

CONCOURS NATIONAL D'ADMISSION DANS LES GRANDES ECOLES D'INGENIEURS

(Concours national DEUG)

Epreuve spécifique à l'option Chimie

CHIMIE – PARTIE II

Durée : 2 heures

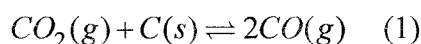
Les calculatrices **sont autorisées**.

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.

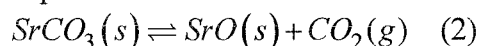
Exercice I –

On considère l'équilibre de Boudouard :



1. Calculer, à partir des données fournies dans le tableau (page 2) et en indiquant les hypothèses retenues, la valeur de la constante K° de cet équilibre à 1120K.
2. La détermination expérimentale de K° à 1120K, nécessite l'analyse de la phase gazeuse, ce qui reste délicat à mettre en œuvre. On peut s'affranchir de cette difficulté en opérant de la manière suivante :

On introduit dans un réacteur en silice de l'oxyde de strontium $SrO(s)$ et du carbonate de strontium $SrCO_3(s)$. Après avoir éliminé l'air par pompage, on porte le réacteur à 1120K. Le carbonate de strontium se décompose alors selon la réaction :



La pression observée, lorsque l'équilibre est atteint est de 3,29 mbar .

On recommence l'expérience, selon le même protocole opératoire, mais en introduisant au départ dans le réacteur, en plus de l'oxyde et du carbonate de strontium, du graphite. La pression dans le réacteur se stabilise alors à la valeur de 0,226 bar . Par ailleurs, les trois composés du départ sont toujours présents à l'état solide.

- a) Quel est le rôle du graphite dans la seconde expérience ?
- b) Définir et calculer la constante de l'équilibre (2).
- c) Montrer comment, à partir de ces données expérimentales, on peut déterminer la valeur de la constante K° à 1120K de l'équilibre de Boudouard.
- d) Calculer cette valeur et comparer avec celle calculée à partir des données fournies dans le tableau.

Données :

	C (graphite)	CO ₂ (g)	CO(g)
$\Delta_f H_{298}^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-393,51	-110,5
S_{298}° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	5,69	213,63	197,9

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$

Exercice II-

Un véhicule expérimental utilise de l'octane liquide comme carburant.

1. Quelle est la formule brute de l'octane ?
2. A partir des données fournies, calculer l'enthalpie standard de formation de l'octane liquide. On exposera clairement la méthode utilisée.
3. a) Ecrire la réaction de combustion de l'octane.
b) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction.
4. Lorsque le véhicule effectue sur un circuit horizontal un trajet de 100 km à la vitesse constante de 130 km.h⁻¹, la consommation d'octane est de 9,1 ℓ. Dans ces conditions, le moteur fonctionne à la puissance constante de 55 CV (1 CV = 736 W).
a) Montrer comment, à partir de ces données, on peut calculer le rendement du moteur.
b) Quelle est la valeur de ce rendement ?

Données :

- Enthalpies standard de formation à 298 K
 $H_2O(g) : -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $CO_2(g) : -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Enthalpies moyennes de dissociation de liaison
 $H - H : 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $C - H : 415 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $C - C : 345 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Enthalpies de changement d'état
 $\Delta H_{vap}^\circ (\text{octane}) = 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\Delta H_{sub}^\circ (\text{graphite}) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'octane : 720 kg.m^{-3}
- Masses molaires atomiques (g.mol⁻¹)
 $H : 1,0$
 $C : 12,0$

Exercice III–

On veut déterminer la structure d'un composé **A** de formule $C_{10}H_{10}O_3$.

1. **A** est soluble dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Que peut-on en conclure ?
2. Sous l'action de $KMnO_4$ concentré et chaud, **A** conduit à un mélange équimolaire d'acide oxalique (ou acide éthanedioïque) et d'un monoacide carboxylique **B**, seuls produits d'oxydation de la réaction. Quel (s) renseignement(s) peut-on tirer de ces résultats expérimentaux ?
3. **B** est traité par une solution aqueuse concentrée de HI à chaud. On obtient de l'iodure de méthyle CH_3I et un composé **C**. Cette réaction est caractéristique des groupements $-OCH_3$. Le composé **C**, à caractère acide, présente en outre les réactions colorées caractéristiques du phénol. Que peut-on en déduire ?
4. Par hydrogénation catalytique, **C** fixe trois moles de H_2 pour donner le composé **D** de formule $C_7H_{12}O_3$. Que peut-on dire sur la structure de **D** ?
5. L'oxydation chromique ménagée de **D** donne **E**. Ecrire la réaction.
6. L'action de l'éthanol sur **E**, en présence de traces d'acide sulfurique, conduit à **F**. Ecrire la réaction.
7. On fait réagir sur **F** l'iodure de méthylmagnésium CH_3MgI . Après traitement du mélange réactionnel par l'eau, on obtient un mélange de deux diastéréoisomères G_1 et G_2 . On rappelle, qu'en particulier, l'action d'un organomagnésien $R-MgX$ sur un ester conduit, après hydrolyse, à un alcool tertiaire contenant deux fois le radical R de l'organomagnésien. Ecrire et justifier les formules des diastéréoisomères G_1 et G_2 .
8. Indiquer alors les formules des composés **F**, **E**, **D**, **C** et **B**.
9. Donner la formule du composé **A**.

Fin de l'énoncé.