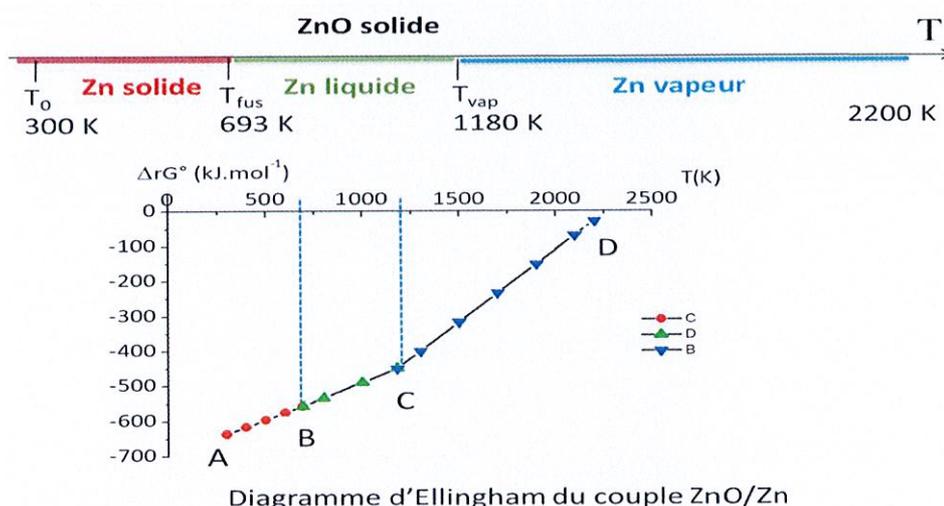


Rendre les Parties I et II dans des copies séparées, svp

I) Questions de cours

- 11) Définir la fonction Enthalpie libre, G , en fonction de l'enthalpie et de l'entropie.
- 12) Donner l'expression de la constante d'équilibre $K(T)$ en fonction de $\Delta_r G^\circ$. Comment distingue-t-on constante K et quotient réactionnel Q ?
- 13) Quel est l'équilibre de phases fondamental utilisé pour établir les diagrammes d'Ellingham ? En déduire l'expression de $\Delta_r G$ en fonction de $\Delta_r G^\circ$ et de p_{O_2} .
- 14) Dans le diagramme d'Ellingham ci-dessous, que représentent les segments AB, BC et CD. A quoi sont associées les pentes de ces segments ? Pourquoi la pente du segment CD est-elle nettement plus forte que celle du segment BC ?



II) Diagramme d'équilibre binaire Fer-Titane

On considère le diagramme binaire fer-titane donné sur la figure 2, limité au domaine compris entre le fer pur et le composé défini de formule chimique TiFe. À l'état solide, le titane est légèrement soluble dans le fer pour des températures supérieures à 600°C. Il se forme alors une solution solide notée α .

