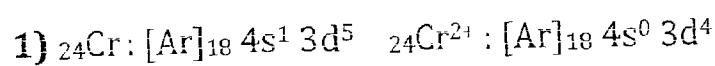
$$2-b) \text{ La compacité s'écrit : } \xi = \frac{n_{\text{atomes}}(Cr) \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_{\text{ion}}^3}{a^3}$$

Application numérique :

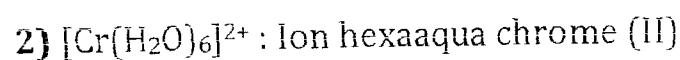
0,25

$$\xi = \frac{2 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (1,25)^3}{(2,89)^3} = 0,68.$$

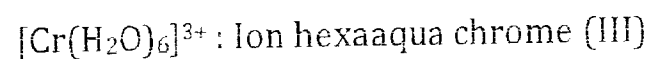
Problème II : Chimie de coordination



0,75



0,25



0,25

3)

* Pour le complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:

$$\lambda_1 = 550\text{nm} < \lambda < \lambda_2 = 650\text{nm} \Rightarrow 1/\lambda_2 < 1/\lambda < 1/\lambda_1 \Rightarrow \Delta o_2 < \Delta o < \Delta o_1$$

0,25

Application numérique : $10^7/650 < \Delta o < 10^7/550$

$$\Rightarrow \underline{15385 \text{ cm}^{-1} < \Delta o < 18182 \text{ cm}^{-1}}$$

* Pour le complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:

$$\lambda_2 = 650\text{nm} < \lambda < \lambda_3 = 720\text{nm} \Rightarrow 1/\lambda_3 < 1/\lambda < 1/\lambda_2 \Rightarrow \Delta o_3 < \Delta o < \Delta o_2$$

Application numérique : $10^7/720 < \Delta o < 10^7/650$

0,25

$$\Rightarrow \underline{13889 \text{ cm}^{-1} < \Delta o < 15385 \text{ cm}^{-1}}$$

même atome central. La seule différence étant le degré d'oxydation de l'atome central, on en déduit donc l'effet du degré d'oxydation de l'atome central sur l'éclatement du champ cristallin :

0,5

Comme $\Delta_o(\text{Cr(II)}) < \Delta_o(\text{Cr(III)}) \Rightarrow$ l'éclatement du champ cristallin augmente avec le degré d'oxydation de l'atome central.

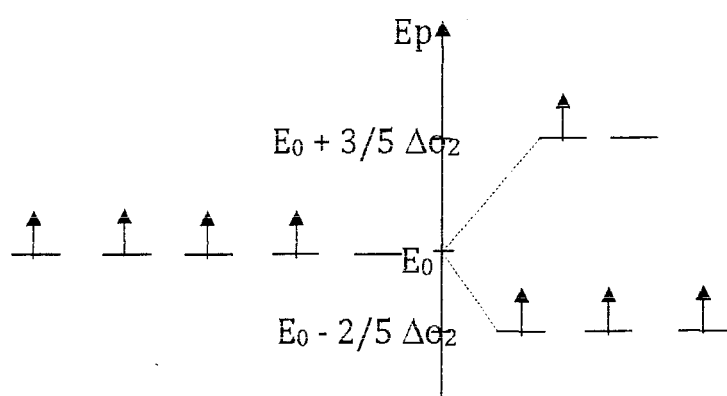
5) Comme $\Delta_o(\text{Cr(II)}) < \Delta_o(\text{Cr(III)})$

0,25

$\Rightarrow \Delta_o(\text{Cr(II)}) = \Delta_o_2 = 13900 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_o(\text{Cr(III)}) = \Delta_o_1 = 17400 \text{ cm}^{-1}$

6) $^*_{24}\text{Cr}^{2+} : [\text{Ar}]_{18} 4s^0 3d^4$ pour l'aquacomplexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} :$

$\Delta_o_2 = 13900 \text{ cm}^{-1} < P = 23500 \text{ cm}^{-1}$ et son diagramme énergétique est donc:



