

5 000035

4B72-80
repère à reporter sur la copie

SESSION DE 2005

**concours interne
de recrutement de professeurs agrégés
et concours d'accès à l'échelle de rémunération**

section : sciences physiques

option physique et chimie

composition avec exercices d'application

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alpha-numérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Aucun document n'est autorisé.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale très lisiblement dans sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

Tournez la page S.V.P.

Cette épreuve comporte deux parties indépendantes :

- la partie A traite de l'étude de quelques propriétés du fer et de quelques-uns de ses composés.
- La partie B porte sur un problème et deux synthèses organiques.

Préambule (données) :

Activités des espèces :

On assimile les activités a_i des espèces dissoutes au rapport de leur concentration à la concentration standard toutes deux exprimées en mol.L⁻¹.

Quelques valeurs numériques utiles :

Constante d'Avogadro $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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

Numéro atomique : $Z_{\text{Fe}} = 26$.

Masses molaires (g.mol⁻¹) : $M_{\text{O}} = 16,00$; $M_{\text{Fe}} = 55,85$; $M_{\text{Cl}} = 35,45$; $M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{S}} = 32$;

$M_{\text{NaCl}} = 58,44$; $M_{\text{butan-1-ol}} = 74,12$; $M_{\text{CrO}_3} = 99,99$.

$d(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84$; $d(\text{butan-1-ol}) = 0,81$.

$a_\alpha = 287 \text{ pm}$: arête de la maille élémentaire du Fe α .

$a_\gamma = 347 \text{ pm}$: arête de la maille élémentaire du Fe γ .

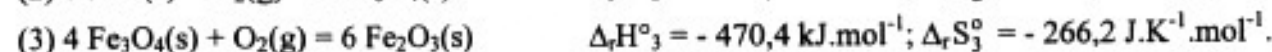
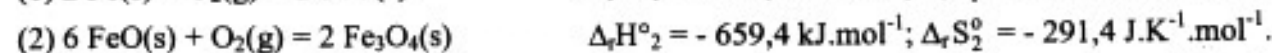
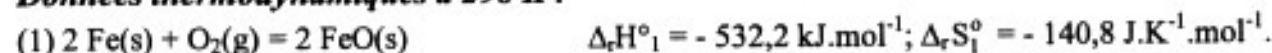
Rayon du carbone dans les alliages métalliques : 77 pm .

Masse volumique de l'oxyde de fer (question I.2.10) : $\rho = 5,18 \text{ g.cm}^{-3}$.

Rayons ioniques : $R(\text{Fe}^{2+}) = 82 \text{ pm}$; $R(\text{Fe}^{3+}) = 67 \text{ pm}$ et $R(\text{O}^{2-}) = 132 \text{ pm}$.

Température standard de fusion du fer : 1538°C .

Données thermodynamiques à 298 K :



Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K :

Espèce	CO(g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-110,5	0	-393,5
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	+197,6	+205,0	+213,6

Enthalpies libres standard de réaction pour $T \in [200 \text{ K} - 1500 \text{ K}]$:



Espèces en phase aqueuse :

Potentiels redox standard à 298 K

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = + 1,36 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ V}$

$$E^{\circ} (\text{O}_2/\text{OH}^-) = + 0,40 \text{ V}$$

$$E^{\circ} (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = + 1,51 \text{ V}$$

$$E^{\circ} (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = + 0,70 \text{ V}$$

$$E^{\circ} (\text{ac. Gluconique/glucose}) = + 0,07 \text{ V}$$

$$E^{\circ} (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = + 0,10 \text{ V}$$

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0,059 \log x \text{ à } 25^{\circ}\text{C}$$

$$E^{\circ} (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = + 1,23 \text{ V}$$

$$E^{\circ} (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = + 1,33 \text{ V}$$

$$E^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = + 1,76 \text{ V}$$

$$E^{\circ} (\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = - 0,17 \text{ V}$$

Constantes de formation de complexes à 298 K :

$$\log \beta_1 ([\text{Fe}(\text{HSO}_4)]^{2+}) \approx 3,85 ; \log \beta_1 ([\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+) \approx 9,40 ;$$

$$\log \beta_1 ([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}) \approx 2,94$$

$[\text{Fe}(\text{HSO}_4)]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$ sont incolores et $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ est rouge.