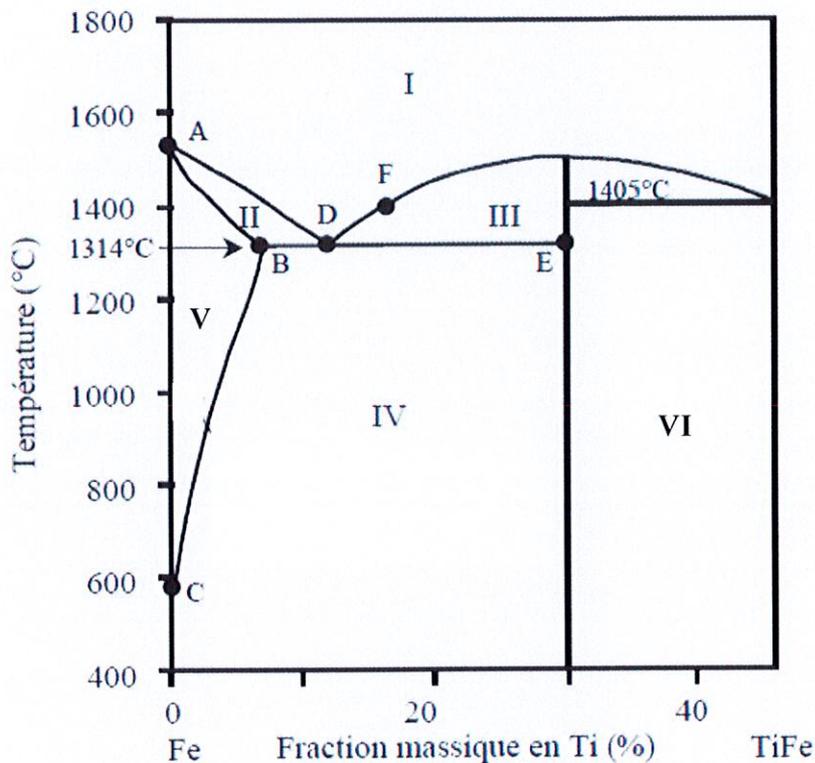


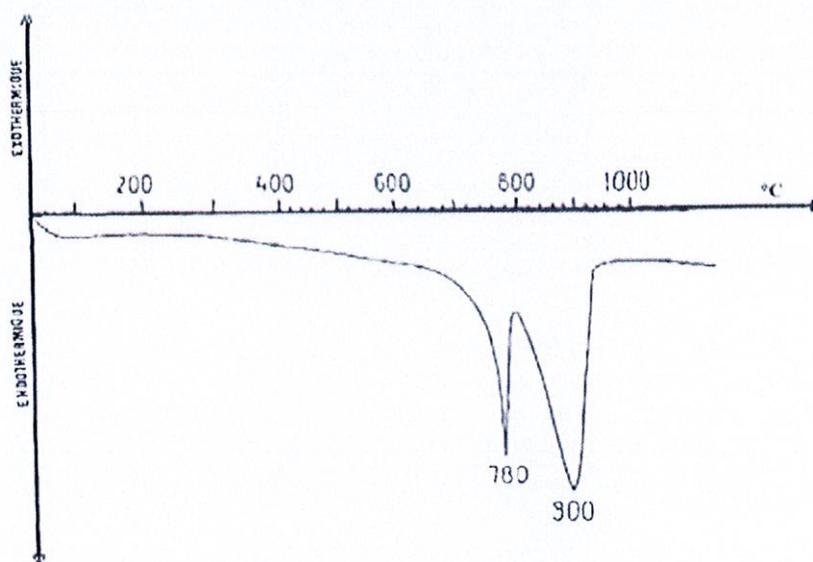
Figure 2 : Diagramme Fe –Ti, représenté seulement dans la région Fe – TiFe, en fraction massique $w(\text{Ti}) = m(\text{Ti}) / (m(\text{Ti}) + m(\text{Fe}))$

- II1)** Justifier la position du composé TiFe sur ce diagramme, à 46 % en masse
- II2)** Déterminer la composition molaire en %(Ti) du composé défini correspondant à l'abscisse % massique = 30. En déduire la formule chimique de ce composé. Est-il à fusion congruente ou non congruente ?
- II3)** Indiquer la nature des phases en présence dans les domaines I à VI.
- II4)** Quelles sont les compositions des phases solides en présence, et en quelles proportions, au point D à $T = 1314^\circ\text{C} - \epsilon$.
- II5)** On porte 100 g d'un mélange de composition $w(\text{Ti}) = 20$ à la température de 1400°C . Quelle est la masse de titane à l'état liquide ? On précise que le point F a pour coordonnées $(w(\text{F}) = 0,17 ; T(\text{F}) = 1400^\circ\text{C})$.
- II6)** Indiquer la succession de phases observées, et à quels intervalles de températures, lorsque l'on refroidit, depuis 1600°C , un liquide de composition 10% en fraction massique de Ti