0,25

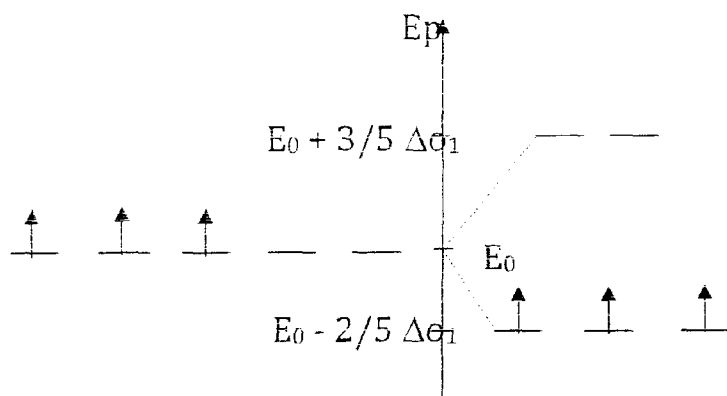
$$E_{\text{SCC}} = E_{\text{métal libre}} - E_{\text{métal complexé}}$$

$$E_{\text{SCC}} = 4 E_0 - [3(E_0 - 2/5 \Delta_o_2) + (E_0 + 3/5 \Delta_o_2)] = 3/5 \Delta_o_2$$

Application numérique : $E_{\text{SCC}} = 3/5 * 13900 = 8340 \text{ cm}^{-1}$.

0,25

Le diagramme énergétique pour l'aquacomplexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est:



0,25

$$E_{\text{SCC}} = 3 E_0 - 3(E_0 - 2/5 \Delta O_1) = 6/5 \Delta O_1$$

0,25

Application numérique : $E_{\text{SCC}} = 6/5 \times 17400 = 20880 \text{ cm}^{-1}$.

7) $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$ où n est le nombre d'électrons célibataires dans le complexe.

0,25

$$\Rightarrow \mu_{\text{eff}} = \sqrt{4(4+2)} = 4,9 \mu\text{B} \text{ pour le complexe } [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$$

0,25

$$\text{Et } \mu_{\text{eff}} = \sqrt{3(3+2)} = 3,9 \mu\text{B} \text{ pour le complexe } [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}.$$

PROBLEME III : THERMODYNAMIQUE

1) C'est la courbe (B) qui représente $p_1 = f(x_1)$.

0,25

2) D'après le diagramme à 55°C :

$$P_1^* = 0,38 \text{ bar}$$

0,25

$$P_2^* = 0,44 \text{ bar}$$

3-a) Le mélange se comporte de manière idéale : loi de Raoult :

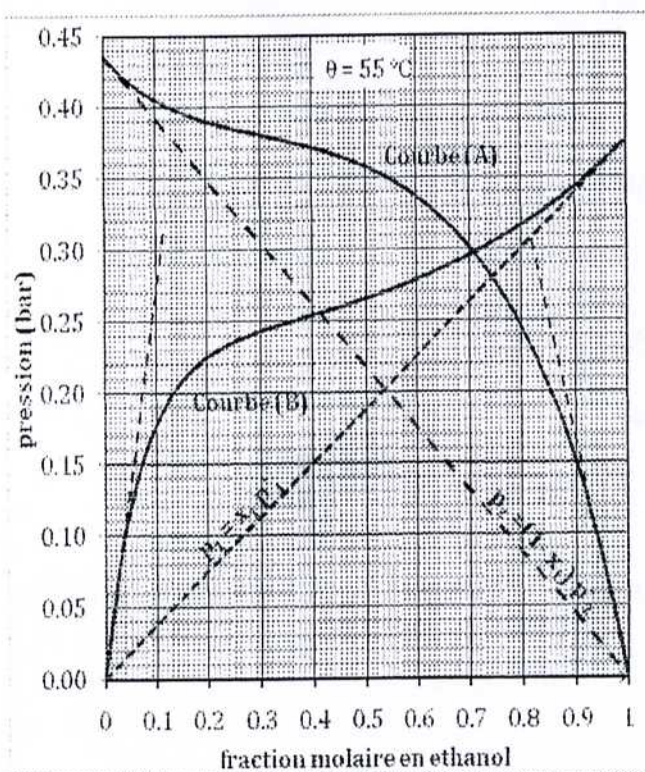
$$P_1 = x_1 \times P_1^*$$

0,25

$$P_1 = x_1 \times P_1^*$$

$$P_2 = x_2 \times P_2^* = (1 - x_1) \times P_2^*$$

3-b)



0,25

4) Le mélange liquide est non idéal, il présente un écart positif par rapport à la loi de Raoult.

