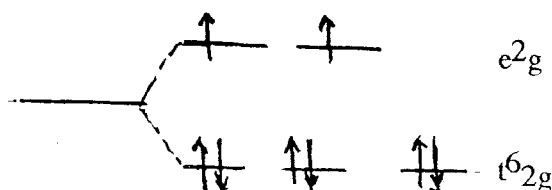


EXERCICE I

- 1°) $28\text{Ni} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ (0,5 pt)
 $28\text{Ni}^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$ (0,5 pt)
- 2°) Période 4 (0,5 pt)
 groupe (10) ou (VIII B);..... (0,5 pt)
 élément de transition car la sous couche interne est partiellement remplie.... (1 pt)
- 3°) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ le nickel est hybridé en sp^3d^2 (2 pts)
 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ le nickel est hybridé en sp^3 (2 pts)
- 4°) (3 pts)



EXERCICE II

- A-1 $\mu_l = \mu_v ; \mu^*_l = \mu^*_v + RT \ln P \quad \mu^*_l = h^*_l - Ts^*_l \quad \text{et} \quad \mu_l = h_l - Ts_l$
 $\ln P = -\Delta H^{\circ}_{T0}/RT + \Delta S^{\circ}_{T0}/R$ (5 pts)
- A-2 $C = -\Delta H^{\circ}_{T0}/R ;$ (1 pt)
 $D = \Delta S^{\circ}_{T0}/R$ (1 pt)
- B-1 $\ln P_1 = -4077,46/T + 11,55 ;$ (3 pts)
 $\ln P_2 = -4570,6/T + 11,93$ (3 pts)
- B-2 $T = 298\text{K} \quad P^*_1 = 0,118 \text{ bar} \quad \text{et} \quad P^*_2 = 0,33 \text{ bar}$
 $P_2 = X_2 P^*_2 = 0,0066 ; P_1 = X_1 P^*_1 = 0,0944 ; P_T = 0,101 ;$
 $Y_2 = P_2/P = 0,065 \quad \text{et} \quad Y_1 = P_1/P = 0,935$ (7 pts)

EXERCICE III

A-1



Relations mathématiques

$$C = [\text{HIO}_3] + [\text{IO}_3^-] \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{IO}_3^-] \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{IO}_3^-]/[\text{HIO}_3] \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

Approximations

$$\text{Milieu acide } [\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

$$\text{Acide faible } [\text{HIO}_3] \gg [\text{IO}_3^-] \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

Résolution : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \dots\dots\dots (1 \text{ pt})$$

Vérification des approximations

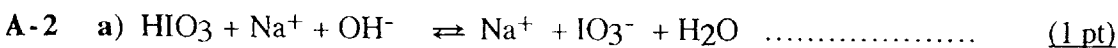
$$[\text{OH}^-] = 0,25 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1} \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ approximation valable} \dots\dots\dots (1 \text{ pt})$$

$$[\text{IO}_3^-]/[\text{HIO}_3] = K_a/[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \text{ approximation non acceptable} \dots\dots\dots (1 \text{ pt})$$

Nouveau calcul en conservant la première approximation:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - cK_a = 0$$

$$\text{pH} = 2,02 \dots\dots\dots (2 \text{ pts})$$



b) La réaction est pratiquement totale car la constante de la loi d'action de masse a une valeur très élevée En effet $K^\circ_T = K_a/K_e = 1,6 \cdot 10^{13} \dots\dots\dots (2 \text{ pts})$

c)

Relations mathématiques

$$[\text{Na}^+ + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{IO}_3^-] \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

$$[\text{HIO}_3] + [\text{IO}_3^-] = 0,00625; \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

$$[\text{Na}^+] = 0,01875 \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

Approximations

$$\text{milieu basique } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (0,25 \text{ pt})$$

$$\text{IO}_3^- \text{ est une base faible } [\text{HIO}_3] \ll [\text{IO}_3^-] \dots\dots\dots (0,25 \text{ pt})$$

Résolutions

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1} \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

Vérifications des approximations

$$[\text{OH}^-] = 0,0125 \text{ mol.l}^{-1} ; \text{ approximation valable} \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

$$[\text{IO}_3^-]/[\text{HIO}_3] = K_a/[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{11} \text{ approximation valable} \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

