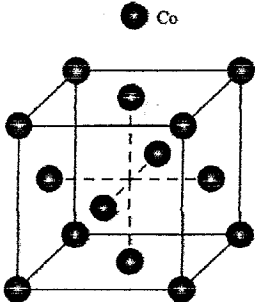




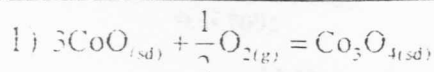
Correction de l'épreuve de chimie Concours BG

Partie A : Chimie inorganique

Problème I :

1) $_{27}\text{Co}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ ou $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ $_{27}\text{Co}^{2+}: [\text{Ar}] 3d^7 4s^0$ $_{27}\text{Co}^{3+}: [\text{Ar}] 3d^6 4s^0$	0,75
2-a) 	0,5
2-b). La compacité : $\zeta = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Co}) \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_{\text{Co}}^3}{a^3}$	0,25
Les atomes sont tangents suivant la grande diagonale du cube : $a \times \sqrt{2} = 4 \times r_{\text{Co}}$ D'où $r_{\text{Co}} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$	0,25
$\zeta = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Co}) \times \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{a \times \sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3}$ $\zeta = n_{\text{atom}}(\text{Co}) \times \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3$	0,25
Application numérique : $n_{\text{atom}}(\text{Co}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$	0,25
$\zeta = 4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 = 0,74$	0,25
2-c) $\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Co}) \times M_{\text{Co}}}{N_A \times a^3}$ $a = \sqrt[3]{\frac{n_{\text{atom}}(\text{Co}) \times M_{\text{Co}}}{\rho \times N_A}}$	0,25

Problème II :



2) a)

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{\text{Co}_3\text{O}_{4(sd)}}^0 - 3 \times \Delta_f H_{\text{CoO}_{(sd)}}^0 - \frac{1}{2} \times \Delta_f H_{\text{O}_{2(g)}}^0$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = -891 + 3 \times 238 = -177 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

b)

$$\Delta_r S_{298}^0 = S_{\text{Co}_3\text{O}_{4(sd)}}^0 - 3 \times S_{\text{CoO}_{(sd)}}^0 - \frac{1}{2} \times S_{\text{O}_{2(g)}}^0$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 103 - 3 \times 53 - \frac{1}{2} \times 205 = -158,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

3) D'après la loi de modération, toute modification fait évoluer le système dans le sens qui s'oppose à cette modification. Comme l'enthalpie standard de la réaction d'oxydation est négative, la réaction est exothermique ; une augmentation de température déplace la réaction dans le sens endothermique, donc dans le sens inverse.

4-a)

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H_r^0 - T \times \Delta_r S_r^0 = -R \times T \times \ln(K_r^0)$$

$$\Delta_r G^0 = -177 + 0,159 \times T$$

$$\text{A l'équilibre, } K_r^0 = \left(\frac{P^0}{P_{\text{O}_2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_r G^0 = -R \times T \times \frac{1}{2} \times \ln \left(\frac{P^0}{P_{\text{O}_2}} \right)_{eq}$$

$$\ln \left(\frac{P^0}{P_{\text{O}_2}} \right)_{eq} = -2 \times \frac{\Delta_r G^0}{R \times T}$$

$$\left(\frac{P^0}{P_{\text{O}_2}} \right)_{eq} = \exp \left(-2 \times \frac{\Delta_r G^0}{R \times T} \right)$$

$$\left(P_{\text{O}_2} \right)_{eq} = \frac{P^0}{\exp \left(-2 \times \frac{\Delta_r G^0}{R \times T} \right)} = P^0 \times \exp \left(2 \times \frac{\Delta_r G^0}{R \times T} \right)$$