0,25

5) Le mélange se fait avec absorption de chaleur.

0,25

6) Au voisinage de $x_1 = 0$ l'éthanol se comporte comme un soluté et le benzène comme un solvant.

Pour l'éthanol on applique la loi de Henry :

$$P_1 = K_1^H \times x_1$$

Graphiquement, la constante de Henry représente le coefficient directeur de la tangente à la courbe.

0,25

$$K_1^H = \frac{P_1}{x_1} = \frac{0,31}{0,11} = 2,82 \text{ bar}$$

Pour le benzène on applique la loi de Raoult :

$$P_1 = x_1 \times P_1^* \quad 0,25$$

Au voisinage de $x_1=1$ benzène se comporte comme un soluté et l'éthanol comme un solvant.

Pour le benzène on applique la loi de Henry :

$$P_2 = K_2^H \times x_2 = K_2^H \times (1 - x_1)$$

$$K_2^H = \frac{P_2}{1 - x_1} = \frac{0,30}{1 - 0,82} = 1,67 \text{ bar}$$

Pour l'éthanol on applique la loi de Raoult :

$$P_2 = x_2 \times P_2^*$$

$$7\text{-a) } \mu_i^g = \mu_i^{0,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right) \quad 0,25$$

$$7\text{-b) } \mu_i^L = \mu_i^{0,L,\text{pur}}(T) + R \times T \times \ln(\gamma_i \times x_i) \quad 0,25$$

$$7\text{-c) A l'équilibre } \mu_i^L = \mu_i^g \quad 0,25$$

$$\mu_i^{0,L}(T) + R \times T \times \ln(\gamma_i \times x_i) = \mu_i^{0,g} + R \times T \times \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)$$

Par référence au corps pur $x_i=1$ et $p_i = p_i^*$

$$\mu_i^{0,L}(T) = \mu_i^{0,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_i^*}{p^0}\right)$$

$$\cancel{\mu_i^{0,g}(T)} + \cancel{R \times T} \times \ln\left(\frac{p_i^*}{p^0}\right) + \cancel{R \times T} \times \ln(\gamma_i \times x_i) = \cancel{\mu_i^{0,g}(T)} + \cancel{R \times T} \times \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)$$

$$p_i = \gamma_i \times x_i \times p_i^* \quad 0,25$$

8)

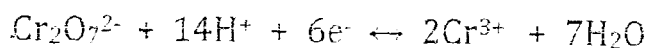
$$p_1 = \gamma_1 \times x_1 \times p_1^* \Rightarrow \gamma_1 = \frac{p_1}{x_1 \times p_1^*} = \frac{0,27}{0,55 \times 0,38} = 1,29 \quad 0,25$$

$$p_2 = \gamma_2 \times x_2 \times p_2^* \Rightarrow \gamma_2 = \frac{p_2}{x_2 \times p_2^*} = \frac{0,35}{0,45 \times 0,44} = 1,77 \quad 0,25$$

A.N.: $E_{(Cr^{3+}/Cr)} = -0,74 + 0,02 \log_{10}(10^{-1}) = -0,76 \text{ V}$

* Couple $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$

0,2



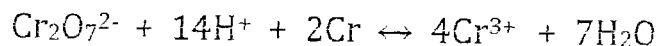
$$E_{(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+})} = E^{\circ}_{(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+})} + 0,01 \times \log_{10}([Cr_2O_7^{2-}] \times [H^+]^{14} / [Cr^{3+}]^2)$$

A.N.: $E_{(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+})} = +1,36 + 0,01 \times \log_{10}(10^{-3} \times 10^{-14} / 10^{-2}) = \mathbf{1,21V}$

3)-b- Equation bilan de la réaction qui peut se produit : comme

0,2!

