

Concours Nationaux d'Entrée aux
Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session: Juin 2001

Concours Biologie-Géologie

Epreuve de Chimie

Date : Vendredi 8 Juin 2001 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.

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

PARTIE A

PROBLEME I

Le Krypton **Kr** est un gaz rare appartenant à la quatrième période du tableau périodique.

A) Donnez la structure (ou configuration) électronique des éléments SO_2 , I-Cl et **Kr**.

B) Soit les entités chimiques de formules brutes COCl_2 , ClO_2^- et KrF_4 .

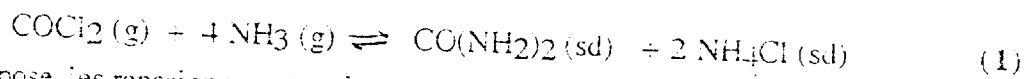
B-1) En traitant complètement ces entités l'une après l'autre donner :

- les schémas de LEWIS;
- la valeur approximative de tous les angles de liaison;
- le type d'hybridation de l'atome central;
- des schémas montrant clairement les structures spatiales en précisant le type de géométrie.

B-2) Montrer par des dessins comment se fait le recouvrement des orbitales de l'atome de carbone et de chacun des atomes d'oxygène et de chlore dans la molécule COCl_2 . Préciser dans chaque cas le type de recouvrement et la nature de la liaison.

PROBLEME II

L'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ est un produit important sur le plan industriel, qui peut être préparé à partir du "phosgène" COCl_2 et de l'ammoniac:



On dispose des renseignements suivants:

- Le phosgène et l'ammoniac sont des gaz toxiques, dangereux quand leur pression partielle atteint 10^{-7} bar pour le premier, et $5 \cdot 10^{-5}$ bar pour le second.

- Pour l'urée la température de fusion est: $T_{fus} = 408$ K.

1°) Le signe de $\Delta_r S^\circ_{298}$ est-il en accord avec l'équation chimique proposée?

2°) Calculer la chaleur de réaction à volume constant à 298 K.

3°) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre J_e (1) à 298 K. Votre résultat vous paraît-il acceptable par comparaison avec la valeur de K°_{400} ?

4°) A un système en équilibre dynamique on ajoute un gaz inerte à température constante.

a) Comment varient la fonction des concentrations Π et la constante d'équilibre K°_T (ou K_p) quand on introduit le gaz inerte:

a) à volume constant?

b) à pression constante?

b) Quelle réaction se produit après addition du gaz inerte dans le cas (a) et dans le cas (b)?

5°) Un industriel employant la réaction (1) pour préparer de l'urée a-t-il intérêt à construire des installations qui permettent de travailler sous de fortes pressions?

6°) Pour un système en équilibre selon l'équation chimique (1) et contenant uniquement les quatre corps qui y figurent, peut-on choisir arbitrairement:

a) les pressions partielles de COCl_2 et de NH_3 ?

b) les fractions molaires de COCl_2 et de NH_3 ?

7°) On prépare à 400 K et sous 10^{-3} atm le mélange (M1) suivant:

	COCl_2 (g)	NH_3 (g)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (sd)	NH_4Cl (sd)
M1	1 mol	0 mol	4 mol	2 mol

Ce mélange est-il en équilibre? Sinon, quelle réaction a lieu? Cette réaction est-elle très limitée? Pratiquement totale?

8°) On considère un système de volume fixe égal à 10 m^3 à la température 400 K contenant 2 mol de phosgène en présence d'air et sous la pression de 1 bar. Le phosgène est-il toxique sous ces conditions?

9°) a) Déterminer quelle réaction se produit à 400 K dans un système fermé de volume fixe égal à 10 m^3 contenant initialement du phosgène à la pression partielle de $5 \cdot 10^{-3}$ bar et de l'ammoniac à la pression partielle de $2 \cdot 10^{-2}$ bar.

b) Donner la composition du système à l'équilibre.

c) Peut-on déduire si l'ammoniac pourrait servir à éliminer la toxicité d'un air contaminé par du phosgène?

A) La différence de potentiel mesurée entre une électrode indicatrice de cuivre et une électrode au calomel et KCl saturée plongeant dans 50 cm^3 d'une solution de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ est égale à $0,04 \text{ volt}$.