4-b) Application numérique :

$$\Delta_r G^0 = -177 + 0,159 \times 298 = -172,26 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\left(P_{\text{O}_2} \right)_{eq} = 1 \times \exp \left(2 \times \frac{-172,26}{8,314 \times 10^{-3} \times 298} \right) = 4,06 \times 10^{-61} \text{ bar}$$

$$\left(P_{\text{O}_2} \right)_{eq} \ll P^0$$

$$0,1) \quad G = \Delta_r G^0 + R \times T \times \ln(Q)$$

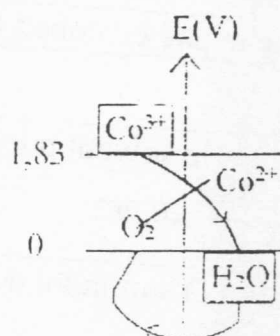
$$G = -R \times T \times \ln(K_r^0) + R \times T \times \ln(Q)$$

$$G = R \times T \times \ln\left(\frac{Q}{K_r^0}\right) = R \times T \times \ln\left(\frac{\left(\frac{P^{O_2}}{P_{O_2}^0}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{P^{O_2}}{P_{O_2}^0}\right)^{\frac{1}{2}}_{eq}}\right) = \frac{1}{2} \times R \times T \times \ln\left(\frac{(P_{O_2})_{eq}}{P_{O_2}}\right)$$

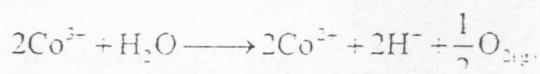
$$b) \quad \Delta_r G = \frac{1}{2} \times 8,314 \times 10^{-3} \times 298 \times \ln\left(\frac{4,06 \times 10^{-61}}{0,2}\right) = -170,27 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$$

c) A l'air libre, CoO est oxydé en Co_3O_4 de façon totale.

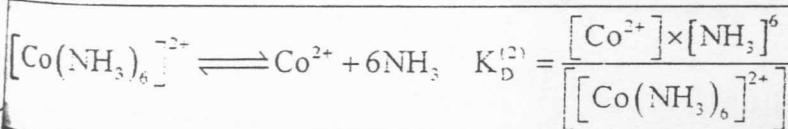
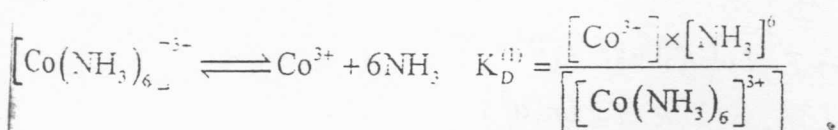
Problème III :



l'ion Co^{3+} oxyde l'eau suivant la réaction :



2a)



D'après l'énoncé, les valeurs de $K_D^{(1)}$ et $K_D^{(2)}$ étant faibles $< 10^{-3}$, les complexes sont peu dissociés. Par ailleurs, puisqu'on part d'une solution équimolaire en Co^{3+} et Co^{2+} , on a :

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \approx [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$$

$$\left(\frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}\right)_{eq} = \frac{K_D^{(1)}}{K_D^{(2)}}$$

$$2b) \quad E_1 = E^0_{(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})} + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}\right)_{eq} = E_1^0 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{K_D^{(1)}}{K_D^{(2)}}\right)$$

2c) Application numérique :

$$E_1 = 1,82 - 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{2,4 \times 10^{-14}}{1,2 \times 10^{-2}} \right) = 0,10 \text{ V}$$

2d)

La valeur du potentiel redox E_1 de la solution est située dans le domaine de stabilité de l'eau. Il n'y a pas de réaction d'oxydo-réduction des ions cobalt avec le solvant $\rightarrow \text{Co}^{3+}$ est stable en milieu ammoniacal.

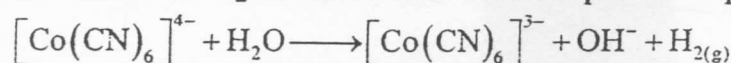
3a)

$$E_2 = E_{\left(\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+} \right)} + 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{K_D^{(3)}}{K_D^{(4)}} \right) = 1,82 + 0,06 \times \log_{10} (1,23 \times 10^{-4})$$

$$E_2 = -0,87 \text{ V}$$

3b)

La valeur de E_2 est inférieure à celle qui correspond à la réduction de l'eau :



3c) En milieu cyané, c'est le complexe cyané de cobalt (III) qui est stable.