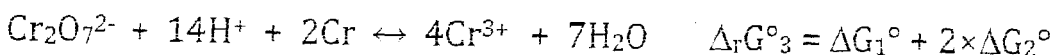
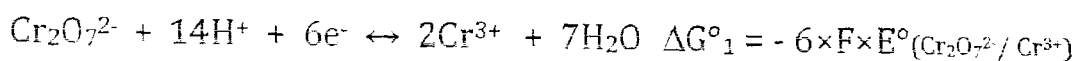
$$E_{(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+})} > E_{(Cr^{3+} / Cr)} \Rightarrow$$



3)-c- Expression et valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à

0,25

25°C :



$$\Delta_r G^{\circ}_3 = -6 \times F \times E^{\circ}_{(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+})} + 6 \times F \times E^{\circ}_{(Cr^{3+} / Cr)}$$

AN:

0,25

$$\Delta_r G^{\circ}_3 = -6 \times 96500 \times 1,36 + 6 \times 96500 \times (-0,74)$$

$$\Delta_r G^{\circ}_3 = -1215900 \text{ J} = \mathbf{-1215,9 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

0,25

3)-d- Déduire si cette réaction est totale ou limitée, Justifier la réponse.

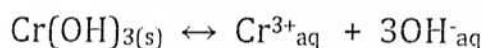
$$\Delta_r G^\circ_3 = -R \times T \times \ln(K)$$

0,25

$$\Rightarrow K = \exp(-\Delta G^\circ_3 / (R \times T)) = \exp[1215900 / (8,315 \times 298)] = 1,29 \cdot 10^{213}$$

La réaction est donc totale.

4) Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de chrome(III) dans une solution 10^{-1}M de chlorure de chrome(III) à 25°C .



Début de précipitation : $[\text{Cr}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = K_s \Rightarrow (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])^3 = K_s / [\text{Cr}^{3+}]$

0,25

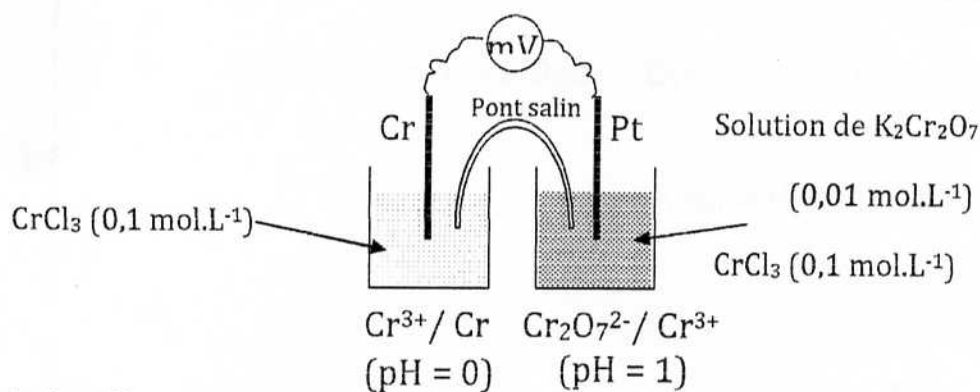
$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \times ([\text{Cr}^{3+}] / K_s)^{1/3} = 10^{-14} \times (10^{-1} / 10^{-30,2})^{1/3} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log_{10}([\text{H}_3\text{O}^+]) = 4,3$$

0,25

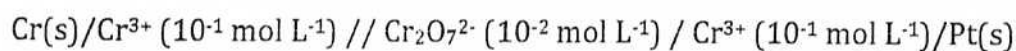
5)

5-a)- Schéma annoté et symbole de la pile :



0,25

Symbole de la pile :



0,25

5-b)- f.e.m. de la pile : $E = E_D - E_G = E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})$

$$E = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + 0,01 \times \log_{10}([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14} / [\text{Cr}^{3+}]^2) - E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) - 0,06/3 \log_{10}[\text{Cr}^{3+}]$$

0,25

$$E = 1,36 + 0,01 \log(10^{-2} 10^{-14} / 10^{-1}) + 0,74 - 0,02 \log(10^{-1}) = 1,97 \text{ V}$$

5-c)- A pH = 6, le Cr^{3+} précipite sous forme d'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{s}) \Rightarrow$ la concentration en ions $\text{Cr}(\text{III})_{\text{aq}}$ diminue, le potentiel du couple Cr^{3+}/Cr diminue et donc le f.e.m de la pile augmente.