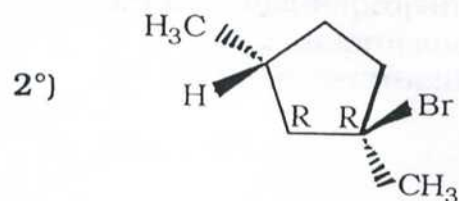
$$\text{pH} = 12,09 \dots\dots\dots (0,5 \text{ pt})$$

CONCOURS EN BIOLOGIE ET GEOLOGIE Juin 2000
PARTIE B

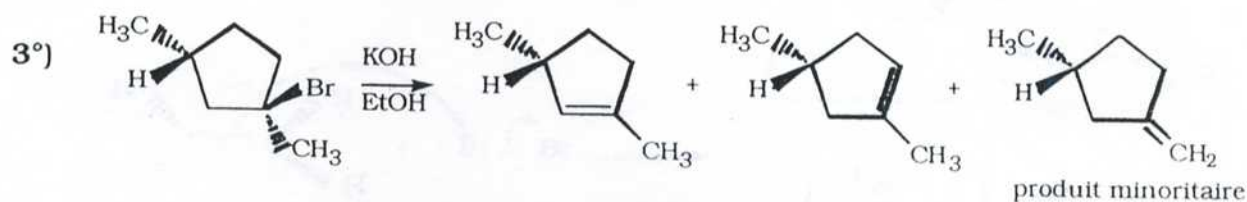
EXERCICE 1:

1°) 1-bromo-1,3-diméthylcyclopentane..... (1,5 pts)

2°)..... (1,5 pts)

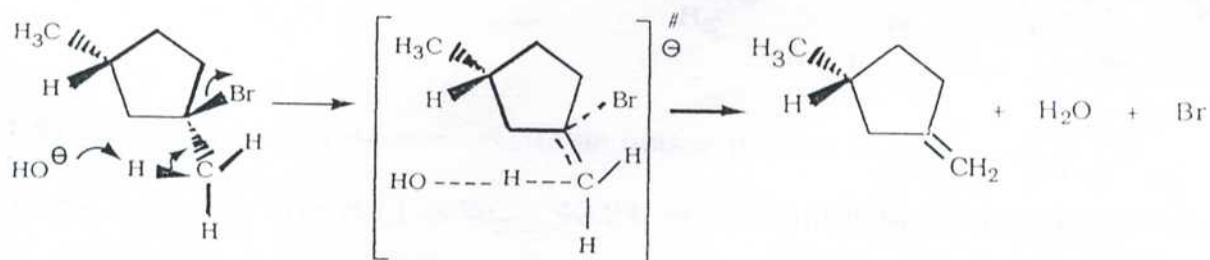


3°)..... (3 pts)



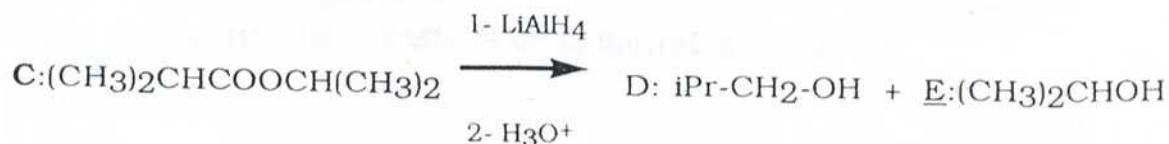
- 4°)
- KOH/EtOH est une base forte
 - Elimination du type E2
 - H et Br doivent être coplanaires et antiparallèles
 - En application de la règle de Saïtzeff on obtient trois alcènes de même formule brute. L'alcène minoritaire (D) est le moins substitué (2 pts)

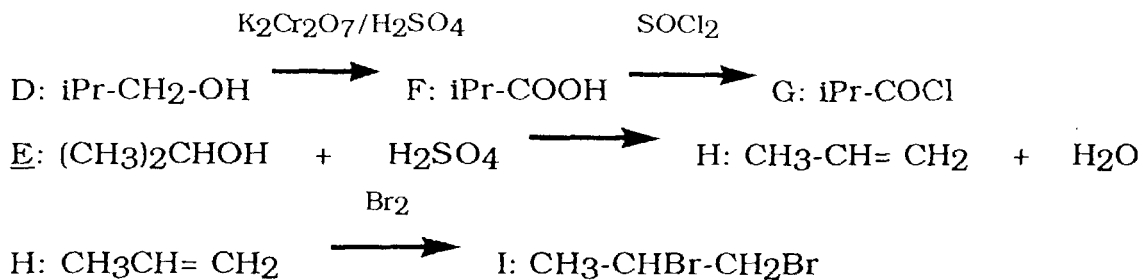
mécanisme:..... (2 pts)



