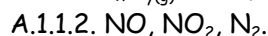
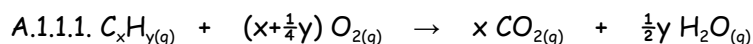


Correction du CAPES 2006 :
Conversions d'énergie et chimie

PARTIE A : Quelques aspects de la chimie des explosifs

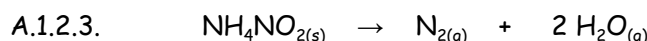


A.1.1.3. Pour qu'un explosif soit suroxygéné, il faut que $\frac{1}{2} z \geq x + \frac{1}{4} y$ soit $z \geq 2x + \frac{1}{2} y$.

A.1.1.4. S'il y a trop d'oxygène, le surplus oxyde les atomes d'azote en NO_x.

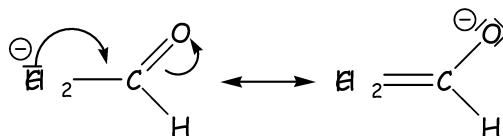
A.1.1.5. Le CO est formé si la combustion est incomplète, c'est-à-dire s'il n'y a pas suffisamment de O₂. Dans le cas contraire, le CO est oxydé en CO₂ par le dioxygène de l'air.

A.1.2.1. Un oxydant est une espèce qui capte des électrons, un réducteur est une espèce qui cède des électrons.

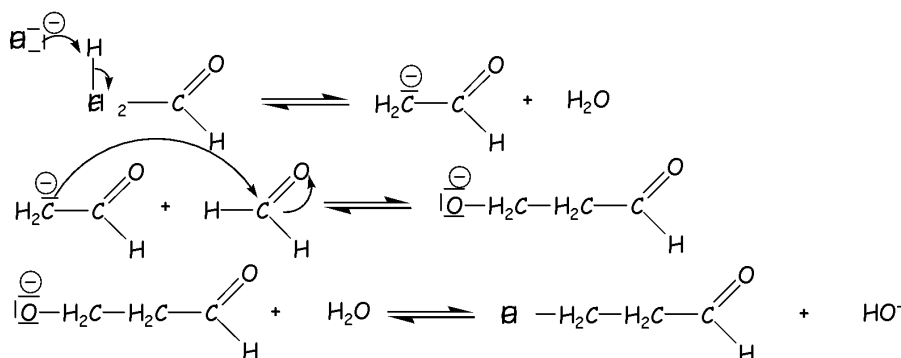


A.2.1. Formule brute C₅H₈O₁₂N₄ $12 \leq 2 \times 5 + 4 = 14$, donc la pentrite est sous-oxygénée.

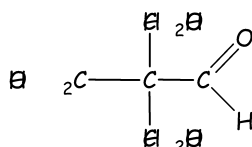
A.2.2. Si on arrache un proton, le carbanion (la base conjuguée) formé est stabilisé par mésomérie.



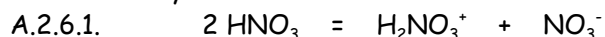
A.2.3. Il s'agit d'une réaction d'aldolisation.



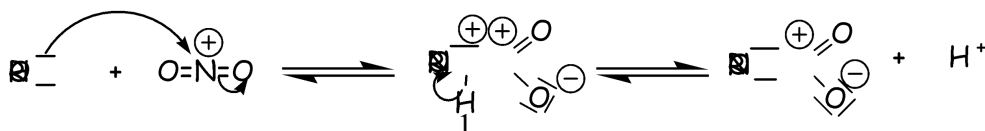
A.2.4. Composé A :



A.2.5. Il n'y a pas de H en α du carbonyle, il s'agit d'une réaction de Cannizzaro ou bien d'une réaction d'oxydoréduction.



A.2.6.3.