En effet,

$$[\text{Cr}^{3+}] = K_s / [\text{OH}^-]^3 = K_s \times 10^{-3\text{pH}} / K_e^3 = 10^{-30,2} \times 10^{-18} / 10^{-42} = 10^{-6,2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Rightarrow E_{(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})} = -0,74 + 0,02 \log_{10}(10^{-6,2}) = -0,86 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E = 1,36 + 0,01 \log_{10}(10^{-2} 10^{-14} / 10^{-1}) + 0,86$$

0,25

$$\Rightarrow \mathbf{E = 2,07 \text{ V}}$$

$$m_{\text{Cr}(\text{OH})_3} = n_{\text{Cr}^{3+}\text{précipité}} \times M_{\text{Cr}(\text{OH})_3}$$

$$\text{or } n_{\text{Cr}^{3+}\text{précipité}} = n_{\text{Cr}^{3+}\text{initial}} - n_{\text{Cr}^{3+}\text{final}}$$

$$\text{avec } n_{\text{Cr}^{3+}\text{initial}} = [\text{Cr}^{3+}]_{\text{initiale}} V_{\text{solution}} = 10^{-1} \times 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$\text{et } n_{\text{Cr}^{3+}\text{final}} = [\text{Cr}^{3+}]_{\text{finale}} V_{\text{solution}} = 10^{-6,2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 3,15 \cdot 10^{-8} \text{ mol.}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Cr}^{3+}\text{précipité}} = n_{\text{Cr}^{3+}\text{initial}} - n_{\text{Cr}^{3+}\text{final}} = 5 \cdot 10^{-3} - 3,15 \cdot 10^{-8} = 4,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow$$

0,25

$$\mathbf{m_{Cr(OH)_3} = 4,99 \cdot 10^{-3} \times (52 + 3(16+1)) = 0,51 \text{ g.}}$$



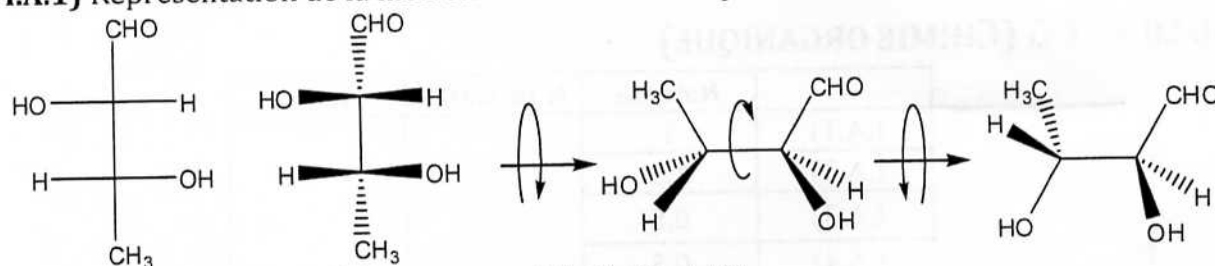
BAREME DU SUJET BG (CHIMIE ORGANIQUE)

		Note/16	N Totale/16	Note/8
Problème I	I.A.1)	1	7	3,5
	I.A.2)	1,5		
	I.A.3)	0,5		
	I.A.4)	0,5		
	I.A.5)	0,5		
	I.A.6)	0,5		
	I.A.7)	0,5		
	I.A.8)	0,5		
	I.B.1)	0,5		
	I.B.2)	1		
Problème II	II-1)	0,5	9	4,5
	II-2)	0,5		
	II-3)	0,5		
	II-4)	0,5		
	II-5)	0,75		
	II-6)	1		
	II-7)	1		
	II-8)	0,5		
	II-9)	0,5		
	II-10)	0,5		
	II-11)	1,75		
	II-12)	0,5		
	II-13)	0,5		