Problème IV :

1-a) L'état standard pour le solvant étant le solvant pur liquide à 25°C.

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*} = \frac{28,365}{28,900} = 0,982$$

1-b) La solution étant diluée, le solvant (1) suit la loi de Raoult : $P_1 = x_1 \times P_1^*$

$$\rightarrow a_1 = x_1$$

$$x_1 = 1 - x_2 \text{ et } x_2 = 0,0185.$$

2-a) A l'équilibre, on a : $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$ (*)

L'état de référence du solvant (1) est le solvant (1) liquide pur à T sous

$$P^\alpha = 1 \text{ bar}$$

$$\text{D'après (*)} \rightarrow \mu_1^{\text{ref}} = \mu_1^{\text{ref}} + R \times T \times \ln(a_1^\beta) + V_1^\beta \times (P^\beta - P^\alpha)$$

$$(P^\beta - P^\alpha) = - \frac{R \times T \times \ln(a_1^\beta)}{V_1^\beta}$$

$$\text{D'où } \Pi = (P^\beta - P^\alpha) = - \frac{R \times T}{V_1^\beta} \times \ln(a_1^\beta)$$

2-b) La solution obéit aux lois des solutions diluées : $x_2 \rightarrow 0, x_1 \rightarrow 1,$

Le solvant (1) suit la loi de Raoult, $a_1 \rightarrow x_1, V_1^\beta \rightarrow V_1^*$

$$\ln(a_1^\beta) = \ln(x_1^\beta) = \ln(1 - x_2^\beta) \approx -x_2^\beta$$

D'où :

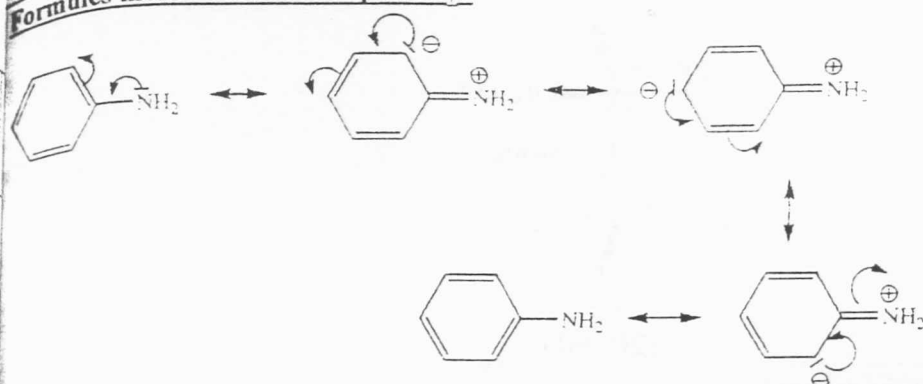
$$\Pi = \frac{R \times T}{V_1^\beta} \times (x_2^\beta) = \frac{R \times T}{V_1^*} \times \frac{n_2^\beta}{n_1^\beta + n_2^\beta} \approx \frac{R \times T}{V_1^*} \times \frac{n_2^\beta}{n_1^\beta} \approx \frac{R \times T \times n_2^\beta}{V_1^\beta}$$

$V_1^* \times n_1^\beta$ est le volume de solvant dans la solution.

$V^\beta = 4 \text{ L}$ est le volume de la solution.