A.3.1.	Pentrite _(s)	=	2 N _{2(g)}	+	4 H ₂ O _(g)	+	3 CO _{2(g)}	+	2 CO _(g)
Etat initial	n ₀		0		0		0		0
Etat final	0		2 x _{max}		4 x _{max}		3 x _{max}		2 x _{max}

$$n_0 = m/M = 100 / 316 = 0,316 \text{ mol} = x_{\max}$$

$$n_{\text{gtotal}} = 11 x_{\max}$$

$$p_{\text{exp}} = \frac{0,316 \cdot 11 \cdot 8,31 \cdot 4600}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1330 \text{ bar}$$

A.3.2. La température et la pression expérimentales sont très élevées. La transformation n'est pas

parfaitement adiabatique, il y a des pertes par rayonnement, on peut avoir formation de sous produits, le calcul inclut que les capacités calorifiques restent constantes sur ce domaine de température, les gaz ne sont pas parfaits.

PARTIE B : Indicateurs colorés - pH

$$\text{B.1.1.1. } A = \log \frac{1}{T} \quad \text{avec } T = \frac{\phi}{\phi_0}$$

$$\text{B.1.1.2. } A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

$$\text{B.1.1.3. à pH} = 13, A = 1,2 \quad \epsilon = 4,0 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

B.1.2. à pH = 1, la solution absorbe à 450 nm, donc la solution sera jaune.

à pH = 13, la solution absorbe à 630 nm, donc la solution sera bleue.

B.1.3.1. Il s'agit de transitions électroniques entre les couches externes de l'atome.

$$\text{B.1.3.2. } E = \frac{hC}{\lambda} = 3,15 \cdot 10^{19} \text{ J} = 1,97 \text{ eV}$$



B.2.2. L'équivalence est la situation où il y a changement de réactif limitant.

$$V_E = \frac{C_b \cdot V_b}{C_a} = 12,5 \text{ mL}$$

B.2.3. pH initial : base faible ; $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log C_b + \text{pK}_e) = 8,4$ $\text{pH} \geq 7,5$; $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$ (Hyp. OK)

B.2.4. Il s'agit de la demi-équivalence, $\text{pH} = \text{pK}_a = 4,8$

B.2.5. pH à l'équivalence : acide faible ; $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C'_b) = 3,4$ $\text{pH} \leq 6,5$; $\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$ (Hyp. OK)

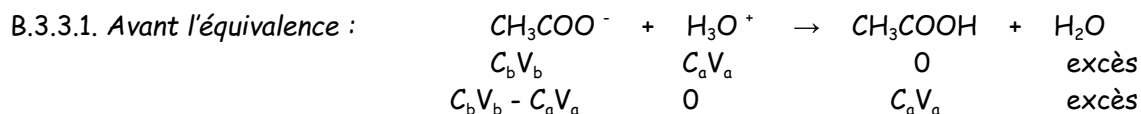
B.2.6. Courbe décroissante, équivalence très écrasée.

B.2.7. Le pH à l'équivalence n'appartient pas à la zone de virage du BBT, ce n'est donc pas un bon indicateur coloré.

B.2.8. Le pH à l'équivalence appartient à la zone de virage de l'hélianthine, c'est un bon indicateur pour le dosage.

B.3.1. Burette, bécher haut, pipette de 200 mL, conductimètre, cellule conductimétrique, barreau aimanté, agitateur magnétique.

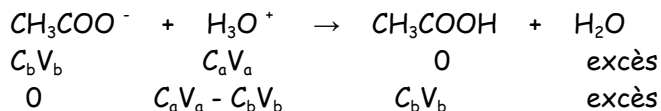
B.3.2. La conductivité est en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.



$$\sigma = \lambda_{CH_3COO^-}^o [CH_3COO^-] + \lambda_{Cl^-}^o [Cl^-] + \lambda_{Na^+}^o [Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} (\lambda_{CH_3COO^-}^o + \lambda_{Na^+}^o) + \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} (\lambda_{Cl^-}^o - \lambda_{CH_3COO^-}^o)$$

Si on ne tient pas compte de la dilution, avec V_a en m^3 et σ en $S.m^{-1}$: $\sigma = 9,1.10^{-2} + 2,8.10^3.V_a$