Produits de solubilité à 298 K :

$$pK_s (\text{AgCl}) = 9,8 ; pK_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,9 ; pK_s (\text{AgSCN}) = 12,0$$

AgCl et AgSCN sont blancs ; Ag_2CrO_4 est rouge brique.

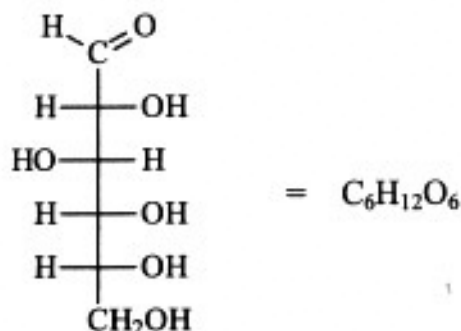
Constantes d'acidité à 25°C :

$$\text{H}_3\text{PO}_4 : pK_{a_1} = 2,1 ; pK_{a_2} = 7,2 \text{ et } pK_{a_3} = 12,4$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 : pK_{a_1} < 0 ; pK_{a_2} = 2,0$$

$$1 \text{ ampère.heure} = 1\text{Ah} = 3600 \text{ C}$$

Le glucose a pour formule :



PARTIE A

LE FER

^{Six}
Les sept paragraphes notés de I à VII sont indépendants.

I – État solide

I.1. Structure électronique

- I.1.1. Donner la configuration électronique de l'atome de fer dans son état fondamental.
- I.1.2. En déduire, en le justifiant, la nature des ions les plus courants de cet élément.

I.2. Structure cristalline du fer et du monoxyde de fer

On s'intéresse à deux variétés allotropiques du fer qui existent sous la pression atmosphérique :

- pour $t < 912\text{ °C}$, le fer α (Fe α)
- pour $912\text{ °C} < t < 1538\text{ °C}$, le fer γ (Fe γ).

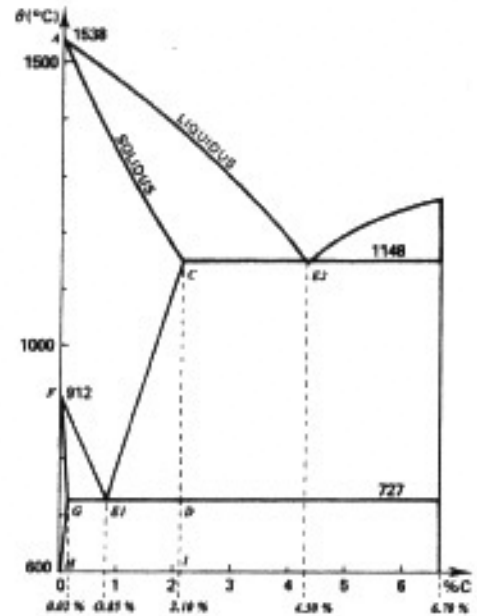
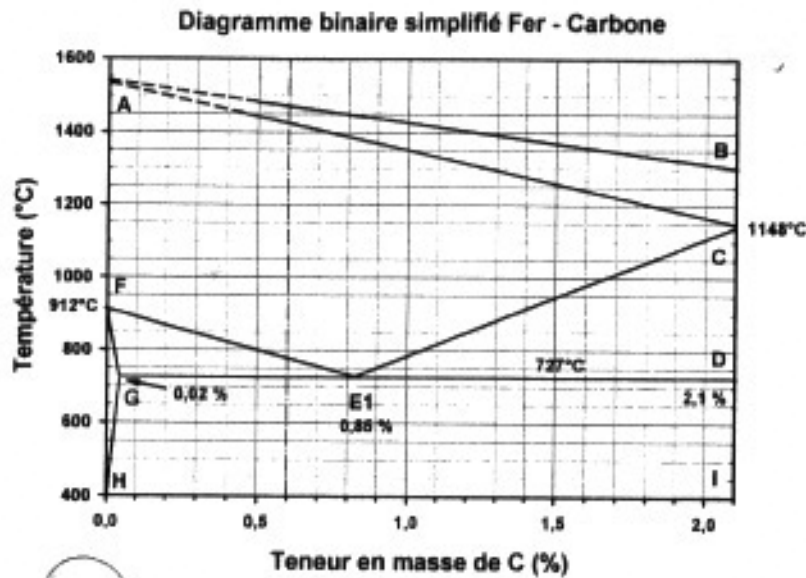
Le fer α cristallise dans un système cubique centré (CC) tandis que le fer γ cristallise dans un système cubique à faces centrées (CFC).