A.1) Quelle est la valeur du potentiel normal d'électrode du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{sd})$?

A.2) On dissout dans le système précédent et sans variation de volume $0,05 \text{ mol}$ d'ammoniac gaz. La différence de potentiel mesurée est égale à $-0,336 \text{ volt}$. En déduire la constante de formation du complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

B) On introduit 10^{-3} mol de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ solide dans 100 cm^3 d'eau.

B.1) Quelles sont les molarités de Cu^{2+} et de OH^- dans la solution obtenue à l'équilibre?

B.2) Déterminer la quantité minimale d'ammoniac qu'il faut faire barboter dans cette solution pour dissoudre complètement le dihydroxyde de cuivre?

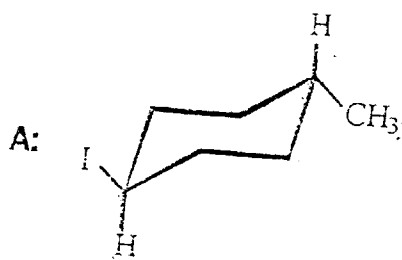
Données:

- A 25°C l'électrode au calomel et KCl saturée est à $+0,25 \text{ volt}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène.
- Le produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ solide est : $K_s = 6 \cdot 10^{-19}$.
- Les ions Cu^{2+} forment avec l'ammoniac un complexe très stable de formule $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

PARTIE B

PROBLEME I

On considère le dérivé iodé A de formule ci-dessous:



1°) Donner selon la Nomenclature Internationale le nom du composé A.

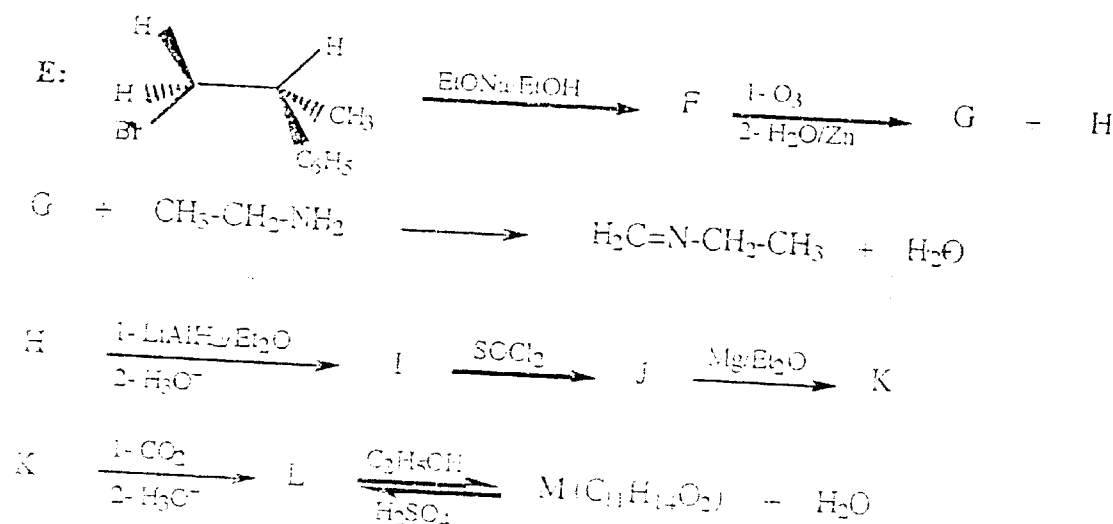
2°) Représenter en perspective, son isomère géométrique A*, dans sa conformation chaise la plus stable. Justifier votre réponse.

l'action du cyanure de potassium sur A conduit, selon un mécanisme réactionnel d'ordre 2, au composé B.

- 4°) a- Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape A donne B.
b- En déduire la stéréochimie géométrique de B.

PROBLEME II

On réalise à partir du composé E la filiation réactionnelle suivante:



- 1°) Ecrire en Nomenclature Internationale le nom du dérivé E.
- 2°) Quelle est la configuration absolue du carbone asymétrique de E?
- 3°) Sans tenir compte de l'aspect stéréochimique, reconstituer la suite réactionnelle ci-dessus, en identifiant la formule semi-développée des composés F, G, H, I, J, K, L et M.
- 4°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape E donne F.

Fin.