B.3.3.2. Après l'équivalence:



$$\sigma = \lambda_{H_3O^+}^o [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}^o [Cl^-] + \lambda_{Na^+}^o [Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} (-\lambda_{H_3O^+}^o + \lambda_{Na^+}^o) + \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} (\lambda_{Cl^-}^o + \lambda_{H_3O^+}^o)$$

Si on ne tient pas compte de la dilution, avec V_a en m^3 et σ en $S.m^{-1}$: $\sigma = -3,00.10^{-1} + 3,4.10^4.V_a$

B.3.4. $V_a \ll V_b$, donc on peut négliger la dilution. La courbe est constituée de deux parties croissantes, la pente de la deuxième est plus forte.

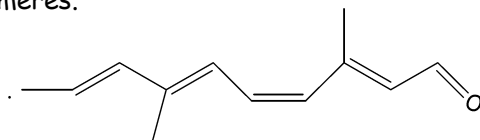
B.3.5. Cette dernière méthode est plus précise, car le volume équivalent est obtenu par l'intersection de deux droites alors que le saut de pH est très faible.

PARTIE C : Synthèse du rétinol

C.1.1. Configuration E pour les 4 doubles liaisons.

C.1.2. $2^4 = 16$ stéréoisomères.

C.1.3.



C.2.1.1. $-(CH_2-CHCl)-$

C.2.1.2. PE, PS, PMMA, Polyacrylonitrile...

C.2.2.1. Victor Grignard en 1912

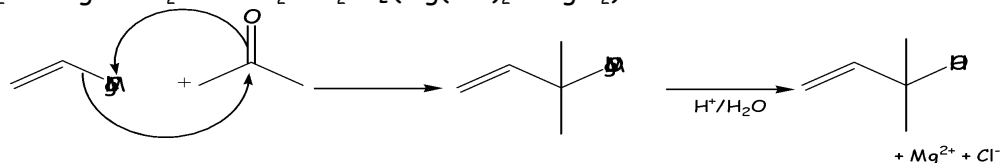
C.2.2.2. $CH_2=CHCl + Mg \rightarrow CH_2=CHMgCl$

C.2.2.3. Schéma de synthèse de $RMgX$: support élévateur, agitateur magnétique + olive, bicol contenant Mg broyé recouvert de solvant, ampoule de coulée isobare contenant RX avec du solvant, réfrigérant, garde à $CaCl_2$ anhydre (ou balayage de N_2).

C.2.2.4. éther diéthylique, THF

C.2.2.5. $CH_2=CHMgCl + H_2O \rightarrow CH_2=CH_2 + \frac{1}{2}(Mg(OH)_2 + MgCl_2)$

C.2.3.



L'eau élimine le magnésien qui n'a pas réagi, forme l'alcool, hydrolyse acide pour éliminer le précipité de $Mg(OH)_2$.

C.2.4.1. Séparation des phases aqueuse et organique : ampoule à décantier, support, bécher.

C.2.4.2. Lavage de la phase aqueuse avec l'éther diéthylique pour extraire les quelques mL de la phase organique encore présents.

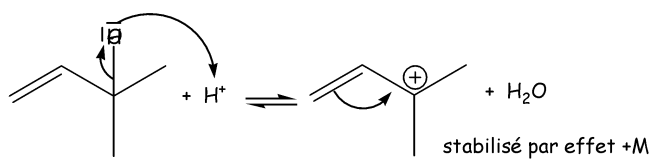
On élimine l'eau et $MgOHCl$ (ou les ions), solubles dans l'eau. Le produit A est plus soluble dans la phase organique.

On utilise deux portions de 15 mL plutôt que 30 mL car les lavages sont plus efficaces.

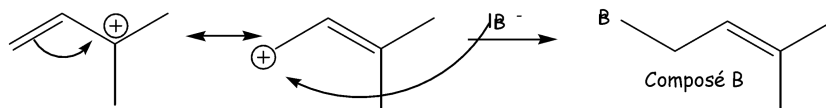
C.2.4.3. On élimine les traces d'eau avec un desséchant.