<p>2-c) Application numérique :</p> $\Pi = 0,0185 \times \frac{0,082 \times 298}{18 \times 10^{-3}} = 25,11 \text{ atm} \approx 25,11 \text{ bar}$ $P^s = (\Pi + P^a) = 26,11 \text{ bar}$	0,5
<p>2-d) i) Pour $P^b = 50 \text{ bar}$, le système est hors équilibre. Un nouvel équilibre sera atteint pour $\Pi' = (P^b - P^a) = 49 \text{ bar}$, ce qui ne peut se produire que par passage d'eau pure à travers la membrane.</p>	0,5
<p>ii)</p> $\Pi' = (P^b - P^a) = \frac{R \times T \times n_2^b}{V^b}$ <p>V^b désigne le volume du compartiment β correspondant à ce nouvel équilibre.</p> $\rightarrow R \times T \times n_2^b = \Pi \times V^b = \Pi' \times V^b$ <p>Donc : $V^b = \frac{\Pi \times V^b}{\Pi'} = \frac{25,11 \times 4}{49} = 2,05 \text{ L}$</p>	0,5
<p>iii) On a donc recueilli $V^b - V^a = 1,95 \text{ L}$ d'eau pure dans le compartiment α.</p>	0,5

Formules mésomères du composé A₇.

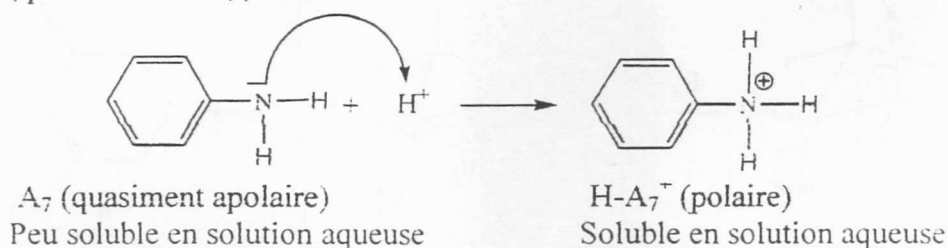


0,5

A.4. Les amines A₅ et A₇ où il y a délocalisation des électrons sont moins basiques que A₆.
L'écriture des formules mésomères montrent qu'il y en a plus dans A₅ que dans A₇.
Finalement, on a : $A_6 > A_7 > A_5$.

0,5

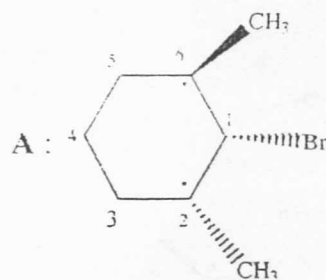
A.5. Les amines A₅, A₆ et A₇ quasiment apolaires sont faiblement solubles dans l'eau.
En milieu acide chlorhydrique, les amines sont transformées en sels d'ammonium fortement polaires et leurs solubilités augmentent remarquablement.
Par exemple, pour l'amine A₇, on a :



1

Problème II: Réactions d'élimination et de substitution nucléophile (6,5 pts)

II.1.



1 - Bromo - 2,6 - diméthylcyclohexane.

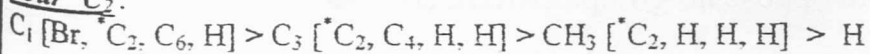


1

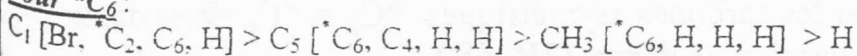
II.2.

Le composé A possède deux carbones asymétriques *C₂ et *C₆.
*C₂ est lié à C₁, C₃, CH₃ et H et *C₆ est lié à C₁, C₅, CH₃ et H conformément aux règles de CIP.

Pour *C₂:

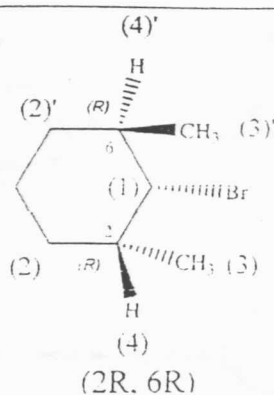


Pour *C₆:



