

A 98 Chimie PSI

ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,
ÉCOLES NATIONALES SUPÉRIEURES DE L'AÉRONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DE TECHNIQUES AVANCÉES, DES TÉLÉCOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TÉLÉCOMMUNICATIONS DE BRETAGNE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 1998

CHIMIE

Filière : PSI

(Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes)

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE - Filière PSI

L'usage d'ordinateur ou de calculette est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PSI, comporte quatre pages.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si au cours de l'épreuve le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

L'OZONE

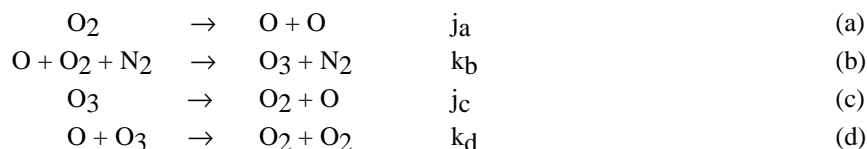
La présence d'un "trou d'ozone" dans l'atmosphère terrestre a fait prendre conscience du rôle fondamental joué par cette molécule comme bouclier contre le rayonnement ultra-violet particulièrement dangereux pour les organismes vivants. Cette molécule, formée de trois atomes d'oxygène, a été l'objet de nombreuses recherches, tant sur le plan structural que du point de vue de sa réactivité chimique.

Le texte qui vous est proposé présente **deux parties indépendantes** qui traitent de façon simplifiée de problèmes posés par la modélisation du comportement de cet important système triatomique.

Deux chiffres significatifs seulement sont demandés pour les résultats numériques.

A- Cycle de l'ozone atmosphérique.

Le cycle de formation et de destruction de l'ozone dans la haute atmosphère peut être compris sur la base d'un modèle réactionnel reposant sur 4 processus élémentaires *simultanés* :



de constantes de vitesses j_a , k_b , j_c , k_d . On supposera également que l'atmosphère est à l'équilibre dynamique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de mélange entre altitudes différentes sous l'effet de la convection.

Dans tout le problème, on adoptera impérativement les conventions suivantes pour les concentrations :

n_1 = quantité (nombre d'atomes) d'oxygène par unité de volume (atomes cm^{-3})

n_2 = quantité (nombre de molécules) de dioxygène par unité de volume (molécules cm^{-3})

n_3 = quantité (nombre de molécules) d'ozone par unité de volume (molécules cm^{-3})

n_N = quantité (nombre de molécules) de diazote par unité de volume (molécules cm^{-3})

On donne la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$.

Nota Bene : Quelle que soit l'altitude où les mesures sont effectuées (0 ou 15 km), les expériences donnent les résultats suivants :

- les concentrations en atomes de d'oxygène O et en molécules d'ozone O_3 sont négligeables devant celle de molécules de dioxygène O_2 .
- la concentration en dioxygène reste indépendante des réactions chimiques qui interviennent.
- le rapport des concentrations en dioxygène O_2 et diazote N_2 reste égal à 0,25, rapport indépendant des réactions chimiques qui interviennent.

1. Situer l'oxygène et l'azote dans le tableau périodique.
2. Donner la formule de Lewis du dioxygène.
3. Quelle est la concentration de dioxygène dans l'atmosphère au niveau de la mer à 300 K ?
4. Est-il fréquent de rencontrer des réactions trimoléculaires telles que (b) ? Pourquoi ?
5. Etablir les lois de vitesses donnant l'évolution des dérivées de n_1 , n_2 , n_3 par rapport au temps, à une altitude donnée (15 km), en fonction des concentrations et des constantes de vitesse.

Par la suite tous les calculs seront effectués pour le système chimique envisagé à cette altitude.

6. Quel est le rôle du diazote dans la réaction (b) ?
7. Ce modèle cinétique complexe ne peut être résolu de façon exacte que par des méthodes d'intégration numériques. A partir des observations atmosphériques et des mesures effectuées en laboratoire, il est cependant possible d'introduire une série d'approximations qui permettent d'arriver à un résultat significatif. Que peut-on dire des ordres de grandeur des variables n_1 , n_2 , n_3 ?

8. Par ailleurs, les expériences de laboratoire indiquent que :

- les contributions des réactions (a) et (d) à la loi de vitesse donnant l'évolution de l'oxygène atomique peuvent être négligées *en première approximation* devant celles des réactions (b) et (c), c'est-à-dire que $j_a n_2 \ll j_c n_3$
- et $k_d n_3 \ll k_b n_2 n_N$,
- la concentration d'oxygène atomique atteint sa valeur d'équilibre quasi - instantanément.

En déduire l'expression de n_1 en fonction de j_c , n_3 , k_b , et n_2 .

9. Montrer que le fait d'éliminer les réactions (a) et (d) conduirait à des résultats erronés. Pour s'en rendre compte, établir le bilan chimique et montrer que les réactions (a) et (d) doivent être conservées.

10. On considère maintenant le système complet avec les 4 actes élémentaires. Ecrivez la relation donnant la somme des variations des concentrations des composants mineurs, n_1 et n_3 en fonction du temps.

n_1 atteint sa valeur d'équilibre quasi - instantanément : en déduire une expression simple de la loi d'évolution de la concentration d'ozone n_3 en fonction du temps.