C.2.4.4. Evaporateur rotatif.

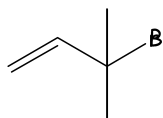
C.3.1.



C.3.2.

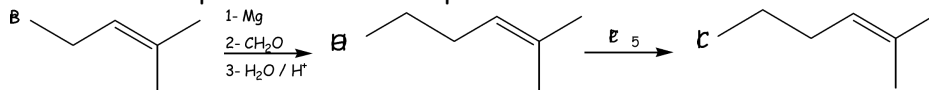


C.3.3. Isomère de B :



C.3.4. La réaction est sous contrôle thermodynamique, le composé majoritaire est le plus stable c'est-à-dire le plus substitué : composé B.

C.4.

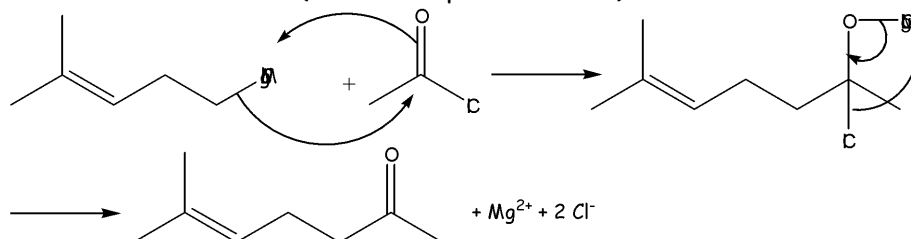


C.5.1. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$

C.5.2. La réaction d'estérification est équilibrée, alors que la réaction avec le chlorure d'acyle est déplacée vers la formation de l'ester (réaction rapide et totale).

C.5.3.



C.5.4.1. Problème de la double addition du magnésien sur le chlorure d'acyle.

C.5.4.2. Si le magnésien est en excès : double addition et réduction. Il faut donc verser le magnésien sur un excès de chlorure d'acyle.

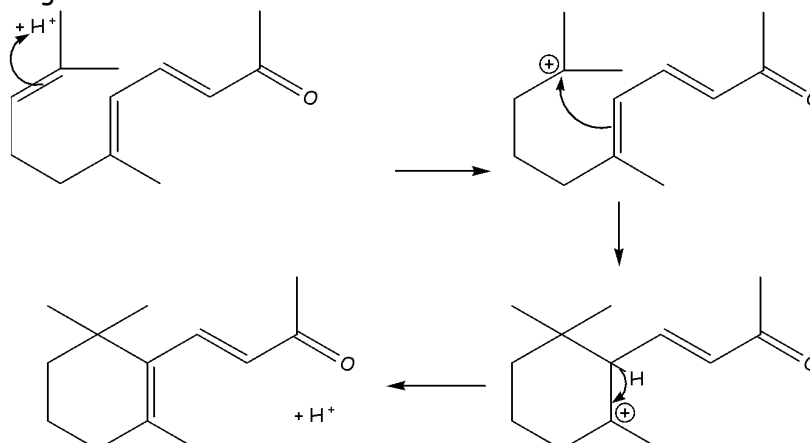
C.5.4.3. Basse température : s'arrêter à la cétone, éviter la double addition.

Dans un Dewar : acétone (ou éthanol absolu) + carboglace.

C.5.5. Acétonitrile : $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$.

C.6. Réaction de Wittig ou aldolisation-crotonisation.

C.7.1.



C.7.2.1. $T_{\text{éb}} > 128\text{ }^{\circ}\text{C}$

C.7.2.2. On diminue la température d'ébullition pour des liquides peu volatils ou fragiles.

