

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

L'hydroxyde de zinc est un hydroxyde amphotère. Par addition de soude à volume pratiquement constant à une solution limpide de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate de zinc initialement à $\text{pH}=7,0$, on assiste d'abord à la précipitation de l'hydroxyde de zinc puis à sa redissolution par formation de l'ion complexe $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Le premier trouble apparaît à $\text{pH}=7,3$ puis la solution redevient limpide à partir de $\text{pH}=13,0$.

I.1. Définir et calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de zinc. Quelle est la valeur de $\text{p}K_s$?

I.2. Écrire la réaction de redissolution de l'hydroxyde et calculer sa constante d'équilibre K .

I.3. On appelle β_4 , la constante d'équilibre de formation du complexe à partir des ions Zn^{2+} et OH^- . Calculer β_4 .

I.4. a) Établir l'expression donnant la solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ pour des valeurs de pH allant de 7,3 à 13,0.

b) Pour quel pH cette solubilité est-elle minimum ?

c) Quelle est alors sa valeur ?

I.5. Entre $\text{pH}=7,3$ et $\text{pH}=13,0$, il existe donc en solution Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ en présence de $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$. On estime que l'une des deux espèces en solution est prépondérante par rapport à l'autre si sa concentration est au moins 100 fois supérieure à celle de l'autre espèce. Déterminer les domaines de pH pour lesquels il y a :

a) Prédominance des ions Zn^{2+} .

b) Prédominance des ions $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

- c) Calculer $\log s$ en fonction du pH dans le premier cas, s étant la solubilité de l'hydroxyde de zinc.
- d) Calculer $\log s$ en fonction du pH dans le deuxième cas.

Exercice II

On propose une synthèse d'un composé bicyclique de formule $C_{13}H_9ClN_2O_3$.

II.1. Le benzène réagit avec le mélange sulfonitrique pour donner le composé **A**.

- a) Donner la formule de **A**.
- b) Indiquer le mécanisme de la réaction.

II.2. Le composé **A** est soumis à l'action de Fe en milieu chlorhydrique. On obtient **B**. **B**, après neutralisation, donne **B**. Donner la formule et le nom de **B**.

II.3. Le composé **B** réagit avec le chlorure d'éthanoyle CH_3COCl en présence de pyridine pour donner **C** + HCl . Quelle est la formule de **C** (amide) ?

II.4. Le composé **C** est traité par le mélange sulfonitrique. On obtient un mélange de deux composés **D** et **D'** dont l'un (**D**) est majoritaire.

- a) Donner les formules de **D** et **D'**.
- b) Pourquoi **D** est-il majoritaire ?

II.5. Le benzène, à nouveau, réagit cette fois avec le 2-chloropropane en présence de $AlCl_3$ anhydre. On obtient **E**.

- a) Quel est le rôle de $AlCl_3$?
- b) Quelle est la formule de **E** ?

II.6. Le composé **E** est soumis à l'action de l'oléum pour donner majoritairement **F**.

- a) Qu'est-ce que l'oléum ?
- b) Donner la formule de **F**.

II.7. Le composé **F** réagit avec Cl_2 en présence de $AlCl_3$ anhydre pour donner le composé **G**.

- a) Quelle est la formule de **G** ?
- b) Justifier cette formule.

II.8. En présence de H_2SO_4 dilué et chaud, le composé **G** subit une réaction de désulfonation ce qui donne **H**.

- a) Donner la formule de **H**.
- b) Quel a été le rôle de la sulfonation de **E** ?

II.9. Le composé **H** est oxydé par $KMnO_4$ concentré et chaud en milieu H_3O^+ pour donner le composé **I**. **I** est un acide carboxylique. Quelle est la formule de **I** ?

II.10. Le composé **I** réagit avec le chlorure de thionyle $SOCl_2$ pour donner **J**. Quelle est la formule de **J** ?

II.11. En présence de $AlCl_3$ anhydre, le composé **J** réagit avec **D** pour donner **K**.

- a) Comment est appelé ce type de réaction ?
- b) Donner et justifier la formule de **K**.

II.12. Le composé **K** est hydrolysé à chaud par *HCl* concentré pour donner **L**₀ qui, en milieu basique, conduit au composé final **L**.

- a) Quelle est la formule de **L**₀ ?
- b) Donner la formule du composé final **L**.

Fin de l'énoncé.