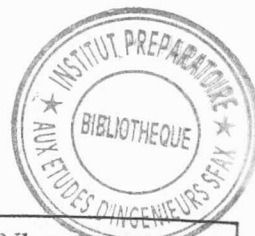


Concours Biologie et Géologie

Epreuve de Chimie



Date : Mardi 8 Juin 2004 Heure : 8 H Durée : 3 Heures Nbre pages : 3

Barème : / 20 Partie A : 12 points Partie B : 8 points

L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé. Tout autre document est interdit.
Les candidats sont tenus de justifier leurs réponses au moins en quelques lignes.

Les parties **A** et **B** doivent être traitées sur deux copies séparées.

PARTIE A

PROBLÈME I

1- Calculer la solubilité de Ag_2S :

- a) dans l'eau pure;
- b) dans une solution de nitrate d'argent AgNO_3 0,01 M.

Pour la résolution de cette question on ne tiendra pas compte de l'action de l'eau sur les ions formés.

2- On considère une solution ammoniacale saturée de sulfure d'argent en présence de Ag_2S solide. En désignant par s_1 la solubilité de Ag_2S dans ces conditions:

- a) Ecrire les équations de conservation du soufre et de l'argent en tenant compte de toutes les entités présentes dans la solution.
- b) Calculer la solubilité s_1 de Ag_2S dans le cas où le pH de la solution ammoniacale est égal à 11,1 et la concentration molaire en ammoniac est égale à 0,1 M.

Données:

- Le produit de solubilité K_s du sulfure de diargent Ag_2S est égal à 2.10^{-49} .
- Les constantes d'acidité du sulfure d'hydrogène H_2S sont:
 $K_{a1} (\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 10^{-7}$ et $K_{a2} (\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 10^{-13}$.
- Les constantes de formation successives des complexes de l'argent avec l'ammoniac sont:
 $K_1 (\text{Ag}(\text{NH}_3)^+) = 1,6.10^3$ et $K_2 (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 6,8.10^3$.

PROBLÈME II

Soit la réaction : $\text{Z}_2\text{O}_3 (\text{sd}) + 3 \text{CO} (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Z} (\text{lq}) + 3 \text{CO}_2 (\text{g})$ (1)

où Z représente un élément du tableau périodique. On admettra que Z liquide ne dissout ni les gaz ni le solide.

1. On considère des systèmes contenant seulement les constituants figurant dans l'équation chimique (1).

- a) Déterminer leur variance.

- b) Peut-on choisir arbitrairement :
- α) la température, le volume du gaz, la pression et la quantité de matière de CO_2 gaz ?
 - β) les fractions molaires de CO et de CO_2 ?
2. Dans quel sens se déplace l'équilibre si, la température étant fixe:
- a) on ajoute une faible quantité de Z (lq) à volume gazeux constant ?
 - b) on ajoute un gaz inerte à volume gazeux constant ?
3. On introduit dans un récipient préalablement vidé d'air à 1000 K 1 mol de CO gaz et 2 mol de Z_2O_3 (sd). On laisse évoluer le système à température et volume constants. A l'équilibre il se forme 0,96 mol de CO_2 (g).
- a) Déterminer la quantité de matière de chaque constituant à l'équilibre.
 - b) En déduire les fractions molaires de Z_2O_3 (sd) et de Z(lq).
 - c) Déterminer la valeur de K°_T à cette température.
4. On prépare à 1000 K les deux systèmes (S1) et (S2) suivants:
- (S1) : 2 mol de CO gaz, 2 mol de CO_2 gaz et 2 mol de Z_2O_3 (sd);
 - (S2) : 2 mol de CO gaz, 2 mol de CO_2 gaz et 2 mol de Z (lq).
- a) Quelle réaction est possible spontanément dans chacun de ces deux systèmes ?
 - b) Quel type d'équilibre obtient-on dans chaque cas ?
5. On dispose de l'expression suivante pour l'enthalpie libre standard de la réaction (1):
- $$\Delta_r G_T^\circ = -278,2 + 0,124 T \ln T - 0,74 T.$$
- a) En déduire les expressions qui donnent l'enthalpie standard $\Delta_r H_T^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S_T^\circ$ de cette réaction en fonction de la température.
 - b) La réaction (1) est-elle endothermique ou exothermique ?

PROBLÈME III

A. Première partie

On désigne par K_a la constante d'acidité d'un acide faible AH. A 10 cm^3 d'une solution de l'acide faible AH 0,1 M on ajoute 6 cm^3 d'une solution de potasse KOH 0,1 M. On obtient la solution (S).

A.1) Ecrire les équations:

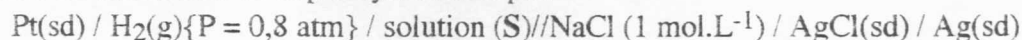
- a) de neutralité électrique;
- b) de conservation d'atomes ou de groupements d'atomes.

