

RÉPUBLIQUE TUNISIENNE

Ministère de l'Enseignement
Supérieur et de la Recherche
Scientifique et de la Technologie

Concours Nationaux d'Entrée aux
Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session: Juin 2003

Concours Biologie et Géologie

Épreuve de Chimie

L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé

Date : Samedi 7 Juin 2003 Heure : 8 H Durée : 3 Heures Nbre pages : 4

Barème : / 20

Partie A : 12 points

Partie B : 8 points

Les candidats sont tenus de justifier leurs réponses
au moins en quelques lignes.

L'épreuve comporte deux parties A et B indépendantes.

PARTIE A

PROBLÈME I

A la température ambiante :

- le produit de solubilité de AgCl est $K_{s1} = 2 \cdot 10^{-10}$;
- le produit de solubilité de Ag_2CrO_4 est $K_{s2} = 10^{-12}$;
- le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

La solubilité (s) de l'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$ dans l'eau est égale à $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la température ambiante.

- 1) Quel est le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de chrome ?
- 2) Déterminer la valeur du produit de solubilité K_s de $Cr(OH)_3$ solide.
- 3) On considère une solution 10^{-3} M en chlorure de sodium et 10^{-2} M en chromate de sodium Na_2CrO_4 . On lui ajoute progressivement et sans variation de volume une solution concentrée de nitrate d'argent $AgNO_3$.
 - a) Pour quelle valeur de la molarité de Ag^+ peut-on avoir la précipitation de AgCl ? de Ag_2CrO_4 ?
 - b) Quel est le précipité qui se forme le premier ?
 - c) Est-il correct de dire que le solide qui précipite le premier est toujours celui pour lequel le produit de solubilité est le plus faible ?

PROBLÈME II

On considère la réaction : $ZnF_2(sd) + H_2O(g) \rightleftharpoons 2 HF(g) + ZnO(sd)$,

pour laquelle l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{700}$ de réaction est égale à $110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1) Écrire l'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction.
- 2) Dans un récipient de volume fixe égal à 10 L, vidé d'air, on introduit 1 mol de ZnF_2 solide et 2 mol

d'eau gaz ; on laisse évoluer le système à 700 K et à volume constant. A l'équilibre on constate qu'il s'est formé 0,09 mol de ZnO solide.

- a) De quel type d'équilibre s'agit-il ?
 - b) Quelle est la valeur de la pression partielle de HF ?
 - c) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K°_{700} à 700 K.
- 3) a) Déterminer la valeur de l'entropie standard $\Delta_r S^{\circ}_T$ de la réaction à 700 K.
- b) Le signe de $\Delta_r S^{\circ}_T$ est-il en accord avec l'équation chimique proposée?
- 4) a) Calculer la variance des systèmes contenant seulement les quatre constituants figurant dans l'équation chimique.
- b) Peut-on choisir arbitrairement:
 - α) la température, le volume du système et les quantités de matière de HF et de ZnO ?
 - β) les fractions molaires de HF et de H₂O ?
- 5) Dans quel sens se déplace l'équilibre si, à température constante:
- a) on ajoute à volume gazeux constant une faible quantité d'ammoniac NH₃ gaz ?
 - b) on ajoute à pression constante un gaz inerte ?
- 6) A une certaine température T la constante d'équilibre K°_T est égale à 0,1. On prépare à cette température T et sous une pression de 5 atm les systèmes (S1) et (S2) suivants :
- (S1) : 0,1 mol de HF (g), 0,1 mol de H₂O (g) et 2 mol de ZnF₂(sd) ;
- (S2) : 0,1 mol de HF (g), 0,1 mol de H₂O (g) et 1 mol de ZnO(sd).
- a) Quelle réaction est possible spontanément dans ces systèmes ?
 - b) Quel type d'équilibre obtient-on ?

Données:

La constante des gaz parfaits est:

$$R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}; R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}; R = 2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

PROBLÈME III

Données:

- L'eau et les ions bromure sont des ligands à champ faible.
- Les ions cyanure sont des ligands à champ fort.
- Le numéro atomique du cobalt est $Z = 27$.

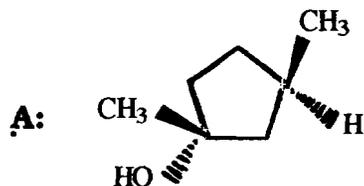
L'ion cobalt Co^{3+} forme avec les ions bromure Br^- un complexe tétraédrique et forme avec l'eau et les ions cyanure CN^- deux complexes octaédriques.

