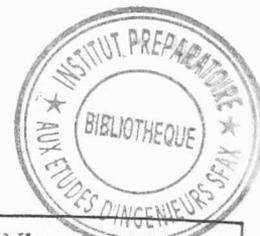


Concours Biologie et Géologie

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  $\alpha$

1- Calculer la solubilité de  $\text{Ag}_2\text{S}$ :

- a) dans l'eau pure;
- b) dans une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  solide. En désignant par  $s_1$  la solubilité de  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  est égal à  $2.10^{-49}$ .
- Les constantes d'acidité du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  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 :
- la température, le volume du gaz, la pression et la quantité de matière de  $\text{CO}_2$  gaz ?
  - les fractions molaires de CO et de  $\text{CO}_2$  ?
2. Dans quel sens se déplace l'équilibre si, la température étant fixe:
- on ajoute une faible quantité de Z (lq) à volume gazeux constant ?
  - 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  $\text{Z}_2\text{O}_3$  (sd). On laisse évoluer le système à température et volume constants. A l'équilibre il se forme 0,96 mol de  $\text{CO}_2$  (g).
- Déterminer la quantité de matière de chaque constituant à l'équilibre.
  - En déduire les fractions molaires de  $\text{Z}_2\text{O}_3$  (sd) et de Z(lq).
  - Déterminer la valeur de  $K^\circ_T$  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  $\text{CO}_2$  gaz et 2 mol de  $\text{Z}_2\text{O}_3$  (sd);
- (S2) : 2 mol de CO gaz, 2 mol de  $\text{CO}_2$  gaz et 2 mol de Z (lq).
- Quelle réaction est possible spontanément dans chacun de ces deux systèmes ?
  - 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):
- $$\Delta_r G_T^\circ = -278,2 + 0,124 T \ln T - 0,74 T.$$
- 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.
  - 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  $10 \text{ cm}^3$  d'une solution de l'acide faible AH 0,1 M on ajoute  $6 \text{ cm}^3$  d'une solution de potasse KOH 0,1 M. On obtient la solution (S).

A.1) Ecrire les équations:

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

A.2)

- Etablir l'expression qui permet de calculer le pH de la solution (S).
- 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.

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

#### Donnée:

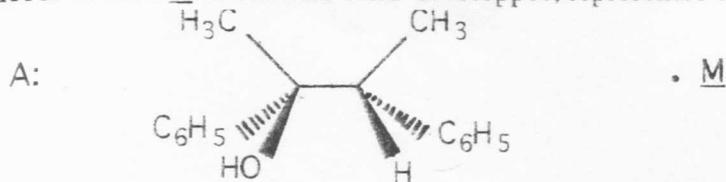
- Le potentiel standard d'électrode du couple  $(\text{AgCl(sd)}/\text{Ag})$  est égal à 0,22 volt.

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**.

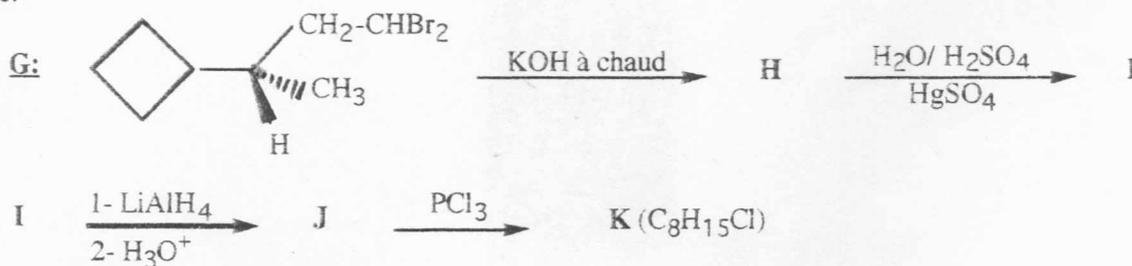
L'action de l'acide sulfurique sur **A** conduit aux composés **B**, **B'** et **C** de même formule brute.

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

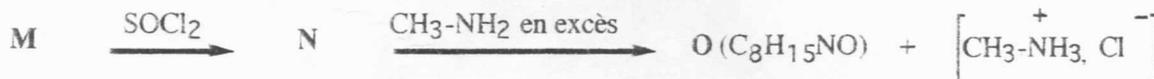
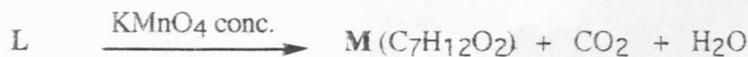
A. On réalise à partir du dérivé dihalogéné **G** de configuration absolue (R), la suite réactionnelle suivante:



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.*