- I.2.1. Représenter les mailles élémentaires de type CC et CFC.
- I.2.2. Calculer la masse volumique théorique des variétés allotropiques du fer α et du fer γ .
- I.2.3. Déterminer le rayon métallique du fer α puis calculer le rayon maximum des atomes susceptibles de s'insérer dans chacun des sites après avoir localisé et dénombré ceux-ci.
- I.2.4. Le fer et le carbone donnent des solutions solides ; indiquer sans aucun nouveau calcul si elles sont de substitution ou d'insertion.
- I.2.5. Le monoxyde de fer, de formule FeO, est un solide ionique qui cristallise dans une structure de type NaCl. Sous quelle forme est l'oxygène dans les oxydes métalliques ?
- I.2.6. Décrire et représenter la maille cristalline. Les ions oxyde constituant le réseau-hôte, dans quel type de site se situent les cations ? Quelle est leur coordinence ?
- I.2.7. Combien y a-t-il de sites octaédriques dans une maille élémentaire CFC d'oxygène ? Combien y a-t-il de sites tétraédriques ?
- I.2.8. On considère la structure dans laquelle la moitié des sites octaédriques sont occupés par des ions Fe^{3+} et $1/8$ des sites tétraédriques par des ions Fe^{2+} . Quelle est la formule stœchiométrique de cet oxyde ?
- I.2.9. Connaissant les rayons des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et O^{2-} , y a-t-il déformation du réseau CFC des ions oxyde en présence des ions du fer ? On justifiera la réponse en calculant la dimension des sites dans un réseau CFC non déformé.
- I.2.10. Connaissant la masse volumique de cet oxyde, calculer la valeur de l'arête a de la maille supposée régulière dans tout le réseau. Cette valeur est-elle compatible avec le résultat de la question précédente ?

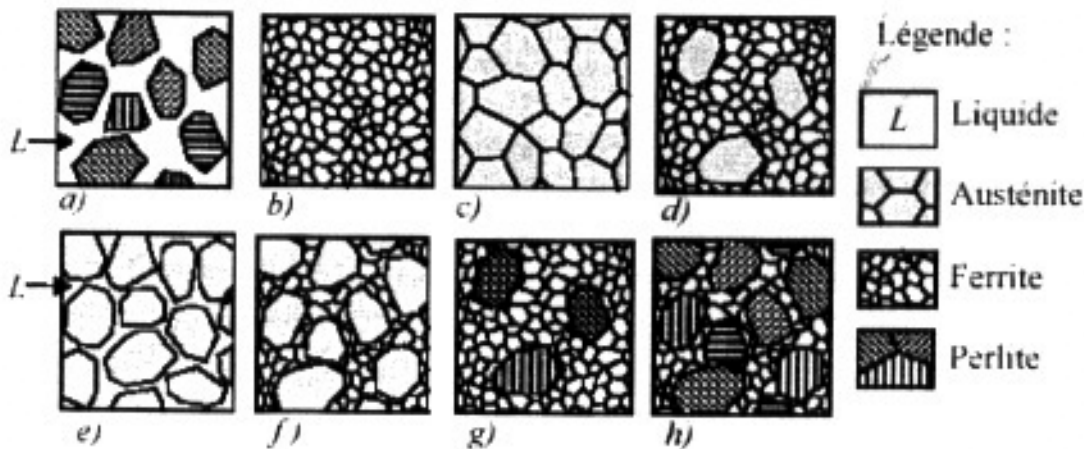
I.3. Diagramme binaire simplifié Fer – Carbone

L'acier est un alliage de fer et de carbone renfermant au maximum 2,1 % de ce dernier élément. Il peut contenir de petites quantités d'autres éléments incorporés, volontairement ou non, au cours de son élaboration. La possibilité d'attribuer aux aciers une gamme étendue de propriétés grâce à des traitements thermiques, thermomécaniques et mécaniques est à l'origine du très large éventail d'utilisations de ce matériau.

