

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

(Concours national DEUG)

Epreuve spécifique à l'option Chimie

CHIMIE - PARTIE II

Jeudi 19 mai : 10 h 15 - 12 h 15

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 réalise une pile comprenant deux compartiments. Le compartiment 1 est constitué par 100 mL d'une solution de nitrate d'argent $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle plonge une électrode d'argent. Le compartiment 2 renferme 100 mL d'une solution de sulfate de zinc $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle plonge une électrode de zinc. Les deux compartiments sont reliés par un pont salin.

- I.1.** Peut-on remplacer le pont salin par un conducteur métallique ? Justifiez votre réponse.
- I.2.** Le potentiel redox d'un couple dont la demi-équation électronique s'écrit sous la forme



s'exprime en fonction du potentiel standard d'oxydoréduction E° du couple par la relation de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Dans cette expression

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

T est la température en Kelvin

F est la constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ (charge d'une mole d'électrons en valeur absolue)

$[Ox]$ et $[Red]$ sont les concentrations en $mol.L^{-1}$.

La relation précédente est souvent utilisée à $25^{\circ}C$ sous la forme

$$E = E^{\circ} + \frac{k}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Quelle est la valeur du facteur k ?

I.3. a) Déterminer les polarités de la pile. On donne :

$$E^{\circ}(Ag^{+} / Ag) = 0,799V$$

$$E^{\circ}(Zn^{2+} / Zn) = -0,763V.$$

Indiquer parmi les deux électrodes, laquelle est l'anode et laquelle est la cathode.

Justifiez votre réponse.

b) Calculer la force électromotrice de cette pile.

I.4. a) Quelle est la réaction chimique globale qui se produit lorsque la pile débite dans un circuit extérieur ?

b) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K et interpréter le résultat obtenu.

c) Quelle est la quantité totale d'électricité que cette pile peut débiter ?

I.5. Dans le compartiment 1, à la solution de nitrate d'argent, on ajoute 10^{-2} mole de chlorure de potassium en solution concentrée. La f.e.m. de la pile prend alors la valeur de $1,076V$.

a) Montrer que l'on peut déduire de cette mesure la valeur du produit de solubilité Ks du chlorure d'argent.

b) Calculer pKs .

I.6. On reprend la même pile, mais cette fois chaque compartiment contient 1L de solution à la concentration de $0,1mol.L^{-1}$. On ajoute dans le compartiment 1 une mole d'ammoniac sans variation de volume. Il se forme alors le complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$.

a) Ecrire la réaction de formation de ce complexe.

b) Exprimer la constante β_2 de cet équilibre en fonction des concentrations.

c) Calculer la f.e.m. de la pile sachant que $\log\beta_2 = 7,2$.

Exercice II

La benzocaïne est un anesthésique local de formule brute $C_9H_{11}O_2N$. On propose une synthèse de ce composé à partir du benzène.

II.1. Rappeler la formule du benzène. Indiquer l'état d'hybridation des atomes de carbone. En déduire la géométrie de la molécule.

II.2. On fait réagir sur le benzène (composé **A**) du chlorométhane en présence de chlorure d'aluminium $AlCl_3$. On obtient **B**.

a) Quel est le nom du composé **B** ?

b) Décrire le mécanisme de la réaction en détaillant chaque étape.

- II.3.** Par action du mélange sulfonitrique sur **B**, on obtient deux composés **C** et **C'**.
- L'entité électrophile formée au sein d'un mélange sulfonitrique est l'ion nitronium NO_2^+ . Indiquer la structure de Lewis de cet ion.
 - Ecrire la réaction de formation de cet ion au sein du mélange.
 - Donner les formules de **C** et **C'**.
- II.4.** On porte à reflux un mélange du composé paradisubstitué **C'** et d'une solution concentrée de permanganate de potassium $KMnO_4$. On obtient le composé **D**.
Formule de **D** ?
- II.5.** On fait réagir **D** avec du dihydrogène sous une pression de 1 bar, en présence de nickel de Raney. On obtient **E**.
- Quelle est la nature du nickel de Raney ? Quel est son rôle dans la réaction ?
 - Ecrire l'équation bilan et donner la formule de **E**.
 - La pression à laquelle s'effectue la réaction est peu élevée. Pour quelle raison ?
- II.6.** **E** réagit avec l'éthanol pour donner la benzocaïne. Donner la formule développée de ce composé. Vérifier la formule obtenue.

Exercice III

Le buta-1,3-diène peut être synthétisé en 3 étapes à partir de l'éthanal. Indiquer les réactions successives des étapes de la synthèse et les conditions réactionnelles associées.

On suppose que tous les réactifs minéraux nécessaires, ainsi que les solvants appropriés sont disponibles.

Fin de l'énoncé