NB : > signifie prioritaire % à

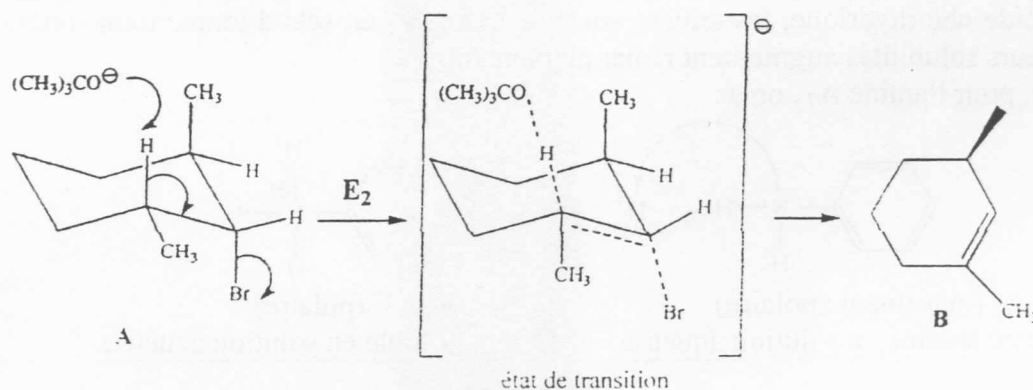
1



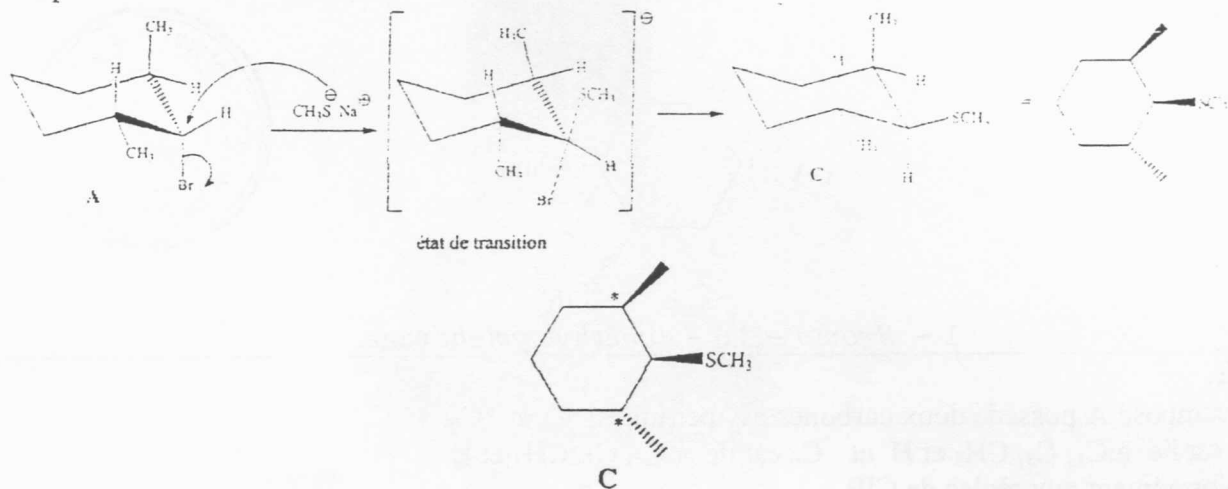
II.3. Conditions de l'élimination E_2 :

- base forte et $T \nearrow$
- La réaction est une trans élimination \rightarrow les groupes partants doivent être en position anti //.

II.4.



II.5. C'est une réaction S_N2 . le mécanisme est concerté \rightarrow donc une seule étape.



C comporte deux carbones asymétriques C_2 et C_6 . Dans le mécanisme S_N2 , le Nu (CH_3S^-) attaque du côté opposé au groupe partant $Br^- \rightarrow$

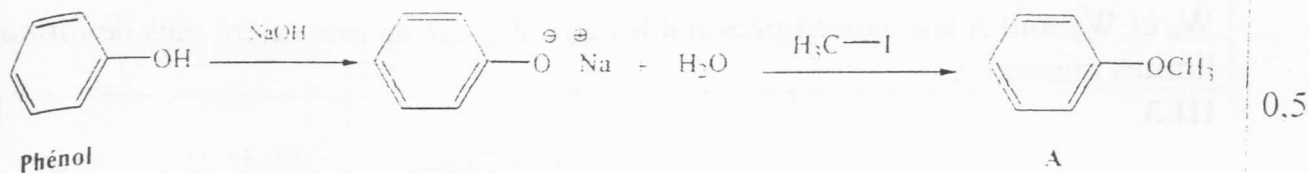
Les deux groupes CH_3S^- et Br^- ont le même ordre de priorité par rapport aux autres substituants portés par les carbones asymétriques $*C_2$ et $*C_6 \rightarrow$ les deux carbones gardent leur configuration de départ (2R, 6R).