Le diagramme binaire simplifié Fer – Carbone s'applique à des alliages binaires à faible teneur en carbone.



- I.3.1. Faire un schéma simplifié du diagramme binaire Fer-Carbone et y repérer les "domaines" du fer α et du fer γ .
- I.3.2. Donner la nature des espèces présentes dans les domaines ABC, ACE₁F, FGH, E₁FG, CDE₁ et HGDI.
- I.3.3. Comment appelle-t-on les points E₁ et E₂? Écrire les équations des équilibres existant en E₁ et E₂.
- I.3.4. Un alliage fer-carbone liquide contenant 0,6 % de carbone en masse est refroidi jusqu'à 500°C.



Tournez la page S.V.P.

Ferrite : solution solide de carbone dans le fer α .

Austénite : solution solide de carbone dans le fer γ .

Pearlite : mélange de composition, correspondant au point E_1 .

- I.3.4.1. Tracer la courbe de refroidissement $\theta(^{\circ}\text{C})$ en fonction du temps en indiquant les espèces en équilibre.
- I.3.4.2. Lequel des schémas présentés ci-dessus représente la microstructure de cet alliage aux températures suivantes : 1450 $^{\circ}\text{C}$, 1400 $^{\circ}\text{C}$, 730 $^{\circ}\text{C}$ et 500 $^{\circ}\text{C}$?
- I.3.5. On considère maintenant un acier de composition eutectoïde ($\theta = 727^{\circ}\text{C}$). Quelles sont les phases en présence et leurs proportions à la température de 500 $^{\circ}\text{C}$?
- I.3.6. Quelles sont les températures de début et de fin de solidification de cet acier ?
- I.3.7. Lequel des schémas (proposés ci-dessus) représente la microstructure de cet acier à 1420 $^{\circ}\text{C}$?

I.4. Diagramme d'Ellingham

I.4.1. Comme la plupart des métaux, le fer se trouve à l'état naturel sous forme d'oxyde, principalement dans un minerai contenant l'oxyde de fer (III) : Fe_2O_3 . Cependant, tous les métaux ne sont pas sous forme d'oxyde à l'état naturel. Citer un métal qui peut se trouver pur à l'état natif.

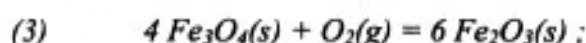
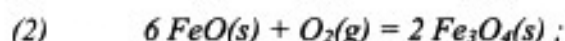
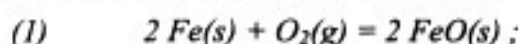
I.4.2. Outre son état métallique $\text{Fe}(s)$, le fer peut se présenter sous la forme des trois oxydes suivants :

FeO : oxyde de fer(II) (ou wüstite).

Fe_3O_4 : magnétite.

Fe_2O_3 : oxyde de fer(III) (hématite).

On peut alors envisager les trois équilibres suivants :



Les valeurs des enthalpies standard de réaction et des entropies standard de réaction pour les équilibres se trouvent dans le préambule du problème.

Quel est le nombre d'oxydation du fer dans chaque oxyde ?

I.4.3. Donner les expressions des enthalpies libres standard $\Delta_r G_1^{\circ}(T)$, $\Delta_r G_2^{\circ}(T)$ et $\Delta_r G_3^{\circ}(T)$ dans l'approximation d'Ellingham et les représenter sur un même diagramme entre 500 et 1500 K (échelle : x : 1 cm pour 100 K ; y : 1 cm pour 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

I.4.4. Montrer que l'oxyde de fer(II), FeO , est thermodynamiquement instable dans un domaine de température que l'on précisera.

