

Concours Biologie-Géologie

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 4 Juin 2002 Heure : 8 H Durée : 3 Heures Nbre pages : 5

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

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°) Décrire brièvement le principe de l'osmométrie.

2°) A partir de l'égalité des potentiels chimiques du solvant **A** pur et du solvant **A** dans la solution, démontrer que pour une solution idéale diluée la pression osmotique Π de la solution est donnée par

la relation:
$$\Pi = \frac{RT}{V_A^*} x_B$$

où **R** désigne la constante des gaz parfaits; V_A^* le volume molaire du solvant pur supposé indépendant de la pression et x_B la fraction molaire du soluté **B**.

3°) Dédire pour une solution diluée et idéale les deux relations suivantes:

a) $\Pi = \frac{RT}{V_A^*} \cdot \frac{n_B}{n_A}$ où n_A et n_B sont les quantités de matière de **A** et de **B**;

b) $\Pi = C_B RT$ où C_B est la concentration molaire du soluté **B**.

4°) Application. Calculer la pression osmotique d'une solution réalisée par dissolution de 0.9018 g de glucose $C_6H_{12}O_6$ dans 500 g d'eau à 25°C et sous la pression de 1 atm.

Données:

R (constante des gaz parfaits) = 82,06 cm³.atm.mol⁻¹.K⁻¹.

Masses molaires en (g.mol⁻¹): $C_6H_{12}O_6$ = 180,16 et H_2O = 18,015.

Masse volumique de l'eau à 25°C et sous la pression de 1 atm: ρ = 0,99704 g.cm⁻³.

PROBLÈME II

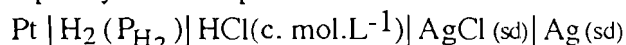
Données:

$(2,3 RT)/F = 0,06$ volt à 25°C .

Potentiels normaux (standards) d'électrode en volt: $E^{\circ}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0$; $E^{\circ}\{\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{sd})\} = 0,8$

Constante de dissociation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: $K_d = 6,3 \cdot 10^{-8}$.

A) Considérons la pile symbolisée par:



où P_{H_2} représente la pression du dihydrogène et c la molarité de la solution d'acide chlorhydrique.

A1) Quelle particularité présente cette pile ?

A2) Ecrire l'équation chimique de la réaction associée à cette pile.

A3) Quelle est l'expression de la force électromotrice de cette pile ?

A4) Etablir la relation existant entre les potentiels normaux d'électrode des couples $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{sd})$ et $\text{AgCl} (\text{sd})/\text{Ag} (\text{sd})$ et le produit de solubilité K_s du chlorure d'argent AgCl solide.

A5) Déterminer la valeur du produit de solubilité K_s sachant que la force électromotrice de cette pile est égale à $0,22$ V quand l'électrode de gauche est une électrode normale à hydrogène.

B) On prépare un système S1 en introduisant 10^{-4} mol de AgCl solide dans 50 cm^3 d'eau.

B1) Que se passe-t-il ? la solution existant dans S1 est-elle non saturée ? saturée ? sursaturée ? Quelles sont les concentrations molaires de Ag^+ et de Cl^- dans la solution obtenue à l'équilibre ?

B2) On ajoute au système précédent $0,005$ mol de chlorure de sodium solide à volume constant.

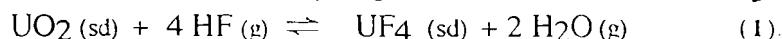
a) Que se passe-t-il ?

b) Calculer la solubilité de AgCl dans ces conditions.

C) On considère un système S2 formé de 100 cm^3 d'une solution saturée de chlorure d'argent en contact avec $0,01$ mol de AgCl solide. Quelle doit être la quantité minimale d'ammoniac qu'il faut ajouter pour dissoudre complètement le solide ?

PROBLÈME III

On prépare, à une température supérieure à 200°C , le tétrafluorure d'uranium UF_4 solide à partir de l'oxyde d'uranium UO_2 et du fluorure d'hydrogène HF selon la réaction:



Les deux solides UO_2 et UF_4 sont totalement non miscibles.

A) On considère des systèmes contenant uniquement les quatre constituants écrits dans l'équation chimique.

A1) Les fractions molaires de $\text{UO}_2 (\text{sd})$ et de $\text{UF}_4 (\text{sd})$ varient-elles quand ces systèmes évoluent ?

A2) a) Calculer la variance.

b) Peut-on choisir arbitrairement:

α) la température, la pression et le volume ?

β) la température, la pression, le volume gazeux et la quantité de matière de HF gaz ?

B) Comment se déplace l'équilibre sous l'effet:

B1) d'une diminution de la pression à température constante ?

B2) de l'addition à température et volume gazeux constants:

a) d'une certaine quantité de NH_3 gaz ?

b) d'un gaz inerte ?

C) A une certaine température T, la constante d'équilibre K°_T de la réaction (1) est égale à 10^3 . Que peut-on prévoir si on place à cette température et sous la pression de 2 bars:

C1) 1 mol de UO_2 (sd), 4 mol de HF (g) et 2 mol de H_2O (g) ?

C2) 1 mol de UO_2 (sd), 10^{-3} mol de HF (g) et 1 mol de H_2O (g) ?