EXERCICE2:

1°) Pour chaque composé (D,F,G,H et I)..... (10 pts)



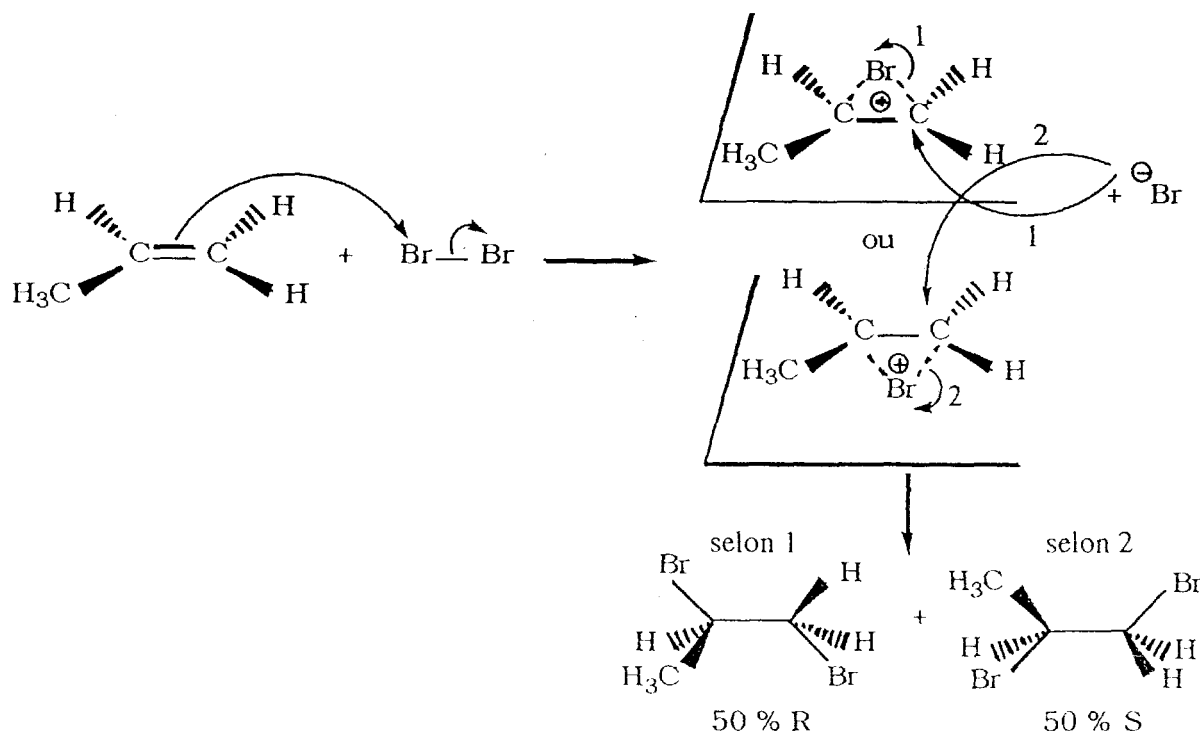


2°) C: 2-méthylpropanoate d'isopropyle..... (2 pts)

I: 1,2- dibromopropane..... (2 pts)

3°) Addition électrophile

2 mécanisme:..... (6pts)



EXERCICE 3: J et K deux produits de masse molaire $M = 74$

1°) %C = 48,65; %H = 8,11 et %O = 43,24 et de formule brute de la forme: $(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)$

$12x/74 = 48,65\%$ d'où $x = 3$ carbones..... (1 pt)

$y/74 = 8,11\%$ d'où $y = 6$ Hydrogènes..... (1 pt)

$16z/74 = 43,24\%$ d'où $z = 2$ oxygènes..... (1 pt)

et la **formule brute est $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)$** (2 pts)

2°) D'après les spectres IR et RMN¹H de la figure 1-a et 1-b

J: HCOOEt..... (2,5 pts)

K: MeCOOMe..... (2,5 pts)