

## CONCOURS NATIONAL DEUG

Epreuve spécifique concours Chimie

## CHIMIE

## PARTIE II

Durée : 2 heures

*Les calculatrices sont autorisées.*

NB : 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.

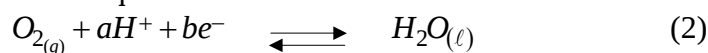
**Exercice I**

Le méthanol est un des alcools les plus importants, tant par le tonnage annuel produit, que par la diversité de ses utilisations. On l'obtient industriellement par la réaction en phase gazeuse :



On opère vers 300°C sous pression, en présence de  $\text{ZnO}$  comme catalyseur.

1. Citer un procédé industriel pour obtenir le mélange réactionnel initial.
2. Quelle doit être, à température et pression constantes, la composition initiale du mélange réactionnel pour que la fraction molaire du méthanol soit maximale lorsque l'équilibre est atteint ? Justifier votre réponse.
3. On part d'un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène dans les proportions stoechiométriques. La réaction a lieu à 500 K sous une pression de 1 bar. Définir et donner une valeur approchée du rendement thermodynamique de cette synthèse, sachant que l'affinité standard de la réaction (1) est de  $-19,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à la température considérée. Conclusion ?
4.
  - a) Pourquoi une augmentation de pression est-elle favorable à la synthèse du méthanol ?
  - b) Sous quelle pression faudrait-il opérer pour avoir un rendement de 50% à la température de 500 K ? Commenter rapidement le résultat obtenu.
5. On considère une pile, dite pile à combustible, dans laquelle le méthanol est oxydé en  $\text{CO}_{2(g)}$  à l'une des électrodes, l'oxygène étant réduit en  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  à l'autre électrode selon les deux demi-équations électroniques :



- a) Donner la valeur des coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$ .

**Tournez la page S.V.P.**

b) Quelle est la réaction qui se passe :

- à l'électrode positive,
- à l'électrode négative.

Justifier votre réponse. Quelle électrode est l'anode et quelle électrode est la cathode ?

c) Ecrire l'équation bilan de la réaction lorsque la pile débite.

d) Calculer la f.e.m. de cette pile à 298 K.

Données :

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

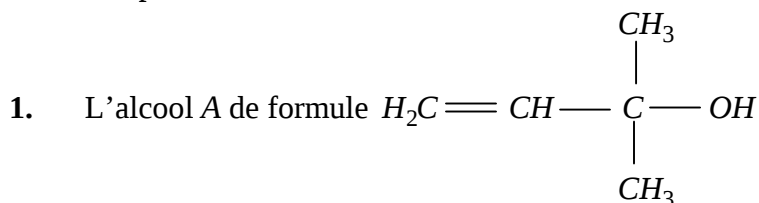
$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

|                                                                       | $\text{CH}_3\text{OH}_{(\ell)}$ | $\text{O}_{2(g)}$ | $\text{CO}_{2(g)}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------|
| $\Delta_f H_{298K}^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$           | - 238,64                        | -                 | - 393,51           | - 285,84                      |
| $S_{298K}^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 126,78                          | 205,03            | 213,63             | 69,94                         |

## Exercice II

Le géraniol est un composé huileux à odeur de rose utilisé en parfumerie. On propose une synthèse de ce composé.



est traité par  $\text{HBr}$  en présence de peroxyde. On obtient B.

a) Quelle est la formule de B ?

b) Décrire rapidement le mécanisme de la réaction.

2. La déshydratation de B en milieu acide conduit à C. Quelle est la formule de C ?

3. C est traité par le magnésium dans l'éther anhydre. On obtient le dérivé D dont on indiquera la formule.

4. D réagit sur le méthanal pour donner après hydrolyse E. Ecrire la réaction.

5.  $\text{HBr}$  réagit sur la fonction alcool de E. On obtient F. Quelle est la formule de F ?

6. Après traitement par une base forte, l'éthyne (ou acétylène) se condense mole à mole avec l'éthanal. Après hydrolyse, on obtient G.

a) Indiquer le mécanisme de la réaction.

b) Quelle est la formule de G ?

7. Après hydrogénation partielle en présence d'un catalyseur désactivé, *G* est oxydé en *H*. *H* présente une bande d'absorption en *IR* vers  $1700\text{cm}^{-1}$  caractéristique des groupements carbonyles. Quelle est la formule de *H* ?
8. Le composé *F*, traité par le magnésium dans l'éther anhydre conduit au dérivé *I*. Quelle est la formule de *I* ?
9. *I* réagit sur *H* pour donner après hydrolyse le composé *J* appelé linalol. Donner la formule du linalol.
10. En milieu acide, le composé *J* s'isomérisé pour donner le 3,7 diméthyl – 2,6 octadiène – 1 ol ou géraniol. Donner la formule développée du géraniol.

**Fin de l'énoncé**