Écrire l'équation de la réaction de dismutation de FeO . Dans ces conditions montrer qu'il faut envisager un nouvel équilibre (4) que l'on écrira et dont on

déterminera l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_4^\circ$ en fonction de T. Représenter $\Delta_r G_4^\circ$ sur le diagramme tracé dans la question précédente.

I.4.5. Sur le diagramme d'Ellingham tracé précédemment on précisera, en justifiant la réponse, le domaine de stabilité thermodynamique du fer et de chacun des oxydes de fer FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃.

I.4.6.1. Les trois droites représentatives des couples FeO/Fe, Fe₃O₄/FeO et Fe₃O₄/Fe se coupent en un même point. Déterminer l'abscisse de ce point (que l'on notera T_e). Écrire l'équation de l'équilibre chimique existant en ce point.

I.4.6.2. Calculer sa variance et interpréter. Que se passe-t-il à partir de T_e lorsque :

- on augmente T à P constante ?
- on diminue T à P constante ?

I.4.6.3. Que pensez-vous de la stabilité de FeO pour T < T_e ?

I.5. On considère alors l'équilibre (5) : $2 \text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2 \text{CO}_2\text{(g)}$.

Écrire les équations des réactions de réduction des oxydes Fe₂O₃ et Fe₃O₄ par CO. Ces réactions sont-elles thermodynamiquement favorisées ?

I.6. Si tous les minerais d'oxyde de fer étaient épuisés, on pourrait utiliser les minerais à base de sulfure de fer : FeS. On pourrait dans ce cas convertir FeS en FeO, plus facilement réductible, puis réduire FeO en Fe.

I.6.1. Écrire l'équation de la réaction de conversion de FeS en FeO et la faire apparaître comme une combinaison des réactions (6), (7) et (8) fournies dans le préambule du problème.

I.6.2. Après avoir calculé la constante d'équilibre de cette réaction à 1273 K, indiquer si la transformation de FeS et FeO peut être couronnée de succès à cette température.

II – Théorie du champ cristallin pour les complexes du fer

On considère les complexes ML₄ et ML₆ de symétrie respectivement tétraédrique et octaédrique.

II.1. Représenter schématiquement les 5 orbitales atomiques 3d.

II.2. Retrouver qualitativement comment la dégénérescence des orbitales d est levée dans un champ de symétrie octaédrique pur ou dans un champ de symétrie tétraédrique. Définir les paramètres spectrochimiques Δ (Δ_O et Δ_T).

II.3. Quelles sont les configurations électroniques possibles pour les ions fer (II) et fer (III) dans les complexes octaédriques et tétraédriques de fer (II) et de fer (III) ?

II.4. Pourquoi les complexes tétraédriques des métaux de transition sont-ils presque tous à haut spin ?

II.5. L'énergie d'appariement P des électrons d de l'ion Fe²⁺ est de 17000 cm⁻¹ alors que Δ_O pour [Fe(H₂O)₆]²⁺ et [Fe(CN)₆]⁴⁻ ont pour valeur respectivement 10400 cm⁻¹ et 33000 cm⁻¹ (on suppose que ces deux complexes ont une symétrie octaédrique).

II.5.1. Quelle est la configuration électronique du fer dans ces deux complexes ?

II.5.2. Indiquer dans chaque cas s'il s'agit d'un complexe à champ fort ou faible et s'il est diamagnétique ou paramagnétique.

- II.5.3. Calculer l'énergie de stabilisation du champ cristallin dans ces deux complexes par rapport à celle de l'état fondamental de l'ion en champ sphérique.

III – Dosage des ions Fe^{2+} à l'aide du réactif de Zimmermann-Reinhardt

Le réactif de Zimmermann-Reinhardt est utilisé lors d'un dosage de solutions de fer (II) par le permanganate de potassium lorsque la solution à doser contient aussi des ions chlorure. Il permet d'optimiser les conditions opératoires du dosage des ions fer (II). Le réactif est composé de sulfate de manganèse, d'acide sulfurique et d'acide phosphorique.