Données : $M(\text{Ti}) = 47,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

III Etude de la Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)

R.M. McIntosh et al. ont publié en 1990 une étude portant sur la décomposition de la dolomite réalisée par Analyse Thermogravimétrique (ATG) et par Analyse Thermique Différentielle (ATD). Lors de cette étude, ils ont pu établir qu'une première étape pouvait se concevoir comme la formation d'un mélange équimolaire de carbonate de calcium (CaCO_3) et carbonate de magnésium (MgCO_3). Suivent, sous air, deux réactions successives de décarbonatation: D'abord, le carbonate de magnésium (phase magnésite - Rhomboédrique) se décompose en magnésie puis le carbonate de calcium (phase calcite - Rhomboédrique) en chaux vive. Un exemple de courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) de la décomposition de la dolomite est donné ci-dessous.



III1) Rappeler la différence entre ATG et ATD.

III2) Quels sont les degrés d'oxydation du Calcium et du Magnésium dans la Dolomite ? Quelle est la charge de l'anion carbonate ? Comment justifier ces résultats ?

III3) Ecrire les équations qui, selon l'énoncé, correspondent aux différentes étapes de la décomposition de la Dolomite. Préciser dans chaque cas si la transformation est exothermique ou endothermique. Vous indiquerez pour chaque composition chimique, son nom et son état (solide, liquide ou gaz).

III4) Dans le cadre de cette étude, les auteurs ont pu identifier les phases en présence. Quelle(s) technique(s) ont-ils pu utiliser? Justifier votre réponse.

Données: Masses molaires (g. mol^{-1}) de Mg = 24.3 ; Ca = 40.1 ; C = 12 ; O = 16



LICENCE L2 Mention Chimie

Examen « Synthèses Inorganiques et Minérales » (Durée 2 heures)

Vendredi 24 juin 2022
8h15 – 10h15

I- Questions de cours

1. Expliquer en quelques lignes l'origine de la synthèse hydrothermale.
2. La température est l'un des paramètres clé de la synthèse céramique, sur quelle base est-elle choisie ?
3. Sur votre paillasse vous disposez de FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiFeO_2 , LiBr , $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Quels précurseurs utilisez-vous pour synthétiser Fe_2O_3 par voie céramique ? Ecrire la réaction.
4. Hormis la température et le temps de réaction, sur quels autres paramètres peut-on jouer pour optimiser la taille des particules lors d'une synthèse solvothermale ? Expliquer.
5. Expliquer pourquoi la méthode céramique est la voie de synthèse la plus utilisée à l'échelle industrielle.
6. Selon vous, à quand remonte l'utilisation de la voie céramique ? Donner un exemple qui correspond à cette époque.

II- Les ferrites magnétiques

Les ferrites spinelles sont des oxydes magnétiques très importants de point de vue technologique, en raison de leurs propriétés magnétiques et électriques. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont fonction de la composition du matériau, de la forme et de la taille des particules. Pour les synthétiser, de nombreux procédés sont décrits dans la littérature. Le spinelle $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_4$ est formé d'ions oxyde (O^{2-}) occupant les nœuds d'un réseau c.f.c, d'ions Co^{2+} occupant des sites tétraédriques et d'ions Fe^{3+} occupant des sites octaédriques.

1. Déterminer x et y.
2. Expliquer le principe de la co-précipitation. Quels sont les avantages et les inconvénients de cette méthode par rapport une synthèse céramique classique ?

3. Calculer les masses de nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) nécessaires pour synthétiser 1 g de ce composé ($\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_4$).
4. La phase pure est obtenue à partir de 800 °C. Rédiger un protocole de synthèse par voie co-précipitation en prenant en compte les précurseurs et leur mise en forme (mélange), le temps, la température, l'atmosphère et la pression (sous forme d'un paragraphe d'environ 10 lignes).
5. Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X des poudres avant et après calcination (à 800°C) sont présentés dans la figure 1. Commenter les diffractogrammes obtenus.
6. Est-il possible de synthétiser cette phase par voie sol gel ? pourquoi ? avec quels précurseurs et dans quel solvant ?

