

## CONCOURS NATIONAL DEUG

## Epreuve spécifique concours Chimie

## CHIMIE

## PARTIE II

Durée : 2 heures

Les calculatrices sont autorisées.

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

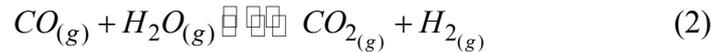
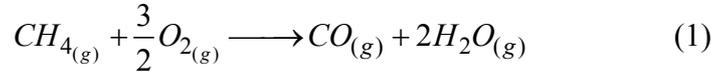
**Exercice I –**

Le méthane est un des composés de base les plus importants de l'industrie chimique. Outre son utilisation directe comme combustible, il constitue la matière première dans un certain nombre de synthèses.

1. Quelle est la source du méthane utilisé comme combustible ou comme matière première ?
2. On s'intéresse à la molécule de méthane  $CH_4$ .
  - a) Quelle est la configuration électronique de l'atome de carbone ( $Z = 6$ ) dans son état fondamental ?
  - b) Comment expliquer alors la formule  $CH_4$  ?
  - c) Discuter de la géométrie de cette molécule. Calculer la longueur de la liaison covalente  $C-H$  et l'angle de valence  $\overline{HCH}$ .
  - d) Définir et calculer, en réalisant un cycle enthalpique, l'énergie de dissociation de la liaison  $C-H$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
3. On veut déterminer, expérimentalement, l'enthalpie de combustion du méthane. Pour cela, on introduit, à 298 K, dans une bombe calorimétrique de volume  $V = 500\text{ cm}^3$  du méthane sous une pression de 1 bar. On complète avec du dioxygène jusqu'à une pression totale de 20 bar. La quantité de chaleur dégagée par la réaction de combustion et ramenée à 298 K est de 17,83 kJ.
  - a) Ecrire la réaction de combustion à 298 K.
  - b) Calculer l'énergie interne  $\Delta_r U$  de cette réaction à 298 K.
  - c) En déduire la valeur de l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H$ .
  - d) Peut-on assimiler  $\Delta_r H$  à  $\Delta_r H^\circ$  ? Justifier votre réponse.
4. Calculer  $\Delta_r H^\circ$  pour cette réaction à partir des données tabulées. Conclusion ?

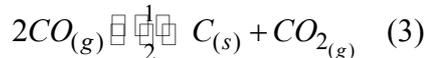
Tournez la page S.V.P.

5. On peut produire industriellement du dihydrogène par oxydation, en phase gazeuse, du méthane selon les réactions suivantes :

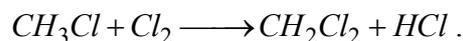
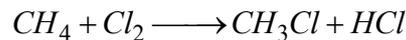


On opère à  $1000^\circ C$ . La réaction (1) est totale alors que la réaction (2) nécessite un catalyseur et conduit à un équilibre.

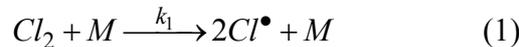
- Calculer la constante de cet équilibre à  $1000^\circ C$  (on négligera les variations de  $\Delta_r H^\circ$  et de  $\Delta_r S^\circ$  avec la température).
  - Définir et calculer le rendement thermodynamique lorsqu'on part d'un mélange stoechiométrique de méthane et de dioxygène et que l'on opère sous une pression d'équilibre de 20 bar.
  - Pourquoi dans l'industrie n'utilise-t-on pas l'électrolyse de l'eau comme source de dihydrogène ?
6. En réalité, il faut tenir compte, en plus des réactions précédentes, de l'équilibre de Boudouard



- La production de carbone solide est à éviter. A votre avis, pourquoi ?
  - Définir et calculer l'affinité de la réaction (3) compte-tenu des résultats obtenus à la question 5.
  - Conclusion ?
7. Le dichlorométhane ou chlorure de méthylène est un important solvant halogéné industriel. Sa production consiste en la dichloration thermique du méthane selon les réactions :



On étudie la première de ces réactions. Réalisée dans un réacteur fermé en phase vapeur, elle a lieu, à faible avancement, selon le mécanisme suivant :