Composition du réactif de Zimmermann-Reinhardt pour un litre de solution :

- 80 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissous dans l'eau,
- 150 mL d'acide sulfurique concentré à 96 %,
- 300 mL d'eau déminéralisée,
- 150 mL d'acide phosphorique à 85 %,
- solution ajustée à 1 L.

III.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

III.2. Écrire la demi-réaction redox relative à l'oxydation des ions chlorure. En quoi la présence de chlorures est-elle gênante pour doser les ions Fe^{2+} ?

III.3. Comment évolue le potentiel de Nernst du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ lors de l'introduction en solution des ions Mn^{2+} ?

III.4. Quelle est la conséquence pratique, pour le dosage, de l'évolution de ce potentiel ?

III.5. Indiquer le rôle de chacun des composants du réactif de Zimmermann-Reinhardt pour un dosage colorimétrique ; en particulier justifier l'intérêt de travailler dans un milieu comprenant à la fois les acides sulfurique et phosphorique sachant qu'il peut se former les complexes incolores $\text{Fe}(\text{HSO}_4)^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$.

IV – Dosage des ions chlorure dans la poudre de lait – Utilisation d'un indicateur de fin de réaction : l'alun ferrique ammoniacal

La méthode de Laudat est une technique de dosage des ions chlorure qui réalise une minéralisation nitropermanganique en présence d'un excès de nitrate d'argent, les ions argent (I) introduits en excès étant dosés par une solution de thiocyanate (technique de Charpentier-Vohlard).

IV.1. Minéralisation

La minéralisation est réalisée en versant de la poudre de lait dans 20 mL d'eau distillée tiède, contenue dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 mL. On laisse en contact 5 min en agitant puis on ajoute :

- 20,0 mL de solution de nitrate d'argent préalablement étalonnée.
- 5 mL d'une solution saturée de permanganate de potassium,
- 10 mL environ d'acide nitrique pur (versé **lentement** avec **précaution**),
- 2 à 3 billes de verre pour régulariser l'ébullition.

La minéralisation est réalisée à ébullition douce jusqu'à l'obtention d'un surnageant limpide et d'un précipité blanc. On refroidit et on dilue ensuite avec de l'eau distillée.

L'excès éventuel des ions MnO_4^- est éliminé en ajoutant un peu de glucose pur.

IV.1.1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsque l'on ajoute le glucose.

IV.1.2. Expliquer le rôle de l'acide nitrique et du permanganate de potassium lors de la minéralisation des constituants du lait.

IV.2. Étalonnage d'une solution de nitrate d'argent (méthode de Mohr)

L'étalonnage de la solution de nitrate d'argent par la méthode de Mohr est réalisée par pesée d'une masse $m = 0,2856$ g de chlorure de sodium pur sec ensuite complétée à 100,00 mL d'eau distillée. Un volume $V = 10,00$ mL de cette solution est prélevé et placé dans un bécher dans lequel on introduit également 20,00 mL d'eau distillée. On ajoute ensuite quelques gouttes de solution de chromate de potassium saturée (K_2CrO_4). Tout en agitant, on verse le nitrate d'argent à la burette jusqu'au virage à l'orangé persistant où le volume versé est $V_{Ag^+} = 9,85$ mL.

IV.2.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

IV.2.2. Expliquer simplement le rôle du chromate de potassium (K_2CrO_4).

IV.2.3. Calculer la concentration molaire volumique C_{Ag^+} de la solution de nitrate d'argent à partir de la masse de NaCl pesée et du volume de Ag^+ versé. Soit C_{Ag^+} le résultat obtenu.

IV.3. Dosage témoin du thiocyanate d'ammonium par le nitrate d'argent.

Dans un bécher on introduit un volume $V_{Ag^+} = 10,0$ mL de la solution de nitrate d'argent de concentration C_{Ag^+} , puis un volume d'eau distillée $V_{eau} = 50$ mL, et enfin un volume $V_{Fe(III)} = 1$ mL de solution saturée d'alun ferrique ammoniacal (sulfate de fer (III) et d'ammonium). On ajoute alors à l'aide d'une burette graduée, la solution de thiocyanate d'ammonium à doser jusqu'au virage au rose saumon. Le volume de thiocyanate d'ammonium versé est alors de $V_{SCN^-} = 9,80$ mL.

