

SCIENCES PHYSIQUES

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un 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 a été amené à prendre.

L'épreuve est constituée de deux parties indépendantes, l'une de chimie, l'autre de physique.

CHIMIE

Ce problème étudie quelques propriétés de la molécule d'ozone O_3 .

Les cinq parties sont indépendantes.

Des données utiles pour la partie chimie sont rassemblées ci-dessous :

*Les grandeurs vectorielles sont notées en **gras**. Ainsi μ_0 désigne le vecteur $\vec{\mu}_0$.*

Données :

Numéro atomique : O : 8.

Élément	H	O	Na	P	K	I
Masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$	1,0	16,0	23,0	31,0	39,1	126,9

Toutes les données thermodynamiques sont celles à 298 K

Composé	O_2	O_3
Enthalpies molaires standard de formation en $kJ \cdot mol^{-1}$	0	141,9

Composé	O_2	O_3
Entropies molaires standard en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	205	239

Couple	$(H_3PO_4 / H_2PO_4^-)$	$(H_2PO_4^- / HPO_4^{2-})$	(HPO_4^{2-} / PO_4^{3-})
pK_a	2,1	7,2	12,4

Couple	(O_3/O_2)	(I_2/I^-)	$(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$
Potentiels standard à $pH = 0$, en V	2,08	0,54	0,09

Constante du gaz parfait : $R = 8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

1 bar = 10^5 Pa.

1. Atomistique

- 1.1. Proposer deux formules mésomères de la molécule d'ozone sachant que cette molécule n'est pas cyclique.
- 1.2. Donner la représentation spatiale de cette molécule d'après la méthode VSEPR et nommer sa géométrie.
- 1.3. Expérimentalement on détermine un angle de liaison de $116,8^\circ$. Est-il cohérent avec la géométrie déduite du modèle VSEPR de l'ozone ? Interpréter une éventuelle distorsion.
- 1.3. A combien de longueurs de liaisons différentes doit-on s'attendre pour la molécule d'ozone ?
- 1.4. La molécule d'ozone est-elle polaire ? Si oui, indiquer le sens et la direction du moment dipolaire permanent μ_0 .
- 1.5. L'ozone et le dioxygène sont deux variétés allotropiques de l'oxygène.
A 0°C et sous 1 bar, ces deux espèces chimiques sont gazeuses. On souhaite comparer leur solubilité dans l'eau. Dans la littérature, on trouve les solubilités suivantes à 0°C :
dioxygène : 15 mg.L^{-1} ; ozone : $1,1 \text{ g.L}^{-1}$.
 - 1.5.1. Exprimer ces solubilités en mol.L^{-1} .
 - 1.5.2. Interpréter cette différence.

2. Thermochimie

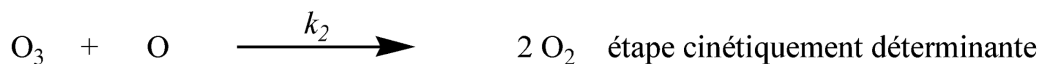
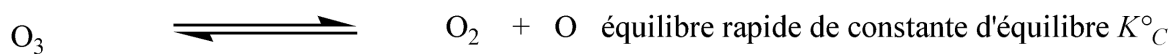
On étudie un modèle simplifié de l'atmosphère. Celle-ci est un mélange de diazote (80% en volume) et de dioxygène (20% en volume).

On considère l'équilibre $3 \text{ O}_{2(\text{g})} = 2 \text{ O}_{3(\text{g})}$ à la température de 298 K.

- 2.1. Calculer et interpréter la variance du système siège de cet équilibre.
- 2.2. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ de cet équilibre. Interpréter le signe de $\Delta_r H^\circ$.
- 2.3. Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ de cet équilibre. Interpréter le signe de $\Delta_r S^\circ$.
- 2.4. En déduire l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ de cet équilibre à 298 K.
- 2.5. Calculer la constante d'équilibre K° de cet équilibre à 298 K.
- 2.6. Calculer la pression partielle en ozone à l'équilibre dans l'air ambiant de pression $P_{\text{air}} = 1,0 \text{ bar}$.
- 2.7. En considérant l'ozone comme un gaz parfait, calculer la teneur en mol.m^{-3} puis en $\mu\text{g.m}^{-3}$ de l'ozone dans l'atmosphère.
- 2.8. Lors des pics de pollution à l'ozone, on relève des concentrations de plus de $180 \mu\text{g.m}^{-3}$.
Expliquer pourquoi il est possible d'avoir une si forte concentration en ozone pendant plusieurs heures alors que la concentration à l'équilibre est beaucoup plus faible.

