

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

On considère la réaction de décomposition thermique du carbonate de calcium selon l'équation bilan :



I.1. a) Quels sont les noms courants :

- du carbonate de calcium CaCO_3 ,
- de l'oxyde de calcium CaO .

b) Dans quel type d'installation industrielle cette réaction est-elle mise en œuvre ?

I.2. On chauffe du carbonate de calcium dans un récipient fermé, vide d'air et dont on peut mesurer la pression intérieure. Lorsque l'équilibre est atteint, on relève les valeurs de pression suivantes pour deux températures :

Température (K)	1 000	1 200
Pression (bar)	$8,96 \cdot 10^{-2}$	3,26

- a) Etablir les équations permettant de déterminer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$, en précisant les hypothèses émises.
- b) Calculer alors $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ en indiquant les unités.
- I.3.** A la température de $1\,008\text{ K}$, la pression d'équilibre est de $0,106\text{ bar}$. Vérifier ce résultat par le calcul.
- I.4.** Dans une enceinte de volume $V = 10\text{ L}$, on introduit $0,1\text{ mol}$ de CaO . On élimine l'air par pompage, puis on élève la température à $1\,008\text{ K}$. On introduit alors lentement du dioxyde de carbone. Soit n le nombre de moles de ce gaz introduit.
- a) Montrer que si la pression P dans l'enceinte est inférieure à la pression d'équilibre, il n'y a pas de réaction entre CaO et CO_2 .
- b) Calculer la valeur de n pour que la pression dans l'enceinte soit égale à la pression d'équilibre.
- c) Etudier alors la variation de la pression P en fonction de n , nombre de moles de dioxyde de carbone introduites.
- d) Etablir et tracer le graphe représentatif de la variation de P en fonction de n .
- I.5.** Toujours dans la même enceinte, préalablement vidée du système précédent, on introduit cette fois $0,1\text{ mol}$ de CaCO_3 . On élimine l'air par pompage, puis on élève la température à $1\,008\text{ K}$. CaCO_3 se dissocie.
- a) Montrer que cette dissociation n'est pas totale.
- b) A l'état final, quelle est la pression dans l'enceinte ?
- c) Déterminer le nombre de moles de chaque constituant alors présent dans le système à l'état final.
- I.6.** Au système final précédent, on ajoute $0,1\text{ mol}$ de CO_2 .
- a) Dans quel sens va évoluer le système ?
- b) Déterminer, sans aucun calcul, la composition du système lorsque la réaction sera terminée.

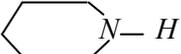
Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Exercice II

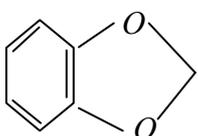
La pipérine est une substance naturelle que l'on trouve en particulier dans le poivre noir. La formule brute de la pipérine (composé **A**) est $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. On se propose de déterminer la structure de cette molécule.

Quand on chauffe **A** dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, on obtient après acidification deux composés **B** et **C**.

- **B** est l'acide pipérique de formule brute $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$.

- **C** est une amine, la pipéridine de formule 

- II.1.** La formule de **B** s'écrit sous la forme : $C_{11}H_9O_2 - CO_2H$. **B** est un monoacide. Comment le prouver ?
- II.2.** **B** réagit à la température ordinaire avec le dibrome dissous dans CCl_4 . La solution initialement rouge brun se décolore rapidement. On obtient le composé **D** de formule $C_{12}H_{10}O_4Br_4$. Quels renseignements peut-on en déduire ?
- II.3.** Décrire le mécanisme d'ozonolyse d'un composé du type $R-CH=CH-R'$
- en présence de Zn ,
 - en absence de Zn .
- II.4.** L'ozonolyse d'une mole de **B**, en absence de Zn , conduit, après hydrolyse, à la formation d'un monoacide **E** de formule $C_7H_5O_2 - CO_2H$ et de deux moles d'acide éthanedioïque (ou acide oxalique). Interpréter ces résultats et donner la formule de **B**.

- II.5. a)** Le composé de formule  est un acétal.

En milieu acide, ce composé s'hydrolyse en donnant du 1,2- dihydroxybenzène et du méthanal. Ecrire la réaction.

- b)** Quand **E** est chauffé à $200^\circ C$ en milieu HCl , on obtient de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque (composé **F**) et du méthanal. Donner la formule du composé **F**. Quelle est alors, compte-tenu de ce qui précède, la formule de **E** ?
- II.6.** Déduire de l'étude qui précède et en précisant les différentes étapes de votre raisonnement, la formule de la pipérine **A**. Vérifier avec la formule brute donnée par l'énoncé (page 2).

Fin de l'énoncé

