

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.

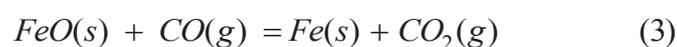
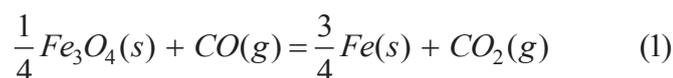
Les calculatrices sont autorisées

Exercice I

I.1 Soient les oxydes de fer ayant pour formule :



Déterminer le degré d'oxydation de l'atome de fer dans chacun de ces composés.

I.2. Ces oxydes peuvent être réduits par le monoxyde de carbone. Ce sont ces réactions qui interviennent dans la métallurgie du fer. Entre 500 K et 1 500 K, on peut considérer que la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 par CO est totale. Ecrire la réaction.I.3. La réduction des autres oxydes par CO donne lieu entre 500 K et 1 500 K aux réactions suivantes :

a) Quelles sont les variables intensives qui décrivent chaque système ?

- b) Indiquer les relations qui existent entre ces variables intensives. Combien de variables indépendantes permettent de décrire l'état d'équilibre du système ?
- c) La pression est-elle un facteur d'équilibre ? Justifiez votre réponse.

I.4. Soient K_1° , K_2° et K_3° les constantes d'équilibre des systèmes étudiés. A partir des données de la bibliographie, il a été établi, pour des températures comprises entre 500 K et 1 500 K, les expressions suivantes :

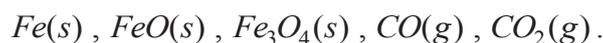
$$\ln K_2^\circ = 4,61 - \frac{3598}{T}$$

$$\ln K_3^\circ = -2,90 + \frac{2732}{T}$$

- a) Montrer que $\ln K_1^\circ = \frac{\ln K_2^\circ + 3 \ln K_3^\circ}{4}$.
- b) Exprimer $\ln K_1^\circ$ en fonction de T .

I.5. Parmi les réactions étudiées (1), (2) et (3), déterminer celles qui sont endo ou exothermiques.

I.6. Une enceinte à la température T_A renferme, sous une pression $P = 1$ bar, les cinq espèces :



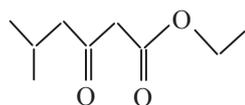
Le système est à l'équilibre.

- a) Déterminer T_A .
- b) Calculer les pressions partielles de $CO(g)$ et de $CO_2(g)$.
- c) Que deviennent les expressions précédentes si la pression dans le réacteur est de 2 bar ?

Exercice II

Le principal mode de communication entre insectes consiste en l'émission et la détection de substances chimiques appelées phéromones. Ces substances, bien qu'é émises et détectées en quantités extrêmement faibles, ont néanmoins des effets biologiques intenses. On propose, dans cet exercice, la synthèse d'une phéromone de formule brute $C_{10}H_{18}O$.

II.1. On part du composé **A** de formule :



Quels sont les groupes fonctionnels présents dans **A** ?

II.2. On fait réagir sur **A** l'éthane-1,2-diol en présence d'acide. On obtient **B**.

- a) Quelle est la formule de **B** ?
- b) Quels sont les groupes caractéristiques présents dans **B** ?

- II.3.** L'action du tétrahydroaluminat de lithium $LiAlH_4$, suivie d'une hydrolyse, transforme **B** en **C**.
- Quel type de réactif est $LiAlH_4$?
 - Donner la formule de **C**.
- II.4.** L'anhydride chromique CrO_3 dans la pyridine (réactif de Sarett) permet une oxydation des alcools primaires $R-CH_2OH$ en s'arrêtant au stade aldéhyde avec un bon rendement.
- Ecrire la réaction sachant que le nombre d'oxydation de Cr passe de VI à III.
 - Le composé **C** est traité par le réactif de Sarett. On obtient le composé **D**. Quelle est la formule de **D** ?
- II.5.** **D** réagit avec le chlorure de vinylmagnésium $H_2C=CHMgCl$. Après hydrolyse en milieu acide on obtient **E**.
- Rappeler le mécanisme d'addition d'un organomagnésien $R-MgX$ sur un aldéhyde

$$\begin{array}{c}
 R'-C-H \\
 || \\
 O
 \end{array}$$
 - Donner la formule du composé **E**.
- II.6.** L'oxydation douce de **E** conduit à **F**. Ecrire la formule de **F**.
- II.7.** La réaction de Wittig permet de créer une double liaison de type $=CH_2$, exactement à la place du groupe carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone. Elle fait intervenir un ylure de phosphore, composé de formule :
- $$H_2C = P(C_6H_5)_3 .$$
- Ce composé réagit avec tous les composés carbonylés en donnant un alcène et de l'oxyde de triphénylphosphine de formule :
- $$O = P(C_6H_5)_3 .$$
- Ecrire la réaction de $H_2C = P(C_6H_5)_3$ sur une cétone R_1-CO-R_2 .
 - Ce composé phosphoré réagit avec **F** pour donner **G**. Quelle est la formule de **G** ?
- II.8.** Le composé **G** est hydrolysé à chaud en présence de HCl . On obtient **H**.
- Ecrire la réaction et donner la formule de **H**.
 - Quelle était la raison d'effectuer, en début de synthèse, la réaction décrite à la question **II.2** ?
- II.9.** **H** est traité par le tétrahydroborate de sodium $NaBH_4$ dans l'éthanol. Après hydrolyse, on obtient le composé final **J**.
- Donner la formule de la phéromone synthétisée.
 - La vérifier avec la formule brute donnée par l'énoncé.

Fin de l'énoncé