3. Cinétique

On étudie la cinétique de décomposition de l'ozone en dioxygène $2 \text{O}_{3(\text{g})} \rightarrow 3 \text{O}_{2(\text{g})}$ pour laquelle on propose le mécanisme suivant :



- 3.1. Exprimer la constante d'équilibre K_C° en fonction des concentrations en ozone, en dioxygène et en oxygène atomique [O].
- 3.2. Exprimer la vitesse de la réaction en fonction de $[\text{O}_3]$, $[\text{O}_2]$, de la constante de vitesse k_2 et de la constante d'équilibre K_C° .
- 3.3. Comment évolue cette vitesse avec la concentration en dioxygène ? Comment qualifie-t-on alors le dioxygène ?
- 3.4. La réaction de décomposition de l'ozone peut être catalysée par le monoxyde d'azote NO ou le chlore atomique Cl. Définir la notion de catalyseur en indiquant en particulier un facteur de la réaction sur lequel il influe et un autre sur lequel il n'influe pas.
- 3.5. Comment sont produits ces catalyseurs et quelle est la conséquence de ce phénomène dans notre vie quotidienne ?

4. Solutions aqueuses

Dans cette partie, on mesure la capacité oxydante de l'air qui s'exprime par la teneur en ozone et en peroxydes. Pour simplifier, on considère que l'air étudié ne contient pas de peroxydes.

On fait barboter, dans 25 mL d'une solution tamponnée d'iodure de potassium (50 g de KI, 10 g de Na_2HPO_4 , 7 H_2O et 1,5 g de KH_2PO_4 pour 1 L de solution), 1 m^3 d'air pendant une demi-heure.

On considérera que la pression de l'air vaut 1 bar et la température 25°C.

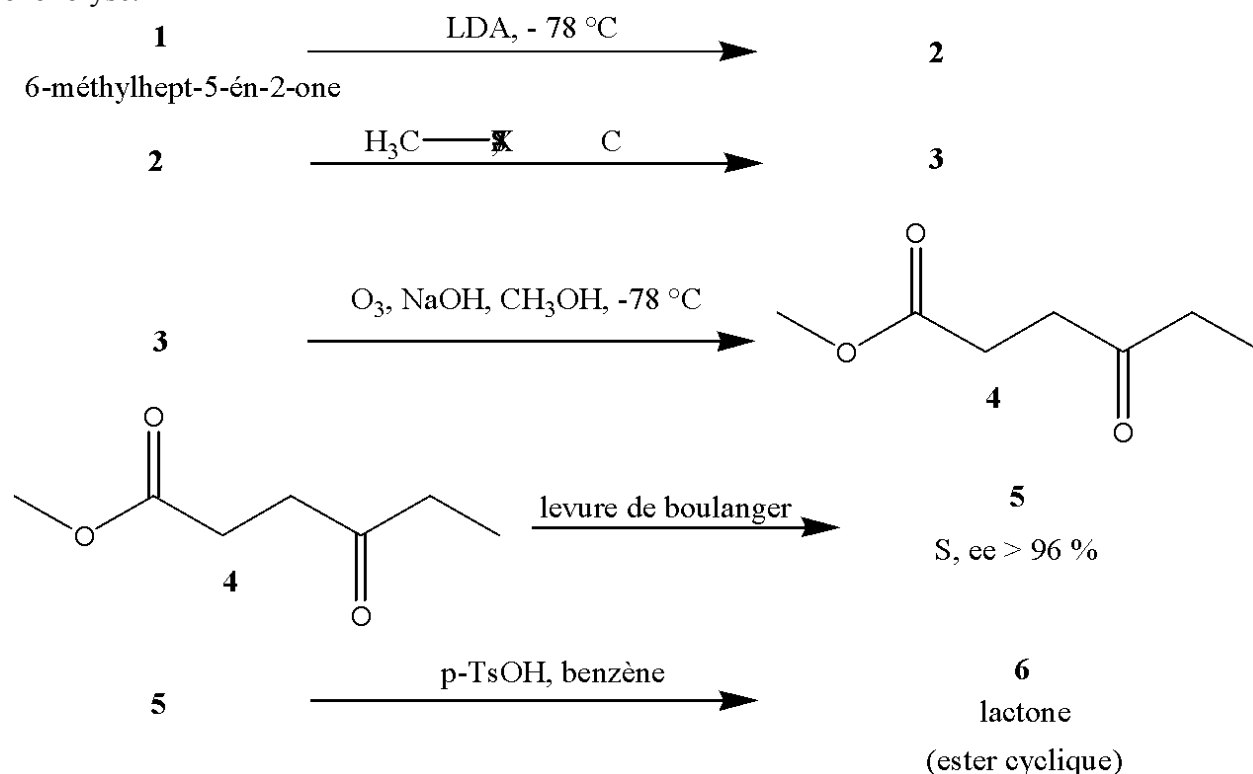
- 4.1. Quelle est l'action de l'ozone sur les ions iodure ? Ecrire le bilan de la réaction.
- 4.2. Définir l'expression « solution tamponnée ». Pourquoi la réaction doit-elle être réalisée dans une telle solution ? Calculer le pH de la solution.
- 4.3. On dose ensuite le diode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient un volume équivalent : $v_{\text{eq}} = 3,8 \text{ mL}$.
 - 4.3.1. Ecrire le bilan de la réaction de dosage.
 - 4.3.2. Faire un schéma annoté du dispositif expérimental utilisé pour le dosage.
Comment fait-on ici pour déterminer l'équivalence ?

