

# 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  $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  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  $10^{-3} \text{ M}$  en chlorure de sodium et  $10^{-2} \text{ M}$  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 :  $ZnF_2(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons 2 HF(g) + ZnO(s)$ ,

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

- 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  $K^{\circ}_{700}$  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:
- $\alpha$ ) la température, le volume du système et les quantités de matière de HF et de ZnO ?
  - $\beta$ ) les fractions molaires de HF et de H<sub>2</sub>O ?
- 5) Dans quel sens se déplace l'équilibre si, à température constante:
- a) on ajoute à volume gazeux constant une faible quantité d'ammoniac NH<sub>3</sub> gaz ?
  - b) on ajoute à pression constante un gaz inerte ?
- 6) A une certaine température T la constante d'équilibre  $K^{\circ}_T$  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 H<sub>2</sub>O (g) et 2 mol de ZnF<sub>2</sub>(sd) ;
- (S2) : 0,1 mol de HF (g), 0,1 mol de H<sub>2</sub>O (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  $Z = 27$ .

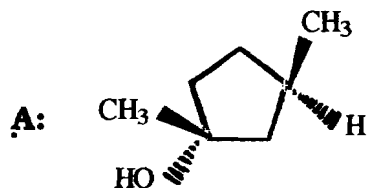
L'ion cobalt  $\text{Co}^{3+}$  forme avec les ions bromure  $\text{Br}^-$  un complexe tétraédrique et forme avec l'eau et les ions cyanure  $\text{CN}^-$  deux complexes octaédriques.

- 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  $\mu_B$  en magnéton de Bohr.

**Fin Partie A**

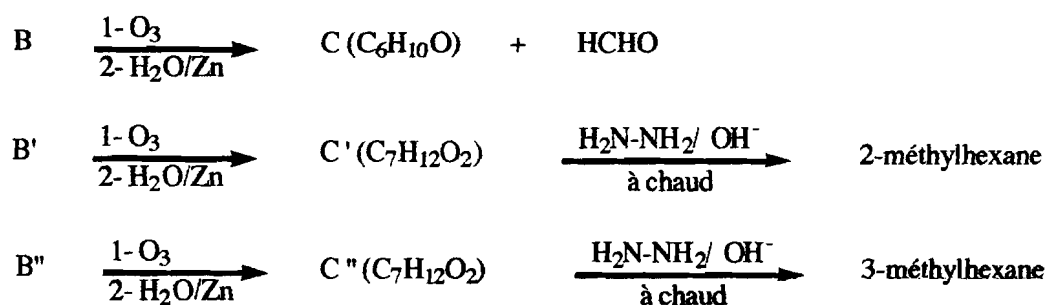
## PARTIE B

**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).

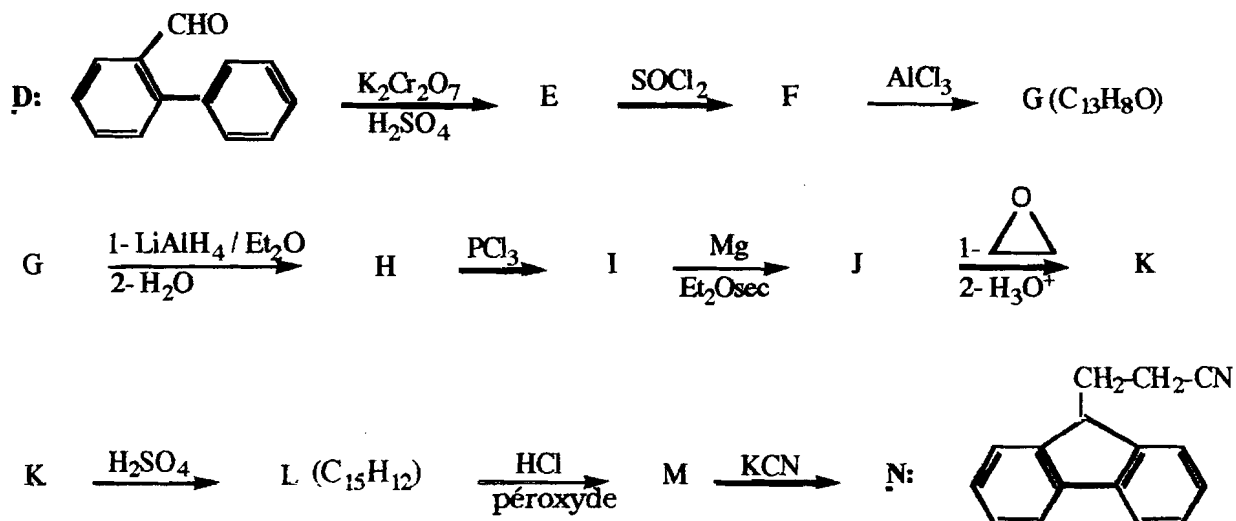
L'action de l'acide sulfurique sur le stéréoisomère A conduit aux isomères de constitutions B, B' et B'' dont l'ozonolyse est réalisée selon la succession d'étapes suivantes:



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.**