\rightarrow On obtient un **seul diastéréoisomère** : la molécule est **chirale**, donc optiquement active.

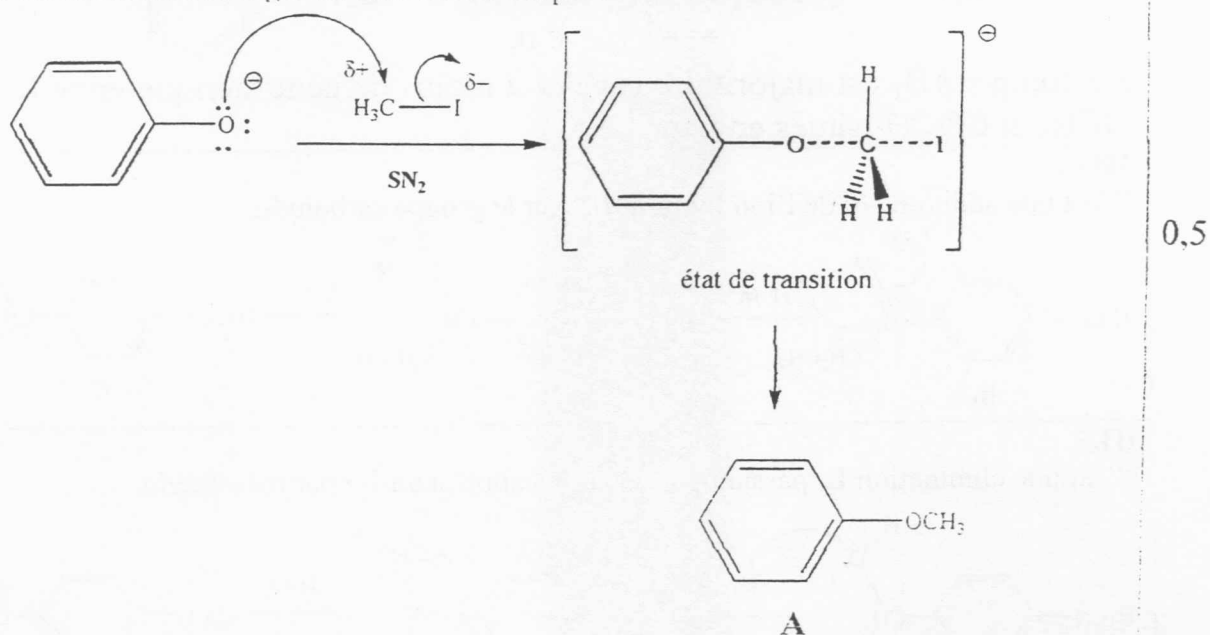
Problème III : Synthèse de l'anéthole (arôme d'anis) (8,5 pts)

III.1.

Les équations bilans successives sont :

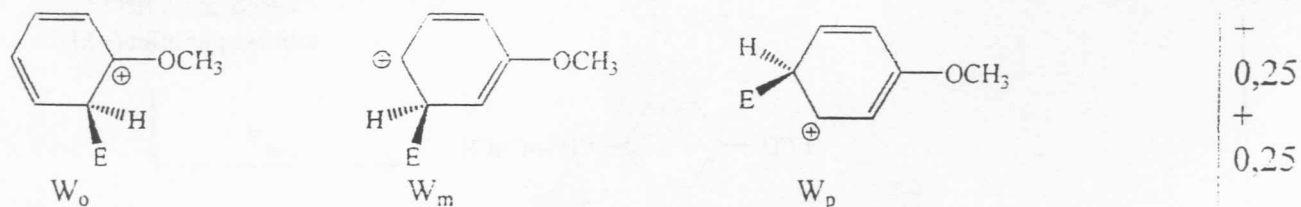


C'est un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ en une seule étape :