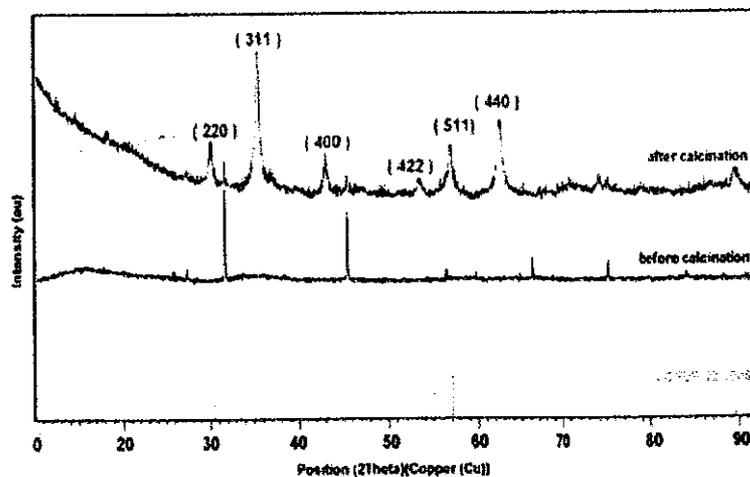


Figure 1 diffractogrammes des échantillons avant calcination (noir), après calcination (rouge) et fiche de référence de $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_4$ (orange).

Données : Masse molaire

$M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$ $M(\text{N}) = 14 \text{ g/mol}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol}$

$M(\text{Co}) = 59 \text{ g/mol}$

DOCUMENTS INTERDITS, CALCULATRICE INTERDITE

La voie des pentoses phosphates (PP), dérive de la voie d'Embden-Meyerhof-Parnas à la première étape du métabolisme du glucose. Par conséquent, la PP joue un rôle central en aidant les cellules à répondre à leurs besoins anaboliques. Cette voie est présentée figure 1.

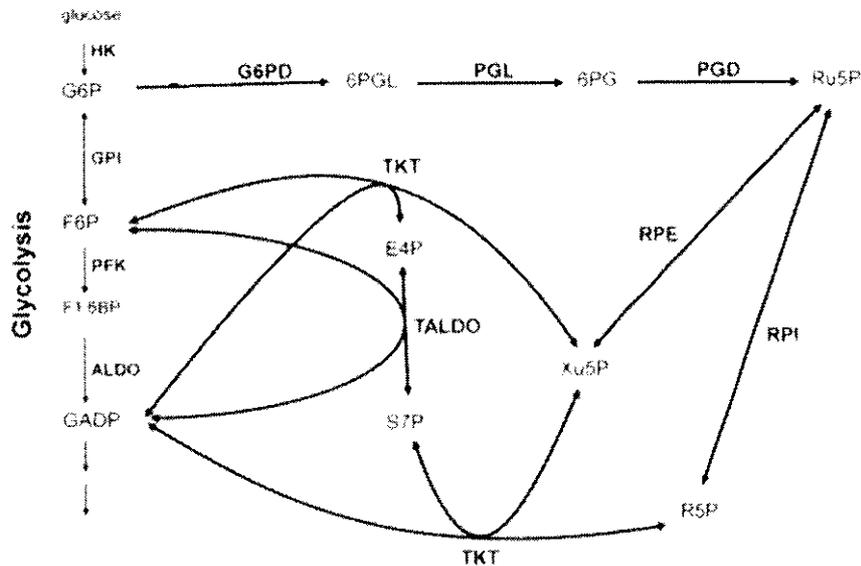


Figure 1 : Représentation schématique d'une partie de la voie d'Embden-Meyerhoff-Parnas et de la voie des Pentoses-Phosphates (d'après Fornalewick et al., 2017).