A.2)

- a) Etablir l'expression qui permet de calculer le pH de la solution (S).
- b) Remplacer dans cette expression chaque molarité par sa valeur.

B. Deuxième partie

La force électromotrice de la pile symbolisée par:



est égale à 0,50 Volt à 298 K.

- B.1. La force électromotrice de cette pile est-elle le potentiel d'électrode du couple $\text{AgCl(sd)} / \text{Ag(sd)}$?
- B.2. Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.
- B.3. Etablir l'expression qui permet de calculer la force électromotrice de cette pile.
- B.4. En déduire la valeur de la constante d'acidité K_a .

Donnée:

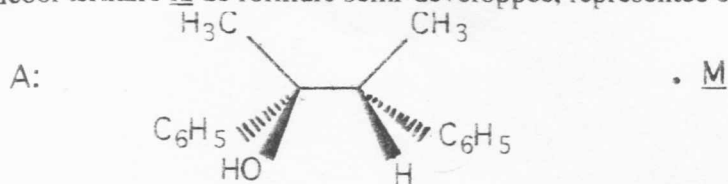
- Le potentiel standard d'électrode du couple $(\text{AgCl(sd)}/\text{Ag})$ est égal à 0,22 volt.

Fin Partie A.

PARTIE B

PROBLÈME I

Soit l'alcool tertiaire **A** de formule semi-développée, représentée en perspective de Cram, ci-dessous:



- 1°) Donner en nomenclature systématique le nom du composé **A**.
- 2°) Déterminer la configuration absolue aux carbones asymétriques de **A**.
- 3°)
 - a) Représenter, en projection de Newman le stéréoisomère **A**; sachant que l'observation est réalisée à partir du point **M**.
 - b) De quelle configuration Threo ou Erythro s'agit-il ?
- 4°) Proposer une formule semi-développée d'un alcool primaire **A'**, isomère de position de **A**.

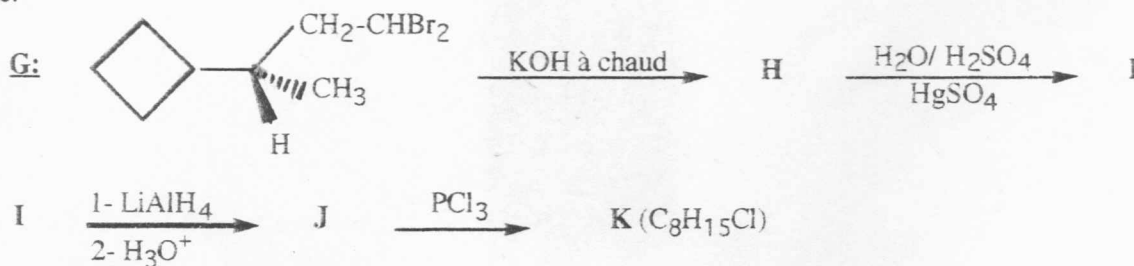
L'action de l'acide sulfurique sur **A** conduit aux composés **B**, **B'** et **C** de même formule brute.

5°) Sachant que **B** et **B'** sont deux isomères géométriques et que **B** est l'isomère **Z**.

- a) Déterminer la formule semi-développée de **B**, **B'** et **C**.
- b) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape de formation de **B**, **B'** et **C**, en tenant compte de l'aspect stéréochimique.

PROBLÈME II

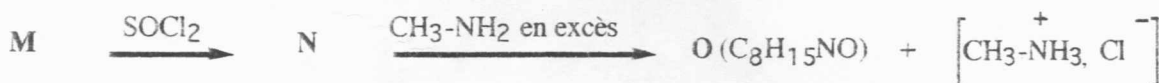
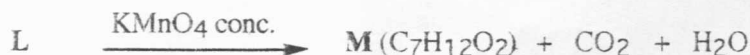
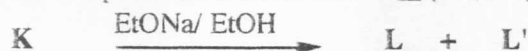
A. On réalise à partir du dérivé dihalogéné **G** de configuration absolue (R), la suite réactionnelle suivante:



A 1) Reconstituer l'enchaînement réactionnel ci-dessus en identifiant la formule des composés **H**, **I**, **J** et **K**, sans tenir compte de l'aspect stéréochimique.

A 2) Ecrire les équilibres céto-énoliques correspondant au composé **I**, sachant qu'il présente 3 formes tautomères.

B. On effectue à partir du stéréoisomère **K** (2R, 3R), les réactions successives suivantes:



B 1) En tenant compte de l'aspect stéréochimique, reconstituer la filiation réactionnelle ci-dessus en déterminant la formule de **L**, **L'**, **M**, **N**, **O** et **P**.

B.2) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape **K** donne **L** + **L'**.

Fin Partie B.