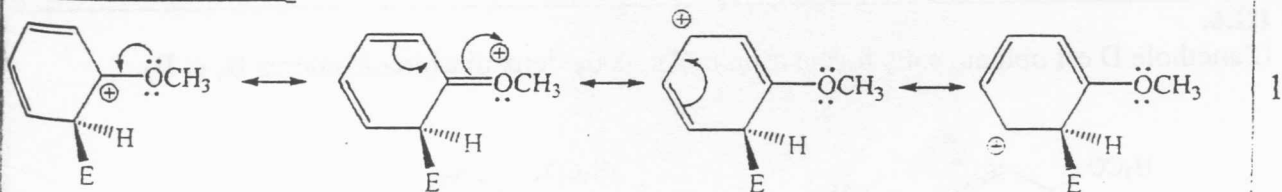


III.2.

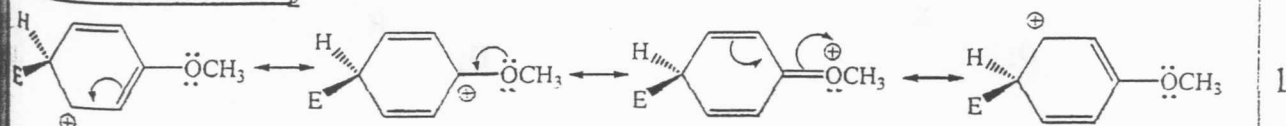
Les intermédiaires de Wheland sont :



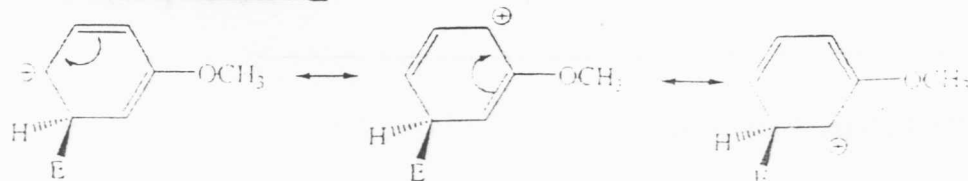
Formules limites de W_0



Formules limites de W_p

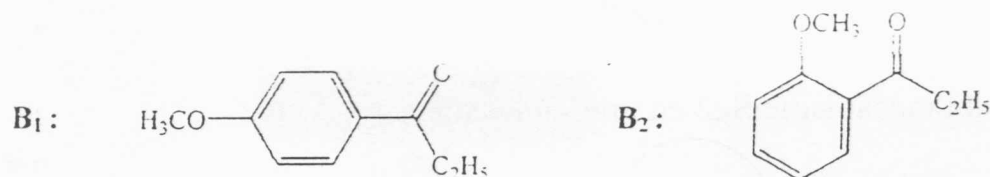


Formules limites de W_m



W_o et W_p sont relativement plus stables que W_m car ils présentent plus de formules limites mésomères.

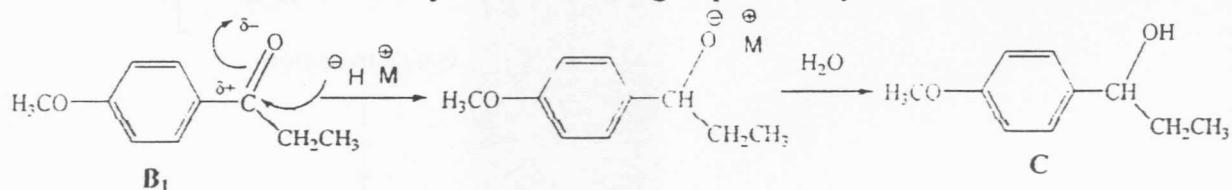
III.3.