- 1) A partir de la figure 1, écrire toutes les réactions de la voie des pentoses-phosphates en indiquant les structures et les noms complets des molécules, ainsi que les noms des enzymes et des cofacteurs.
- 2) Dans quel compartiment cellulaire se déroule cette voie métabolique dans la cellule animale ?
- 3) Que sont les rôles de la voie des pentoses-phosphates dans la cellule animale ?
- 4) Indiquer (par des astérisques (*)) sur la réponse 1) le marquage isotopique des métabolites de la voie PP lors de l'expérience de pulse-chase au [2-¹⁴C]-glucose sans tenir compte de la réversibilité des réactions.
- 5) Quel serait le marquage du pyruvate si le [2-¹⁴C]-glucose empruntait la voie d'Embden-Meyerhoff-Parnas ? Justifier votre réponse en indiquant le marquage sur les structures des molécules des différents intermédiaires en partant du [2-¹⁴C]-glucose et jusqu'au pyruvate ?



UE de physiologie sensorielle

Sujet de seconde session

Documents non autorisés

Durée : 2h

1. A l'aide d'un ou de schémas clairs et détaillé (s), veuillez décrire le trajet de l'information olfactive. De la molécule olfactive présente dans la cavité nasale jusqu'à l'intérieur du bulbe olfactif.
2. Comment s'effectue la perception des molécules gustatives (mécanismes moléculaires, transmission de l'information au cerveau)
3. Quelle expérience pourriez-vous mettre en place pour démontrer l'existence de la notion de champs récepteur, citer les différents types de récepteurs impliqués dans chaque type de manipulation.
4. Après avoir brièvement décrit les voies lemniscale et spinothalamique, expliquez leurs rôles dans la somesthésie



20 Juin 2022

LICENCE Mention Chimie

Examen « Chimie des Eléments » (Durée 2 heures – 13h30/15h30)

Les documents sont interdits
Calculatrices à « mémoires vides » autorisées
Les réponses doivent être concises et claires

I - L'AZOTE

1. Donner les différents degrés d'oxydation de l'azote possibles en fournissant un exemple de composé pour chaque degré d'oxydation (nom et formule). Indiquer des exemples d'oxydes et d'acides.
2. **L'Ammoniac.** Décrire brièvement la préparation de cette molécule. Commenter l'aspect thermodynamique de cette synthèse (effet de la température, de la pression et composition du mélange). Comment sont préparés les réactifs nécessaires à cette synthèse ? Quelles sont les principales propriétés de l'ammoniac ?
3. **L'acide nitrique.** Décrire la synthèse industrielle de cet acide. Comment cet acide est-il concentré ? Quels sont les propriétés chimiques de l'acide nitrique ? Quels sont ses principales applications ?

II - LE CARBONE

1. Citer les différents isotopes naturels du carbone et leurs applications. Citer les différentes formes de **carbone élémentaire** présentées (naturelles, artificielles, variétés allotropiques). Qu'est-ce qu'un charbon ?
2. Décrire les différences existantes entre le carbone **graphite** et le carbone **diamant** (structure, masse volumique, dureté, conductivité électrique). Comment le graphite et le diamant artificiels sont-ils préparés ? Quels sont leurs réactivités ?
3. **Le dioxyde de carbone.** Dessiner sa structure de Lewis. Comment est-il préparé ? Quels sont les mécanismes naturels de fixation du CO_2 ? Quels sont ses propriétés chimiques ? Quelles sont ses principales utilisations ?

III - LE SILICIUM

1. Quelles sont les différentes variétés polymorphiques de la silice SiO_2 ? Peut-elle être amorphe ?
2. **Les silicates.** Donner la formule du motif tétraédrique de base, le dessiner et donner le degré d'oxydation du silicium correspondant.
3. Expliquer les règles générales de classification des silicates. Citer les noms des différents groupes de silicates et donner leur dimensionnalité.