- 1) Pour chacun des trois complexes préciser:
 - a) la formule correspondante;
 - b) le nom selon les règles de nomenclature internationale;
 - c) le type d'hybridation de l'atome central.
- 2) Pour chacun des deux complexes octaédriques:
 - a) Donner le schéma de dédoublement des orbitales d avec leur remplissage par les électrons.
 - b) Calculer le moment magnétique μ_B en magnéton de Bohr.

Fin Partie A

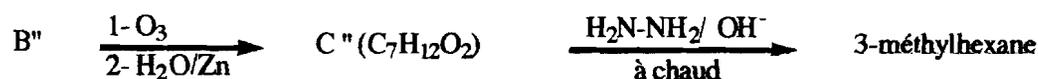
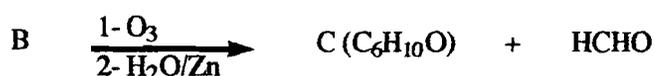
PARTIE B

EXERCICE 1: Soit l'alcool **A** de formule semi-développée ci-dessous:



- 1° Déterminer la stéréochimie géométrique (cis ou trans) relative à l'alcool **A**.
- 2° Donner la configuration absolue aux carbones asymétriques du stéréoisomère **A**.
- 3° Écrire selon la nomenclature internationale le nom du composé **A**.
- 4° Représenter en perspective, le diastéréoisomère **A'** (1R, 3S).

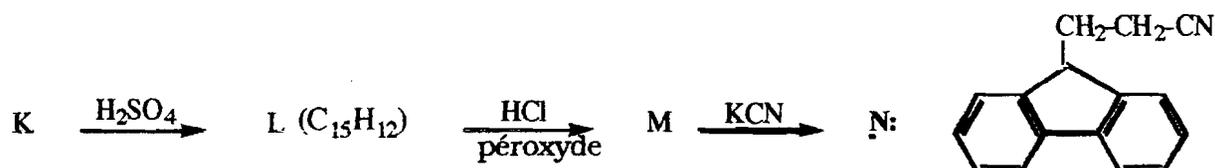
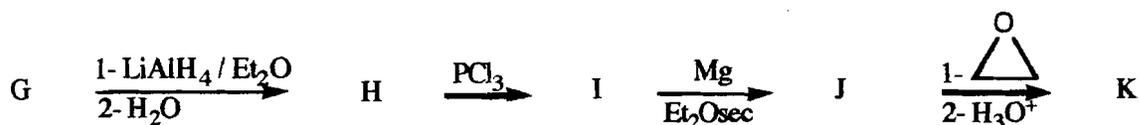
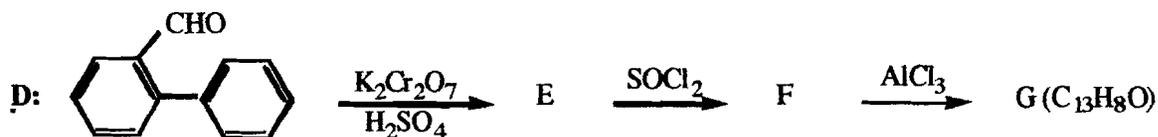
L'action de l'acide sulfurique sur le stéréoisomère **A** conduit aux isomères de constitutions **B**, **B'** et **B''** dont l'ozonolyse est réalisée selon la succession d'étapes suivantes:



5° Développer le mécanisme réactionnel de l'étape **A** donne **B** + **B'** + **B''**. En déduire la formule semi-développée du produit minoritaire.

6° Reconstituer, en identifiant la structure de **C**, **C'** et **C''**, la suite réactionnelle ci-dessus.

EXERCICE 2: On réalise, à partir du 2-phénylbenzaldéhyde **D** de formule ci-dessous, la filiation réactionnelle suivante:



1°) Reconstituer, en identifiant la formule semi-développée des composés E, F, G, H, I, J, K, L et M, l'enchaînement réactionnel ci-dessus.

2°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape F donne G.

3°) Déterminer la structure du produit M' obtenu par réaction de HCl sur le dérivé L en l'absence de peroxyde.

4°) Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape L donne M', en tenant compte de l'aspect stéréochimique de cette transformation.

Fin Partie B.