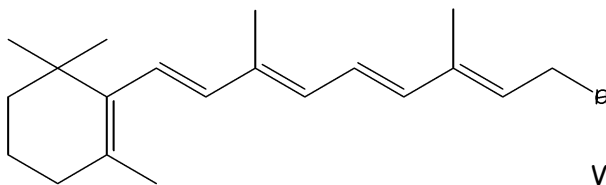
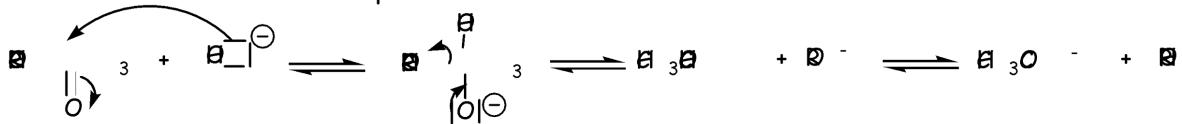
C.7.2.3. Schéma d'une distillation fractionnée : support élévateur, chauffe ballon, ballon + pierre ponce, colonne Vigreux, tête de distillation, thermomètre, réfrigérant droit, allonge de recette, erlenmeyer.

C.8.1. $F \rightarrow G$: Substitution nucléophile. PPh_3 : nucléophile par le doublet non liant de P.

C.8.2. $G \rightarrow H$: réaction A/B, CH_3ONa est une base.

C.8.3. $H \rightarrow I$: réaction de Wittig.

C.8.4. Vitamine A : réaction de saponification.



Vitamine A

C.8.5. MnO_2 : oxydant

C.8.6. Réducteur : LiAlH_4 , NaBH_4

C.9.1. Protéine : polymères d'acides aminés.

C.9.2. Catalyseur : espèce qui augmente la vitesse de la réaction thermodynamiquement possible, sans modifier l'état final, sans apparaître dans l'équation bilan, il abaisse l'énergie d'activation.

C.9.3. $\text{R}-\text{CH}=\text{O} + \text{R}'-\text{NH}_2 \rightarrow \text{R}'-\text{N}=\text{CH}-\text{R} + \text{H}_2\text{O}$

PARTIE D : Pile « bouton »

D.1.1. $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{H}^+$ $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{HO}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

D.1.2.1. $s = [\text{Zn}^{2+}] + [[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]$

D.1.2.2. $[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}] = K_{s2}/h^2$ $[\text{Zn}^{2+}] = K_{s1} \cdot h^2 / K_e^2$ d'où $s = K_{s2}/h^2 + K_{s1} \cdot h^2 / K_e^2$

D.1.3. Solubilité minimale : $ds/dh = 0$ **pH = 10,08**

D.2.1. Précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ puis redissolution du précipité par formation du complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

D.2.2. pH de début de précipitation : **pH > 6,9**

D.2.3. pH de redissolution du précipité : **pH > 13,25**

D.3.1. Anode : oxydation : $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$

Cathode : réduction : $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn}_{(s)}$ $2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_{2(g)}$

D.3.2. La surtension est forte, $\text{H}_{2(g)}$ se dégage lentement donc on aura la réduction de Zn^{2+} .

D.3.3.1. Etude de la cinétique. L'intensité est proportionnelle aux échanges d'électrons.

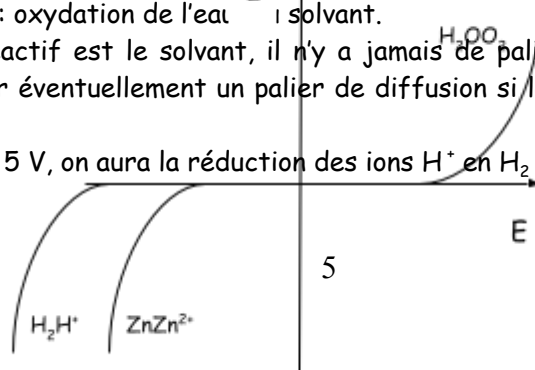
D.3.3.2. Courbes intensité potentiel :

D.3.3.3. Cathode : réduction de Zn^{2+} dès que $V_c < 0,76 \text{ V}$. Le dégagement de H_2 est évité.

Anode : oxydation de l'eau et du solvant.

D.3.3.4. Lorsque le réactif est le solvant, il n'y a jamais de palier de diffusion. Par contre à la cathode il peut y avoir éventuellement un palier de diffusion si la concentration en Zn^{2+} devient faible.

