

SESSION 2006

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 –

L'acide sulfurique est l'un des composés de synthèse les plus importants de l'industrie chimique. Par ailleurs, c'est l'acide minéral type utilisé par l'industrie dans de nombreux procédés.

La synthèse industrielle de cet acide est réalisée par une succession d'oxydations : c'est la filière $H_2S \longrightarrow S \longrightarrow SO_2 \longrightarrow SO_3$ puis passage à H_2SO_4 .

On se propose d'étudier quelques points relatifs à cette filière.

1. Indiquer, en les justifiant, les degrés d'oxydation du soufre dans les composés intervenant au cours des différentes étapes de cette filière.
2. Le soufre est récupéré, à haute température, à l'état liquide, à partir du sulfure d'hydrogène par oxydation. C'est le procédé de Claus qui consiste en deux étapes successives de traitement.

1^{ère} étape :
$$H_2S_{(g)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} + SO_{2(g)}$$

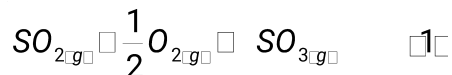
- a) Quelle est la réaction qui a lieu au cours de la seconde étape sachant qu'aucun autre réactif n'est introduit ?
- b) Ecrire l'équation bilan de ces deux réactions.

3. L'obtention du dioxyde SO_2 se fait par combustion du soufre. Le soufre est pulvérisé dans une chambre de combustion dans laquelle est également introduit de l'air en excès préalablement séché.

On considère un atelier qui traite, en continu, une quantité journalière de 5 t de soufre. Calculer le

débit minimum horaire d'air, exprimé en $m^3 \times h^{-1}$, ramené dans les conditions normales de température et de pression, nécessaire à la chambre de combustion pour que tout le soufre soit transformé en SO_2 sachant que la réaction de combustion est totale.

4. La réaction de conversion de SO_2 en SO_3 est une réaction équilibrée :



Elle nécessite l'utilisation d'un catalyseur.

- Quel est le catalyseur employé ?
- Calculer la constante de l'équilibre (1) à 650 K (approximation d'Ellingham). Commenter le résultat obtenu.
- Définir et estimer la valeur du rendement de synthèse lorsqu'on fait réagir à 650 K des volumes égaux de dioxyde de soufre et d'air, la pression à l'équilibre étant de 1 bar.
- On opère dans les mêmes conditions que précédemment mais en utilisant cette fois un mélange équimolaire de soufre et de dioxygène. Que devient alors le rendement de synthèse ?

5. Le trioxyde de soufre est ensuite dirigé vers un absorbeur qui est alimenté en acide sulfurique. On obtient alors un mélange binaire (SO_3 , H_2SO_4) appelé oléum. On dissout, avec les précautions nécessaires, un échantillon de 10,012 g d'oléum dans de l'eau afin d'obtenir 1 l d'une solution d'acide sulfurique. On effectue un prélèvement de 100,0 ml de cette solution et on ajoute quelques gouttes de phénolphtaleine. On dose par une solution d'hydroxyde de sodium à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. Le virage de l'indicateur coloré a lieu pour un volume versé de 42,6 ml. Déterminer la composition pondérale de cet oléum.

Données :

- masses molaires atomiques (g.mol^{-1})

$M(H) = 1$ $M(O) = 16$ $M(S) = 32$

- constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

	$O_{2(g)}$	$SO_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	-296,9	-395,18
$S^\circ (\text{J.K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	205,03	248,53	256,23

Exercice II –

L'ibuprofène I, de formule $C_{13}H_8O_2$, est un médicament anti-inflammatoire. On peut le synthétiser de deux manières différentes.

1^{ère} méthode :

- On fait réagir le chlorure de thionyle $SOCl_2$ sur l'acide méthylpropanoïque et on obtient A. Ecrire la réaction et donner la formule de A.

2. benzène $\square$ A $\square \square \square \square \square \square \square \square$ $\xrightarrow{AlCl_3}$ B

Quel est le rôle de $AlCl_3$? Donner la formule de B.

3. B est traité par un amalgame de zinc en présence de HCl . On obtient C. Quelle est la formule de C ?

4. C est traité par le chlorure d'éthanoïle CH_3COCl en présence de chlorure d'aluminium. On obtient deux composés D et D'. Donner les formules de ces composés et indiquer celui qui est majoritaire.

5. Le composé majoritaire D est traité par le borohydrure de sodium $NaBH_4$ en solution dans l'éthanol. On obtient E. Formule de E ?

6. E réagit avec le chlorure de thionyle pour donner F. Quelle est la formule de F ?

7. On fait réagir F avec le magnésium dans l'éther anhydre. On obtient un composé G dont on donnera la formule.

8. On ajoute de la neige carbonique à la solution précédente ce qui donne H.

a) Qu'est ce que la neige carbonique ?

b) Indiquer la formule de H.

9. L'action de HCl concentrée sur H conduit au composé final I. Ecrire l'équation bilan.

2^{ème} méthode :

Les premières étapes sont identiques jusqu'à l'obtention des composés D et D'.

10. Le composé majoritaire D est traité par HCN . On forme ainsi une cyanhydrine E', intermédiaire réactif intéressant qui possède deux fonctions (alcool et nitrile). Quelle est la formule de E' ?

11. $E \xrightarrow{H_2O} F$

F' est un nitrile éthylénique. Quelle est sa formule ?

12. F' est hydrolysé en milieu acide. On obtient G'. Formule de G' ?

13. Comment passer de G' au composé final I ?

Fin de l'énoncé