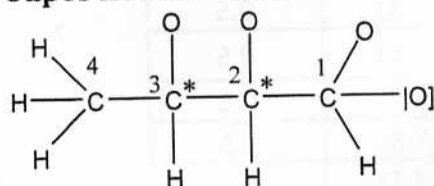


PROBLEME I :

I.A)

I.A.1) Représentation de la molécule de **M** selon la représentation de Cram :

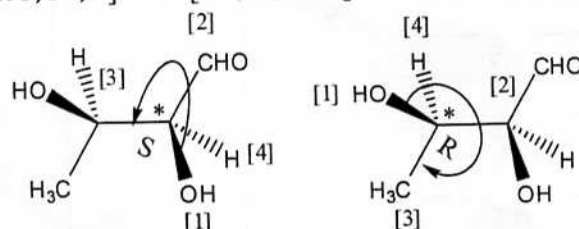
1

I.A.2) Ordre de priorité des groupes liés à C^{*2} et C^{*3}  C^{*2} [-OH, -C¹HO, -C³, -H] $Z(O)=8 > Z(c)=6 > Z(H)=1 \rightarrow$ OH le plus prioritaire et H le moins prioritaire-OH > -CHO > -C³ > -H

0.5

 C^{*3} [-OH, -C², -C⁴H₃, -H] $Z(O)=8 > Z(c)=6 > Z(H)=1 \rightarrow$ OH le plus prioritaire et H le moins prioritaire-OH > -C² > -CH₃ > -H

0.5

 C^{*2} [OH, C¹HO, C³, H] > C^{*3} [C³, H, H, H]

d'où la configuration (2S,3R)

0.5

I.A.3) **M** contient deux C^* et n'est pas symétrique. **M** est donc chiral.

0.5

I.A.4) (2S, 3R)-2,3-dihydroxybutanal.

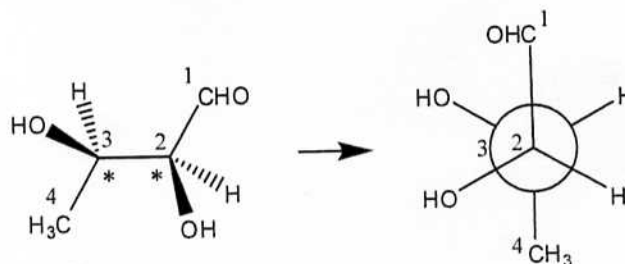
0.5

I.A.5) une conformation est une position spatiale de la molécule obtenue à partir d'une autre conformation par simple rotation autour des liaisons σ

0.5

Une configuration est une position spatiale de la molécule qui peut être obtenue à partir d'une autre configuration par rupture de liaisons σ et formation d'autres liaisons σ

I.A.6)



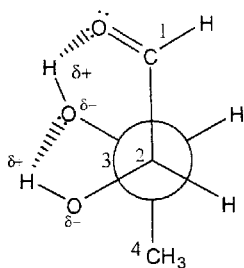
0.5

I.A.7)

La stabilité de cette conformation est expliquée par la formation d'un pont hydrogène entre un doublet de l'atome d'oxygène d'une fonction OH et un hydrogène de l'autre fonction OH vicinale.