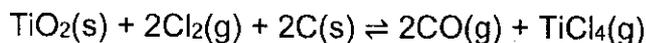
IV - LE PHOSPHORE

1. Quelles sont les différentes variétés allotropiques de phosphore élémentaire ? Quelles sont leurs principales applications ? Qu'est-ce qu'un phosphure ?
2. Quels sont les principaux minerais naturels contenant du phosphore ?

3. Donner deux exemples de phosphore « biotique », c'est-à-dire de molécules provenant de la matière vivante et contenant du phosphore.

V – EXERCICE : Métallurgie du titane

Dans la métallurgie du titane, on traite de l'oxyde de titane finement broyé (TiO_2) mélangé avec du carbone (C) par un lent courant de Chlore (Cl_2) dans un four chauffé à haute température (900°C), selon la réaction :



1. Le carbone élémentaire est-il ici un oxydant ou un réducteur ? Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible dans les conditions standards (c'est-à-dire à 25°C) ? Justifier.
2. Calculer la valeur de $\Delta_r G^\circ$ à 900°C . On suppose que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température.

Données :

Variations d'enthalpies standard de formation à 298K (25°C) :

$$\text{TiO}_2(\text{s}) : \Delta_f H^\circ_{298} = -943,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Cl}_2(\text{g}) : \Delta_f H^\circ_{298} = 0,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{C}_{\text{graphite}}(\text{s}) : \Delta_f H^\circ_{298} = 0,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{CO}(\text{g}) : \Delta_f H^\circ_{298} = -110,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{TiCl}_4(\text{g}) : \Delta_f H^\circ_{298} = -762,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Entropies standard à 298K (25°C) :

$$\text{TiO}_2(\text{s}) : S^\circ_{298} = 50,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Cl}_2(\text{g}) : S^\circ_{298} = 222,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{C}_{\text{graphite}}(\text{s}) : S^\circ_{298} = 5,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{CO}(\text{g}) : S^\circ_{298} = 197,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{TiCl}_4(\text{g}) : S^\circ_{298} = 354,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

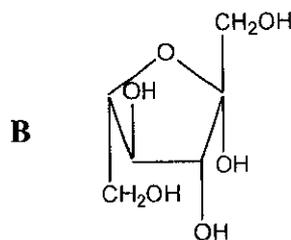
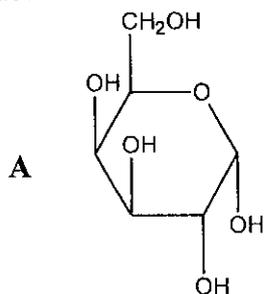
Examen du Module Chimie des Glucides Développement Durable - SESSION 2

Durée : 1h30. Aucun document autorisé

I/ Donnez la relation : stéréoisomères, diastéréoisomères, énantiomères, anomères, épimères, isomères, entre les composés suivants (plusieurs sont possibles):

- a : D et L –arabinose
- b : α -D-galactopyranose et β -D-galactopyranose
- c : L-glucose et L-galactose
- d : D-mannose et D-fructose
- e : D-glucose et D-ribose
- f : D-mannose et D-glucose
- g : D-ribose et D-xylose

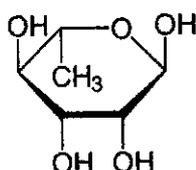
II/ On vous donne les structures **A** et **B** de deux oses :



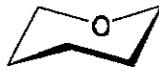
- Quel est le nom de la représentation utilisée. Rappeler les conventions de cette représentation
- Pour chacun, précisez :
 - si c'est un furanose ou un pyranose
 - si c'est un aldose ou un cétose
 - si c'est la série D ou L
 - de quel anomère il s'agit
- Donnez les représentations de Fischer correspondantes des formes ouvertes.
- Donnez le nom précis de A et B.