IV.3.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

IV.3.2. Quel est le rôle joué par l'alun ferrique ammoniacal en solution saturée ? À quelles espèces est due la coloration rose-saumon au virage ?

IV.3.3. Déterminer la concentration du thiocyanate, C_{SCN^-} .

IV.4. Dosage des chlorures contenus dans la poudre de lait.

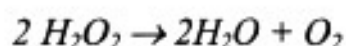
On ajoute 1 mL d'alun ferrique ammoniacal en solution saturée (sulfate de fer (III) et d'ammonium) à la solution lactée obtenue après minéralisation puis on dose l'excès d'ions argent (I) par une solution de thiocyanate d'ammonium de concentration C_{SCN^-} jusqu'au virage rose saumon.

Soient : $V_{SCN^-} = 13,45$ mL versés pour une masse $m = 1,2660$ g de poudre de lait.

○ Calculer la teneur en chlorure dans la poudre de lait ; l'exprimer en gramme d'ions chlorure pour 100 g de poudre de lait.

V - Rôle des ions Fe^{3+} (aq) dans la cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse (appelé aussi : eau oxygénée) se décompose lentement à la température ambiante (et ne peut se conserver longtemps) suivant l'équation de la réaction :



Tournez la page S.V.P.

Cette décomposition est plus rapide en présence d'un catalyseur : l'ion $Fe^{3+}_{(aq)}$. L'étude cinétique de cette réaction peut être menée en suivant l'évolution de la concentration $[H_2O_2]$ au cours du temps. On dose le peroxyde d'hydrogène restant, par oxydoréduction et à différentes dates, par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

V.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage de H_2O_2 par MnO_4^- .

V.2. Montrer comment les ions Fe^{3+} catalysent cette réaction de dismutation. De quel type de catalyse s'agit-il ?

V.3. Étude cinétique - Protocole expérimental :

- Dans un bécher de 250 mL, on introduit 10,0 mL précisément mesurés d'eau oxygénée commerciale à 10 % en volume et 85,0 mL d'eau distillée.
- On ajoute alors 5,0 mL précisément mesurés de solution de chlorure de fer (III) de concentration $C_{Fe^{3+}}$ et on déclenche le chronomètre ; l'étude cinétique commence au temps $t = 0 \text{ min}$.
- À un temps t , on prélève précisément 10,0 mL de mélange ($V_{\text{dosé}}$) et on le verse dans une solution contenant 40 mL d'eau glacée et 2 mL d'acide sulfurique concentré, puis on titre H_2O_2 restant ; on relève le volume de la solution de permanganate de potassium ($C_0 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ajouté à l'équivalence $V_{\text{éq}}$.
- On répète cette opération à différents temps t .

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

$t \text{ (min)}$	0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
$V_{\text{éq.}}(t) \text{ (mL)}$	17,8	13,5	10,7	7,2	5,1	3,5	2,5	1,8

V.3.1. Pourquoi, pour le dosage du prélèvement, utilise-t-on une eau glacée ?

V.3.2. Donner l'expression de la concentration molaire volumique en eau oxygénée restante $[H_2O_2]_{\text{restante}}$ en fonction de $V_{\text{éq}}$, de C_0 et de $V_{\text{dosé}}$.

V.4. Par définition, la vitesse volumique instantanée de réaction est : $v = \frac{1}{V} \times \frac{d\xi}{dt}$ où ξ est l'avancement de la réaction et V le volume de la solution ; ici, V est le volume des prélèvements $V_{\text{dosé}}$.

Donner une expression de l'avancement de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée à l'instant t en fonction de la concentration de la solution de permanganate de potassium C_0 , de $V_{\text{éq}}$ à l'instant t et de $V_{\text{éq},0}$ ($V_{\text{éq}}$ à $t=0$).