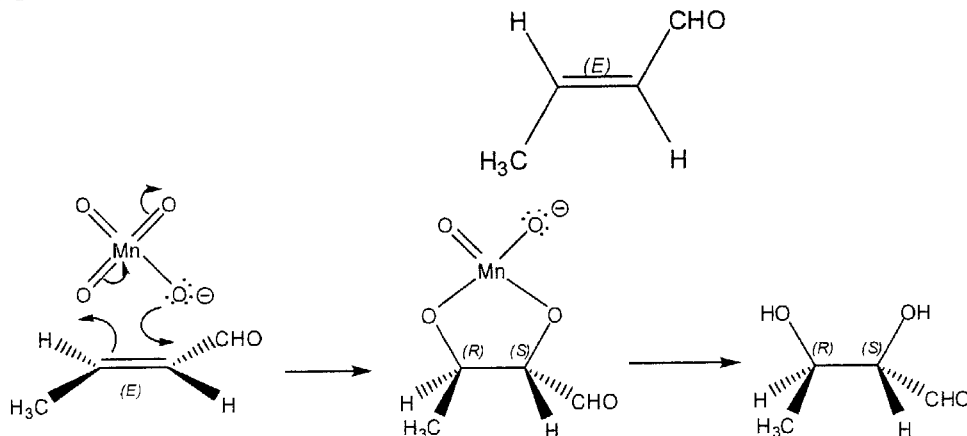
Nous pouvons aussi envisager la formation d'une autre interaction avec formation d'un autre pont hydrogène entre la fonction CHO et OH.

0.5



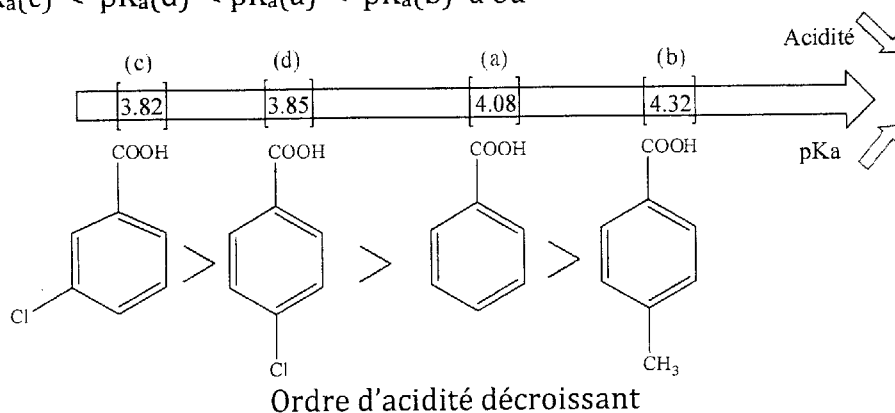
I.A.8) l'alcène donnant **M** après traitement à froid par une solution diluée de KMnO_4 est le (E)-but-2-éнал

0.5

**I.B)**

I.B.1) L'osque $\text{pK}_a \nearrow$ l'acidité \searrow

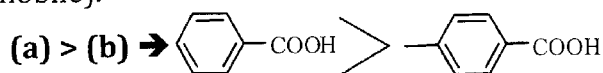
On a $\text{pK}_a(\text{c}) < \text{pK}_a(\text{d}) < \text{pK}_a(\text{a}) < \text{pK}_a(\text{b})$ d'où



0.5

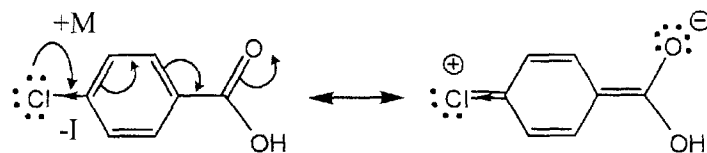
I.B.2) l'acide benzoïque est pris comme un état de référence.

Le groupe $-\text{CH}_3$ en position relative para à la fonction acide carboxylique exerce un effet inductif donneur (+I) qui diminue l'acidité (la polarité de la liaison O-H diminue et le -H de la fonction acide est moins mobile).



0.25

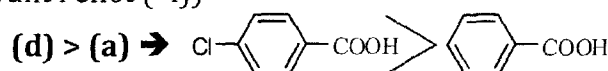
Le Chlore possède un effet mésomère donneur (+M) qui diminue l'acidité et un effet inductif attracteur (-I) qui augmente l'acidité.



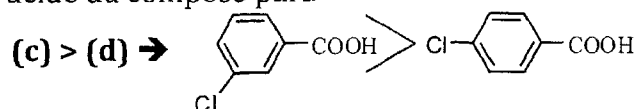
0.25

D'après les valeurs des pKa l'acidité des composés chlorés est plus importante que l'acide benzoïque d'où l'effet (-I) l'emporte % à l'effet (+M) (c'est une exception % au cas générale ou l'effet (+M) l'emporte devant l'effet (-I))

0.25



L'effet inductif augment lorsque le chlore est plus proche de la fonction acide carboxylique d'où le composé méta et plus acide du composé para



0.25

Problème II :

II.1) 7-Bromohept-1-ène.