Le composé B_1 est majoritaire car il y a moins de gêne stérique entre les groupes OCH_3 et $COCH_3$ situés en para.

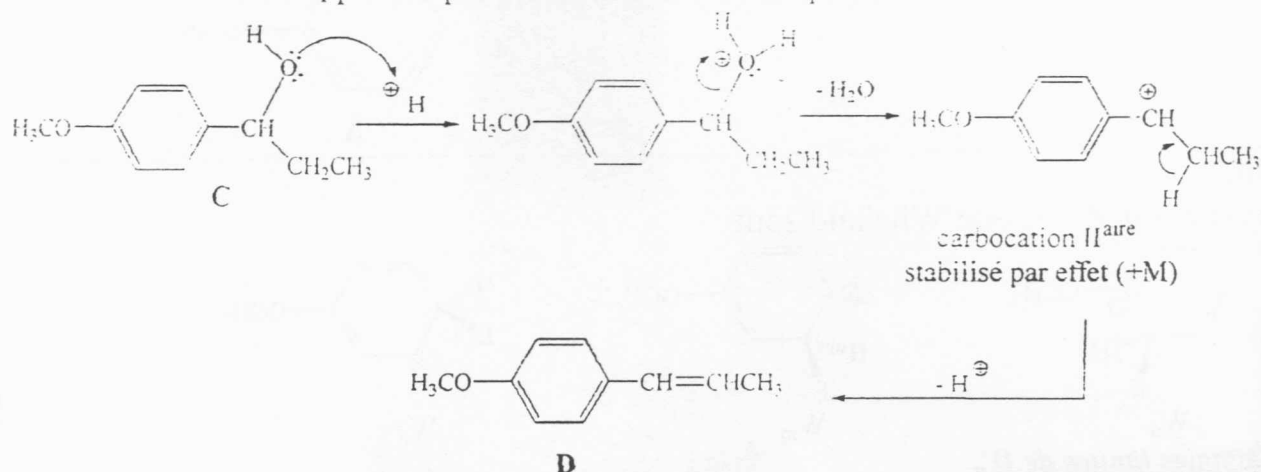
III.4.

C'est une addition Nu de l'ion hydrure H^- sur le groupe carbonyle.



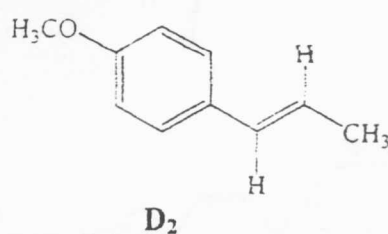
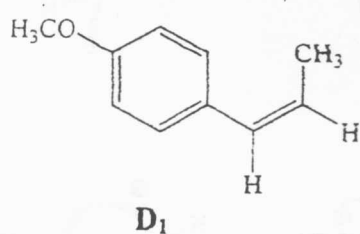
III.5.

C'est une élimination E_1 passant par un carbocation stabilisé par mésomérie.

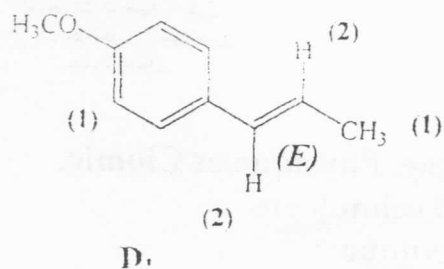


III.6.

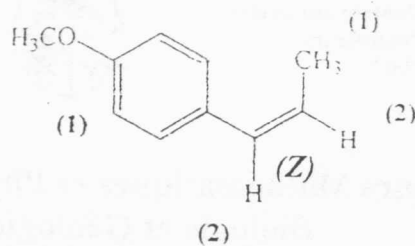
L'anéthole D est obtenu sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères D_1 et D_2 .



Les deux substituants portés par chaque carbone éthylénique sont classés selon la règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prelog.



D₁



D₂

0,25

0,25