III/ Le L-rhamnose est présent chez certaines bactéries.

Voici le α -L-rhamnopyranose :

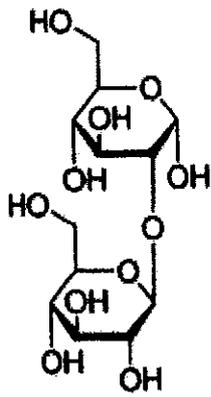


- Représentez le L-rhamnose en Fischer
- Représentez le β -L-rhamnopyranose en forme chaise 4C_1 et 1C_4 :

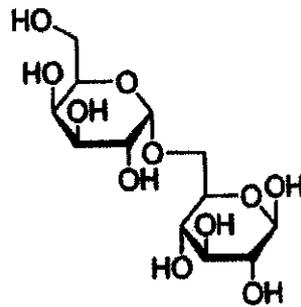


- Quelle est forme la plus stable, justifiez. Quelle est la relation d'isomérisie entre ces 2 formes ?
- Le L-rhamnose est le dérivé 6-désoxy d'un hexose, lequel ?
- Donnez un autre nom au L-rhamnose

IV/ Les deux disaccharides suivants ont pour structure :



: composé F



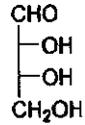
: composé G

- Donner le nom de chaque unité saccharidique composant F et G
- Ces disaccharides sont-ils réducteurs, si oui quel test permet de le mettre en évidence ? Justifiez
- Préciser quel type de liaison permet de lier les sucres entre eux (numéro du carbone, et/ou alpha ou bêta), justifiez sur les schémas.
- Ecrire les structures des produits de perméthylation suivie d'une hydrolyse acide. Donner le nom de chaque monosaccharide obtenu

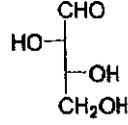
Série des Aldoses



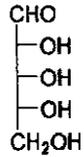
D-Glycéraldéhyde



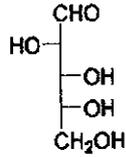
D-Erythrose



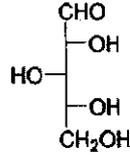
D-Thréose



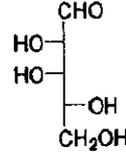
D-Ribose



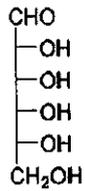
D-Arabinose



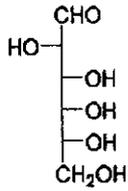
D-Xylose



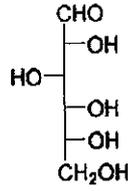
D-Lyxose



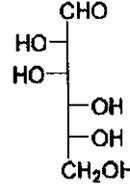
D-Allose



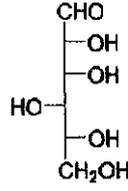
D-Altrose



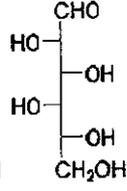
D-Glucose



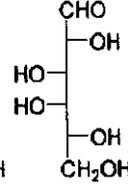
D-Mannose



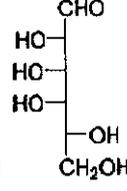
D-Gulose



D-Idose

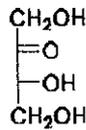


D-Galactose

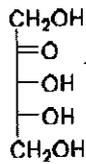


D-Talose

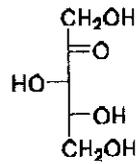
Série des cétooses



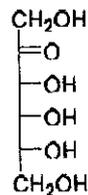
D-Erythrulose



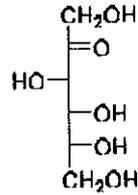
D-Ribulose



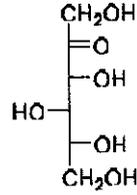
D-Xylulose



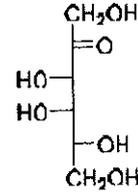
D-Psicose



D-Fructose



D-Sorbose



D-Tagatose