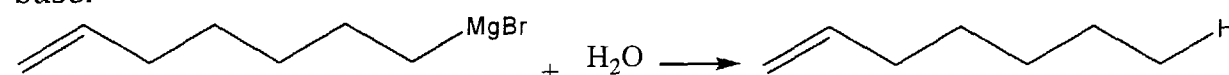
0.5

II.2)

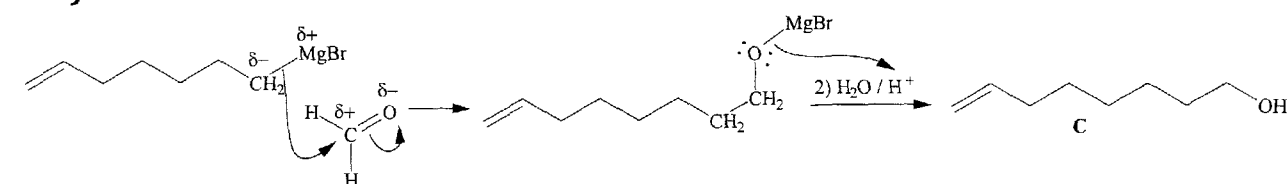
0.5

II.3) La réaction secondaire qu'on pourrait avoir est la réaction de l'organomagnésium avec l'eau (composé à H mobile). C'est une réaction acide base.

0.5



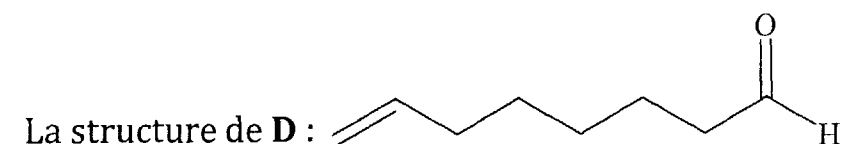
II.4) Mécanisme de formation de C et sa structure.



0.5

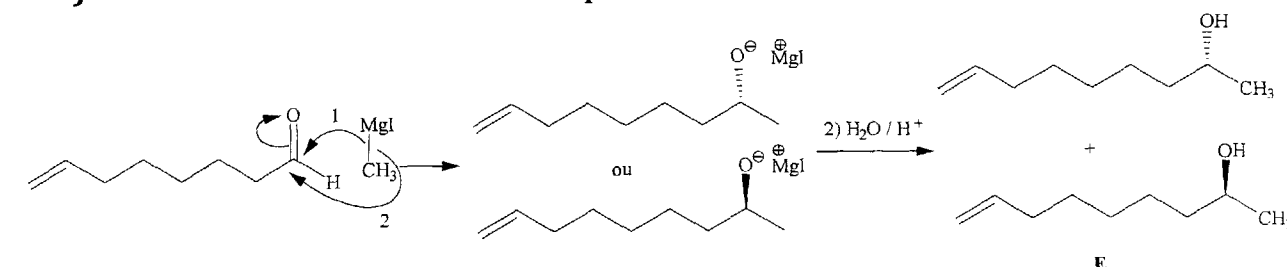
II.5) D est un aldéhyde car traité, en milieu basique, par la liqueur de Fehling donne un précipité rouge.

0.25



0.5

II.6) Mécanisme réactionnel de l'étape D \Rightarrow E.



0.5

Le composé E comporte un C*

L'attaque de $\text{H}_3\text{C}-\text{MgI}$ se fait de part et d'autre de la fonction carbonyle \Rightarrow E est un

0.5

Ne rien
écrire ici

Session : Concours :
Epreuve de :
Nom : Prénom (s) :
Institution d'origine :

Identifiant :

--	--	--	--	--	--	--	--

 Série :

--	--	--

Ne rien
écrire ici

DOCUMENT ANNEXE 1 (A RENDRE AVEC LA COPIE)