Montrez qu'elle tend vers une valeur limite dont vous donnerez l'expression en fonction de j_a , j_c , k_b , k_d , et n_2 (on supposera que la concentration d'ozone est nulle au temps $t=0$).

11. A l'aide des valeurs de la table 1, calculer la valeur limite de la concentration en ozone à 15 km d'altitude.

Table 1 : concentration de dioxygène et constantes de vitesse.

(les valeurs numériques de cette table ne sont pas les valeurs exactes mais des valeurs approchées destinées à permettre les évaluations numériques sans calculatrice)

Altitude (km)	n_2 (moléc cm ⁻³)	j_a (s ⁻¹)	j_c (s ⁻¹)	k_b (cm ⁶ moléc ⁻² s ⁻¹)	k_d (cm ³ moléc ⁻¹ s ⁻¹)
15	$1,0 \cdot 10^{18}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-32}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$

12. Le développement des vols supersoniques prévus à 15 km d'altitude va injecter dans l'atmosphère des oxydes d'azote provenant des gaz d'échappement des réacteurs. L'action sur l'ozone peut être modélisée de façon simple par les deux réactions :



Sans même considérer les valeurs des constantes de vitesse, quelle conséquence pouvez vous prévoir sur la couche d'ozone protectrice ?

Données numérique et analytique :

Nombre d'Avogadro $N = 6,0 \cdot 10^{23}$

Solution de l'équation différentielle, avec la condition initiale $x=0$ à $t=0$:

$$\frac{dx}{dt} = B - Ax^2$$

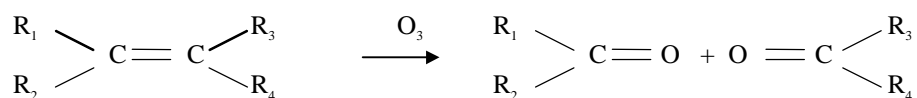
$$x = \sqrt{\frac{B}{A} \frac{1 - e^{-2\sqrt{AB}t}}{1 + e^{-2\sqrt{AB}t}}}$$

B - L'ozone comme réactif de caractérisation.

Préambule :

On se propose d'étudier la synthèse d'un hydrocarbure insaturé à partir du 1-chloro-2-isopropylcyclohexane. Ce produit qui contient 9 atomes de carbones est un intermédiaire de synthèse quelquefois utilisé pour remplacer les terpènes naturels (composés à 10 atomes de carbones) dans la préparation de parfums composites.

La position de la double liaison peut être déterminée par l'analyse des produits de rupture de la double liaison C=C sous l'action de O₃. **Il n'est pas nécessaire de connaître cette réaction, appelée ozonolyse, pour traiter le problème, et son mécanisme n'est pas demandé.** Il suffit de savoir (et pour la question 19 uniquement) que, dans certaines conditions expérimentales, l'ozonolyse conduit à l'oxydation des deux carbones de la double liaison en groupements carbonyles selon les réactions suivantes où R_i désigne un radical alkyle ou un atome d'hydrogène :



13. Les études de physicochimie structurale montrent que le cyclohexane n'est pas une molécule plane. Quelle en est la raison ?

14. Donnez la conformation -ou les conformations- stable du cyclohexane.

Tracez l'allure de la courbe donnant l'énergie potentielle du cyclohexane lorsque l'on passe d'une conformation à l'autre via la conformation bateau, selon une coordonnée d'interconversion.

Quel est l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu ?

15. Nous utiliserons la nomenclature suivante :

le nom isopropyle représentera le 1-méthyléthyle, en nomenclature systématique.

Quelle est la conformation la plus stable de l'isopropylcyclohexane ?

Donnez une représentation de votre choix et justifiez votre réponse.

16. Représenter tous les diastéréoisomères du 1,2-dichlorocyclohexane.

17. L'action du chlorure d'hydrogène dans l'éther sur chacun des deux alcools,

1(R)-hydroxy-2(R)-isopropylcyclohexane,

1(S)-hydroxy-2(R)-isopropylcyclohexane,

conduit indépendamment au même mélange de diastéréoisomères du 1-chloro-2-isopropylcyclohexane.

De quelle réaction s'agit-il ?

Justifiez le résultat obtenu.

18. Traités séparément par une base forte, ces deux alcools réagissent selon une cinétique du deuxième ordre mais conduisent à des produits majoritaires différents **A** et **B**. **B** est obtenu en plus grande quantité que **A**.

De quel type de réaction s'agit-il ?

19. Le produit **B**, mis en présence de H₂SO₄ dilué à froid fournit majoritairement **C**. Ce dernier, traité par H₂SO₄ concentré à chaud donne majoritairement un produit **D** qui par ozonolyse donne deux composés **E** et **F**, de masses molaires : M_E = 58 g mol⁻¹ et M_F = 98 g mol⁻¹.

Quels sont les composés **A**, **B**, **C**, **D**, **E** et **F** ?

Existe-t-il un ou plusieurs composés optiquement actifs dans cette série ?

Justifiez votre réponse.

FIN DE L'ENONCE.

FIN DE L'EPREUVE.