

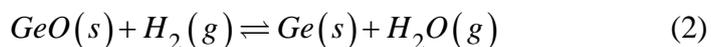
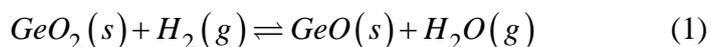
Les calculatrices **sont autorisées**.

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Exercice I –

On considère les équilibres successifs suivants :



A 950 K les constantes de ces équilibres sont respectivement $K_1^\circ = 1,142$ et $K_2^\circ = 0,724$.

1. Dans une enceinte à volume constant, initialement vide, on introduit une mole de GeO_2 . On porte la température à 950 K et on introduit lentement le dihydrogène. La réaction (1) démarre alors instantanément. Soit n le nombre de moles de H_2 introduites dans le réacteur.
 - a) Calculer la valeur minimum de n , soit n_1 , pour que le dioxyde de germanium GeO_2 soit totalement réduit.
 - b) Quelle est alors, en nombre de moles de chaque constituant, la composition du système ?
2. On introduit alors dans le réacteur une quantité supplémentaire de 0,124 mol de H_2 .
 - a) L'équilibre (2) va-t-il avoir lieu ? Justifier votre réponse.
 - b) Quelle est alors, en nombre de moles, la nouvelle composition du système ?
3. Calculer le nombre minimum n_2 de moles de dihydrogène à introduire dans le réacteur pour que l'équilibre (2) puisse s'établir.
4. Calculer le nombre minimum n_3 de moles de dihydrogène à introduire dans le réacteur pour qu'il n'y ait plus que du germanium en phase solide.

5. L'analyse de la phase gazeuse permet de connaître les pressions partielles du dihydrogène et de la vapeur d'eau.
- Calculer P_{H_2} / P_{H_2O} en fonction de n .
 - Indiquer l'allure du graphe P_{H_2} / P_{H_2O} en fonction de n .
6. On vide le réacteur, toujours maintenu à la température de 950 K puis on y introduit 1 mole de GeO_2 et 1 mole de H_2 . Déterminer à l'équilibre le nombre de moles de chaque constituant.

Exercice II –

On se propose de synthétiser un ester cyclique de formule brute $C_{16}H_{14}O_2$ en partant du benzaldéhyde C_6H_5-CHO et de l'acétophénone $C_6H_5-CO-CH_3$.

- Le benzaldéhyde réagit sur l'acétophénone en milieu basique pour donner le composé **A**.
 - Indiquer le mécanisme de la réaction.
 - Donner la formule du composé **A**.
- A** est soumis à un chauffage modéré. On obtient le composé **B**. Donner la formule de **B**.
- Les ions cyanure s'additionnent sur **B** pour donner, après hydrolyse, un mélange de deux composés isomères **C** et **C'**.

C donne un précipité orangé avec la 2,4-DNPH .

C' décolore une solution de dibrome dans CCl_4 .

 - Ecrire la réaction qui donne le composé **C** et indiquer la formule de **C**.
 - Même question pour le composé **C'**.
- L'hydrolyse de **C** en milieu acide donne **D**. Le composé **D** est un γ -céto-acide. Donner la formule de **D**.
- D** est soumis à l'action du borohydrure de sodium $NaBH_4$ ce qui donne le composé **E**.
 - Quelle est la formule de **E** ?
 - E** est en réalité un mélange de stéréoisomères. Expliquer.
 - Pouvait-on utiliser $LiAlH_4$ à la place de $NaBH_4$? Justifier votre réponse.
- $E \xrightarrow{H_3O^+} F$
 - Donner la formule développée de **F** (composé final)
 - Comment se nomme ce type de composé ?

Fin de l'énoncé.