D.3.3.5. Si on applique 5 V, on aura la réduction des ions H^+ en H_2 sur la cathode.



$$m = M(\text{Zn}) \cdot \frac{I \cdot \Delta t}{2e \cdot N_a} = 3373 \text{ kg} \quad e = \frac{m}{\rho \cdot S} = 14,8 \text{ cm}$$

D.3.4.

D.4.1. $2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$ $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$

D.4.2. $\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$ $\log K = (E_5^\circ - E_4^\circ)/0,06$ $K = 10^{-2} \ll 1$, la dismutation est défavorable donc l'ion Hg_2^{2+} est stable.

D.4.3. $E_6^\circ = \frac{1}{2}(E_4^\circ + E_5^\circ) = 0,86 \text{ V}$

D.5.1. $E_3'^\circ = E_3^\circ - 0,03pK_{s1} + 0,06pK_e = -0,436 \text{ V}$

D.5.2. $E_6 = E_6'^\circ = 0,93 \text{ V}$ (pôle (+), $\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}(\text{OH})_{2(s)}$) > $E_3 = E_3'^\circ = -0,44 \text{ V}$ (pôle (-), $\text{Zn}_{(s)}/\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$)

D.5.3. Cathode : pôle (+) : réduction de $\text{Hg}(\text{OH})_{2(s)}$ en $\text{Hg}_{(l)}$
 Anode : pôle (-) : oxydation de $\text{Zn}_{(s)}$ en $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$

D.5.4. $\text{Hg}(\text{OH})_{2(s)} + 2e^- = \text{Hg}_{(l)} + 2\text{HO}^-$ $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{HO}^- = \text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} + 2e^-$

Bilan : $\text{Hg}(\text{OH})_{2(s)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Hg}_{(l)} + \text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$

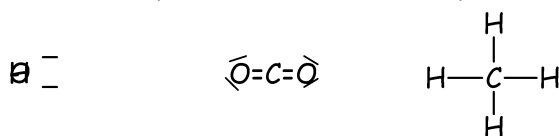
D.5.5. $\text{fém} = E_6 - E_3 = 0,93 + 0,44 = 1,37 \text{ V}$

D.5.6. $W = E \cdot i \cdot \Delta t = 1,37 \times 0,30 \times 3600 = 1480 \text{ J}$

PARTIE E : Thermodynamique de la combustion du gaz naturel

E.1.1. H : $1s^1$ C : $1s^2 2s^2 2p^2$ O : $1s^2 2s^2 2p^4$

E.1.2.



E.1.3. H_2O : AX_2E_2 (coudée) CO_2 : AX_2 (linéaire) CH_4 : AX_4 (tétraédrique)

E.2.1. L'enthalpie standard de formation d'un corps est l'enthalpie standard de la réaction de formation de ce corps dans son état standard de référence à la température considérée. A 298K, l'état de référence de l'élément O est $\text{O}_{2(g)}$.

E.2.2. $\Delta_r H_3^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_{4(g)}) = -8,91 \cdot 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

E.2.3.1. $n = p \cdot V / R \cdot T = 40,4 \text{ mol}$

E.2.3.2. $\Delta H_3^\circ = n \cdot \Delta_r H_3^\circ = 40,4 \times -8,91 \cdot 10^2 = -3,60 \cdot 10^4 \text{ kJ}$

E.2.3.3.1. $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar}$

E.2.3.3.2. $2n_{\text{CH}_4} = 80,8 \text{ mol de O}_2$ $V_{\text{O}_2} = 2,0 \text{ m}^3$ $V_{\text{air}} = 5 \cdot V_{\text{O}_2} = 10,0 \text{ m}^3$

E.2.4.1. $m = 7,53 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$

E.2.4.2. Le méthane est plus efficace que le pétrole, il libère autant d'énergie pour une masse inférieure.

E.2.5. Production de CO, gaz toxique. L'énergie libérée est plus faible.