- Commenter rapidement le mécanisme proposé. On précisera en particulier le rôle du partenaire de choc  $M$  dans les étapes (1) et (4).
- En appliquant le principe de l'approximation des états quasi-stationnaires aux radicaux  $CH_3^\bullet$  et  $Cl^\bullet$ , montrer que la vitesse initiale de la réaction :  $V_0 = \frac{d[CH_3Cl]}{dt}$  est de la

$$\text{forme : } V_0 = k [CH_4]_0^\alpha \times [Cl_2]_0^\beta$$

$[CH_4]_0$  et  $[Cl_2]_0$  étant les concentrations initiales dans le milieu réactionnel, quelles sont les valeurs de  $\alpha$  et de  $\beta$  ?

- c) On considère toujours la même réaction, mais cette fois selon un processus photochimique. Quelle(s) modification(s) cela implique-t-il dans le mécanisme précédent ?
- d) La réaction a lieu dans un réacteur en verre de silice soumis à une radiation lumineuse de longueur d'onde  $\lambda$ . Quelle condition doit vérifier  $\lambda$  ?

Données :

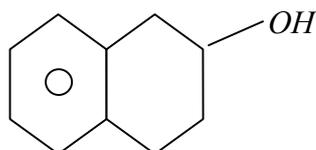
- Constantes :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  (constante de Planck)  
 $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- longueurs de liaisons covalentes :  
 $d(H-H)$  dans  $H_2$  : 74 pm  
 $d(C-C)$  dans  $C$  diamant : 154 pm
- énergie de dissociation de la liaison  $H-H$  :  $432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 énergie de dissociation de la liaison  $Cl-Cl$  :  $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- enthalpie de sublimation du graphite :  $716,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- enthalpies standard de formation et entropies absolues standard à 298 K :

$\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$CH_{4(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$CO_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$C_{(s)}$
	-74,85	-285,84	-241,83	-393,51	-110,52	0	0
$S^\circ$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	186,2	69,94	188,72	213,63	197,9	130,59	5,69

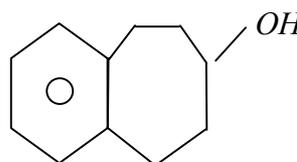
**Exercice II –**

On veut synthétiser à partir d'un alcool  $A$  un autre alcool  $L$ . Les formules de  $A$  et  $L$  sont les suivantes :

$A$  :



$L$  :



1.  $A$  est oxydé par une solution de  $Cr_2O_7^{2-}$  en milieu acide. On obtient une cétone  $B$ . Quelle est la formule de  $B$  ?

2. On synthétise à partir de  $BrCH_2-CO_2-C_2H_5$  et de  $Zn$  un organozincique  $C$ . Formule de  $C$  ?
3.  $C$  réagit sur  $B$  comme le ferait l'organomagnésien correspondant mais sans réagir avec les fonctions esters présentes dans le milieu réactionnel. On obtient, après hydrolyse,  $D$ . Ecrire la réaction et donner la formule de  $D$ .
4. Par déshydratation de  $D$  en milieu acide, on obtient quatre composés dont l'un  $E$  est majoritaire. Indiquer les formules de ces quatre composés et justifier le fait que  $E$  soit majoritaire.
5. L'ozonolyse de  $E$  en présence de zinc conduit à  $F$ . Quelle est la formule de  $F$  ?
6. On fait réagir sur  $F$  l'éthanolate de sodium dans l'éthanol. On obtient un composé bicyclique plurifonctionnel  $G$ .
  - a) Indiquer le mécanisme de la réaction.
  - b) Quelle est la formule de  $G$  ?
7.  $G$  se déshydrate facilement pour donner  $H$ . Formule de  $H$  ?
8. En présence de catalyseur,  $H$  réagit mole à mole avec le dihydrogène pour donner  $I$  dont on indiquera la formule.
9. L'hydrolyse acide de  $I$  conduit à  $J$ .  $J$  est un acide  $\beta$  cétonique. Quelle est sa formule ?
10. Par chauffage, cet acide se décarboxyle aisément pour donner une cétone bicyclique  $K$ . Formule de  $K$  ?
11. Citer un réactif qui permet de passer du composé  $K$  à l'alcool final  $L$ .

**Fin de l'énoncé**