

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**

N.B. : 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.

Les calculatrices sont autorisées

Exercice I

L'hydroxyde de zinc est un hydroxyde amphotère. Par addition de soude à volume pratiquement constant à une solution limpide de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate de zinc initialement à $\text{pH} = 7,0$, on assiste d'abord à la précipitation de l'hydroxyde de zinc puis à sa redissolution par formation de l'ion complexe $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Le premier trouble apparaît à $\text{pH} = 7,3$ puis la solution redevient limpide à partir de $\text{pH} = 13,0$.

- I.1. Définir et calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de zinc. Quelle est la valeur de $\text{p}K_s$?
- I.2. Écrire la réaction de redissolution de l'hydroxyde et calculer sa constante d'équilibre K .
- I.3. On appelle β_4 , la constante d'équilibre de formation du complexe à partir des ions Zn^{2+} et OH^- . Calculer β_4 .
- I.4.
 - a) Établir l'expression donnant la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ pour des valeurs de pH allant de 7,3 à 13,0.
 - b) Pour quel pH cette solubilité est-elle minimum ?
 - c) Quelle est alors sa valeur ?
- I.5. Entre $\text{pH} = 7,3$ et $\text{pH} = 13,0$, il existe donc en solution Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ en présence de $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$. On estime que l'une des deux espèces en solution est prépondérante par rapport à l'autre si sa concentration est au moins 100 fois supérieure à celle de l'autre espèce. Déterminer les domaines de pH pour lesquels il y a :
 - a) Prédominance des ions Zn^{2+} .
 - b) Prédominance des ions $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.
 - c) Calculer $\log s$ en fonction du pH dans le premier cas, s étant la solubilité de l'hydroxyde de zinc.
 - d) Calculer $\log s$ en fonction du pH dans le deuxième cas.

Exercice II

On propose une synthèse d'un composé bicyclique de formule $\text{C}_{13} \text{H}_9 \text{Cl} \text{N}_2 \text{O}_3$.

- II.1. Le benzène réagit avec le mélange sulfonitrique pour donner le composé **A**.
 - a) Donner la formule de **A**.
 - b) Indiquer le mécanisme de la réaction.
- II.2. Le composé **A** est soumis à l'action de Fe en milieu chlorhydrique. On obtient **B**.
B, après neutralisation, donne **B**. Donner la formule et le nom de **B**.

- II.3.** Le composé **B** réagit avec le chlorure d'éthanoyle $CH_3-CO-Cl$ en présence de pyridine pour donner **C** + HCl . Quelle est la formule de **C** (amide) ?
- II.4.** Le composé **C** est traité par le mélange sulfonitrique. On obtient un mélange de deux composés **D** et **D'** dont l'un (**D**) est majoritaire.
a) Donner les formules de **D** et **D'**.
b) Pourquoi **D** est-il majoritaire ?
- II.5.** Le benzène, à nouveau, réagit cette fois avec le 2 chloropropane en présence de $AlCl_3$ anhydre. On obtient **E**.
a) Quel est le rôle de $AlCl_3$?
b) Quelle est la formule de **E** ?
- II.6.** Le composé **E** est soumis à l'action de l'oléum pour donner majoritairement **F**.
a) Qu'est ce que l'oléum ?
b) Donner la formule de **F**.
- II.7.** Le composé **F** réagit avec Cl_2 en présence de $AlCl_3$ anhydre pour donner le composé **G**.
a) Quelle est la formule de **G** ?
b) Justifier cette formule.
- II.8.** En présence de H_2SO_4 dilué et chaud, le composé **G** subit une réaction de désulfonation ce qui donne **H**.
a) Donner la formule de **H**.
b) Quel a été le rôle de la sulfonation de **E** ?
- II.9.** Le composé **H** est oxydé par KM_nO_4 concentré et chaud en milieu H_3O^+ pour donner le composé **I**. **I** est un acide carboxylique. Quelle est la formule de **I** ?
- II.10.** Le composé **I** réagit avec le chlorure de thionyle $SOCl_2$ pour donner **J**. Quelle est la formule de **J** ?
- II.11.** En présence de $AlCl_3$ anhydre, le composé **J** réagit avec **D** pour donner **K**.
a) Comment est appelé ce type de réaction ?
b) Donner et justifier la formule de **K**.
- II.12.** Le composé **K** est hydrolysé à chaud par HCl concentré pour donner **L₀** qui, en milieu basique, conduit au composé final **L**.
a) Quelle est la formule de **L₀** ?
b) Donner la formule du composé final **L**.

Fin de l'énoncé.