4.3.3. En déduire la teneur en ozone de l'air en $\mu\text{g.m}^{-3}$.

4.3.4. Les autorités françaises ont fixé le seuil d'information de la population à $180 \mu\text{g.m}^{-3}$, les trois seuils d'alerte à respectivement 240, 300 et $360 \mu\text{g.m}^{-3}$. Conclure quant au résultat obtenu.

5. Chimie organique

Nous allons étudier la synthèse de lactones (esters cycliques) au cours de laquelle intervient une ozonolyse.



5.1. Le réactif de départ **1** est la 6-méthylhept-5-én-2-one, produit commercial. Représenter la molécule de départ **1**.

5.2. On fait réagir, à -78°C , **1** avec le LDA (diisopropylamidure de lithium, noté $(\text{iPr})_2\text{N}^- \text{Li}^+$, $\text{p}K_a = 33$) pour obtenir le produit **2**.

5.2.1. A quel groupe de composés appartient le produit **2** ?

5.2.2. A priori, deux produits **2** peuvent être synthétisés, les représenter.

5.2.3. Les conditions opératoires font que la réaction est sous contrôle cinétique pour la formation de **2** : la base réagit avec les atomes d'hydrogène les plus acides qui sont les plus accessibles. Quel est alors le produit **2** formé ?

5.2.4. Indiquer les conditions opératoires qu'il faudrait adopter pour se placer sous contrôle thermodynamique. Quel serait le produit **2** obtenu ?

5.3. On ajoute ensuite un dérivé halogéné $\text{H}_3\text{C-X}$ à **2** et on obtient **3**. Représenter le composé **3** et proposer un mécanisme de formation.

5.4. Etude de l'étape d'ozonolyse

5.4.1. Indiquer les produits obtenus si **3** avait subi une ozonolyse dont la seconde partie aurait eu lieu en présence de diméthylsulfure $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ comme solvant (milieu réducteur) au lieu du mélange hydroxyde de sodium-méthanol.

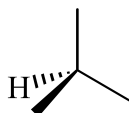
5.4.2. Quel est l'intérêt d'utiliser du méthanol comme solvant pour la synthèse de **4** ?

5.5. Le composé **4** subit une réduction asymétrique en présence de levure de boulanger.

On définit l'excès énantiomérique par $ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \cdot 100$, où $[R]$ et $[S]$ désignent les concentrations respectives en énantiomères R et S dans le milieu réactionnel.

5.5.1. Parmi les fonctions de **4**, quelle est celle qui est la plus facile à réduire.

5.5.2. On obtient avec un excès énantiomérique (ee) de 96 % le produit **5** de configuration S, le représenter en utilisant obligatoirement la perspective suivante :

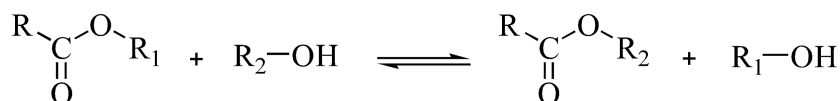


5.5.3. Quel est le pourcentage de l'énantiomère S obtenu ?

5.5.4. Qu'aurait-on obtenu avec l'utilisation de NaBH_4 au lieu de la levure ?

5.6. Le passage de **5** à **6** est une transestérification réalisée en présence d'acide paratoluènesulfonique noté Ts-OH qui est un acide soluble en solvant organique. La réaction se produit avec rétention de configuration pour le carbone asymétrique.

Une transestérification est une réaction du type :



dans laquelle il y a une permutation des groupes R_1 et R_2 .

5.6.1. Représenter **6** en tenant compte de sa stéréochimie et écrire le bilan de la réaction.

5.6.2. Quel est le rôle de Ts-OH ?

5.6.3. Proposer un mécanisme de formation de **6**. On pourra procéder par analogie avec la réaction entre un alcool et un dérivé d'acide.