D) Un échantillon de UO_2 solide est soumis à l'action de HF gaz. La pression est maintenue constante et égale à 1 bar. On considère le rapport r défini par:

$$r = n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{HF})$$

L'analyse montre que ce rapport r à l'équilibre varie avec la température:

température	200 °C	300 °C
$r = n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{HF})$	54	7

D1) La réaction étudiée est-elle exothermique ou endothermique ?

D2) A quelle température le rendement de la réaction est-il meilleur ?

D3) Pour quelle raison opère-t-on à une température supérieure à 200°C ?

D4) Exprimer les fractions molaires de H_2O et de HF en fonction du rapport r.

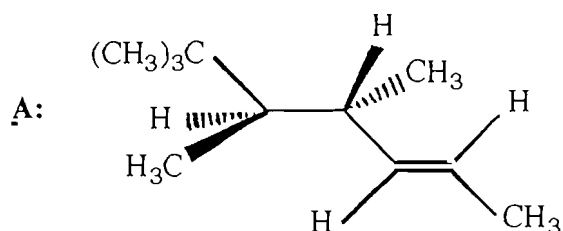
D5) Calculer K°_T aux températures de 200°C et de 300°C.

Fin Partie A

PARTIE B

PROBLÈME I

Soit l'hydrocarbure acyclique insaturé A de formule suivante:



1°) Déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques du stéréoisomère A.

2°) Indiquer la stéréoisométrie géométrique (Z ou E) de l'alcène A.

3°) Ecrire, en Nomenclature Internationale, le nom du composé A.

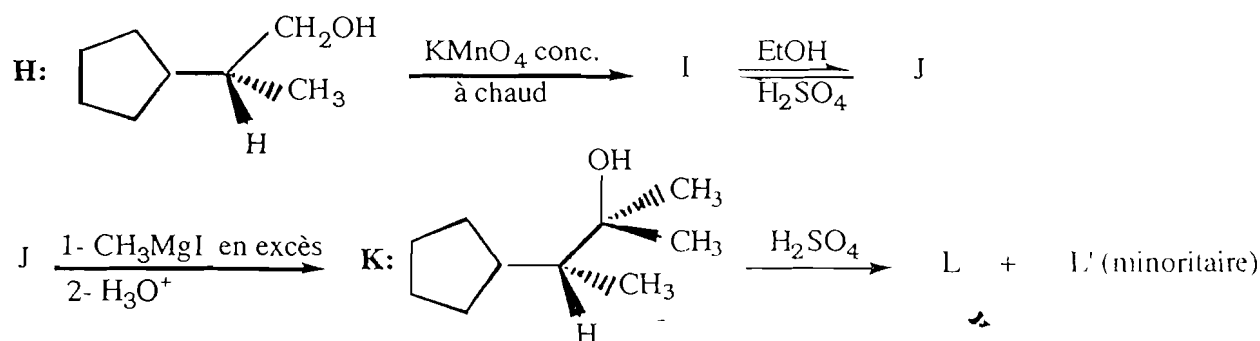
L'hydrogénation catalytique (H_2/Ni) du stéréoisomère A, conduit à la formation d'un hydrocarbure optiquement actif B.

4°) Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape de formation du stéréoisomère B.

5°) Donner, en Nomenclature Internationale, le nom de B.

PROBLÈME II

On se propose d'effectuer à partir du 2-cyclopentylpropan-1-ol H de configuration absolue (R), la suite réactionnelle ci-dessous:

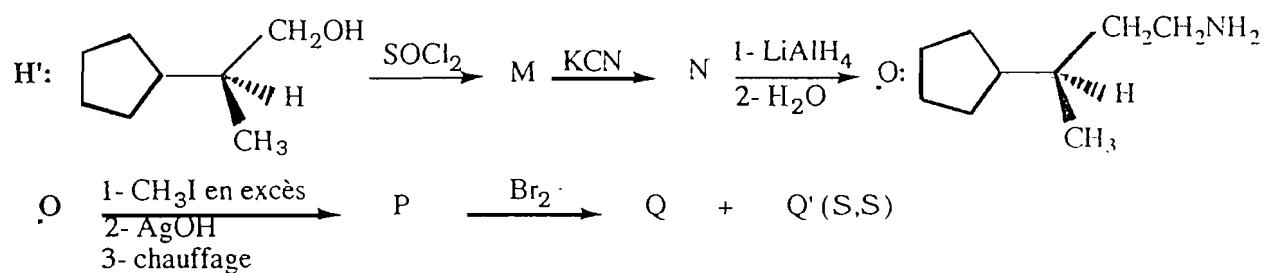


Question 1

a) Reconstituer, en identifiant la formule des stéréoisomères I, J, L et L', la filiation réactionnelle ci-dessus.

b) Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape K donne L + L'.

On réalise à partir de H', l'inverse optique de H, les réactions successives suivantes:



Question 2

- En tenant compte de l'aspect stéréochimique, représenter en perspective la formule des composés M, N, P, Q et Q' obtenus dans cet enchaînement réactionnel.
- Développer le mécanisme réactionnel de l'étape P donne Q + Q'.
- En déduire la relation stéréochimique existant entre Q et Q'.

Fin Partie B