Exprimer alors la vitesse volumique instantanée en fonction de C_0 , de $V_{\text{dosé}}$ et de la dérivée par rapport au temps $dV_{\text{éq}}/dt$.

V.5. Tracer la courbe de la vitesse volumique instantanée en fonction du temps (échelle : x : 10 min par 2 cm ; y : $0,25 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ par 1 cm). Définir le temps de demi-réaction pour la dismutation de l'eau oxygénée, considérée comme totale (avec une cinétique du premier ordre) et le déterminer graphiquement dans l'expérience ci-dessus.

VI - Corrosion du fer et anode sacrificielle.

VI.1. Corrosion du fer

Écrire en s'aidant du diagramme E-pH simplifié du fer (établi pour une concentration en ions fer de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), les équations des différentes réactions de corrosion du fer par le dioxygène en milieu aqueux suivant la valeur du pH.

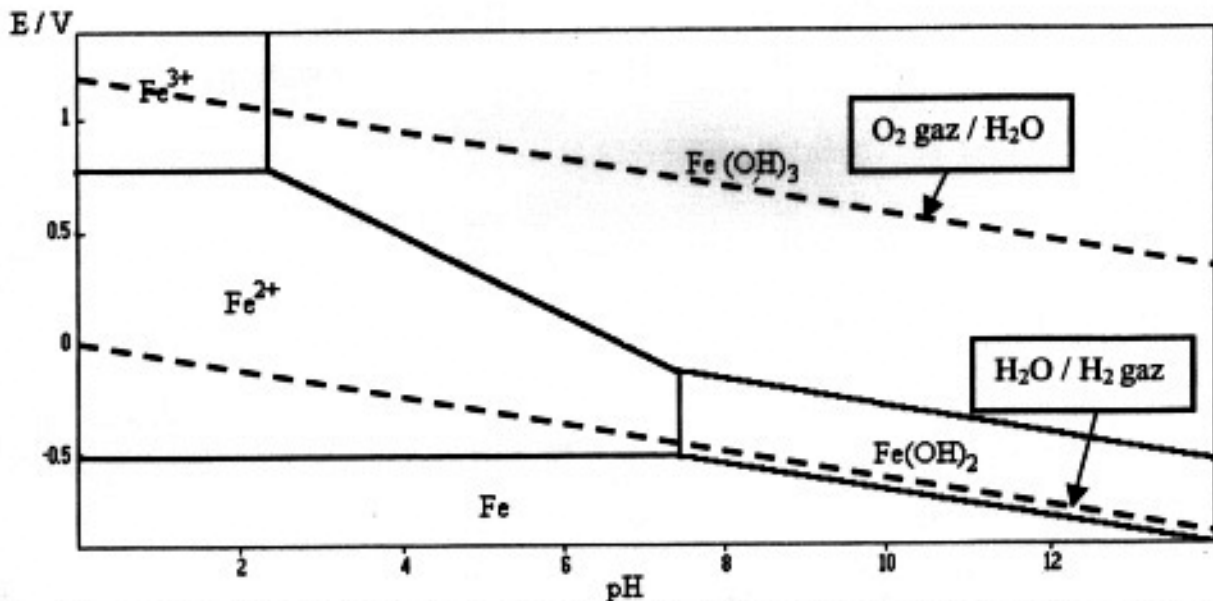


Fig. Diagramme E-pH simplifié du fer (établi pour une concentration en ions fer (II) et (III) de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et diagramme E-pH de l'eau.

- VI.2. Déterminer le nombre d'anodes de protection nécessaires pour protéger pendant au moins 10 ans un tuyau en fer enterré de longueur 45,7 m, de diamètre 0,1145 m et dont seulement 5 % de la surface est en contact direct avec le sol. On dispose d'anodes en magnésium pesant chacune 3,6 kg et qui peuvent libérer 1000 A.h par 0,90 kg de métal. Le fer demande une densité de courant $J = 11 \text{ mA/m}^2$ pour être protégé contre la corrosion dans un sol de résistivité de $1000 \Omega \cdot \text{cm}$.

On rappelle que le courant de protection I est donné par la surface S exposée multipliée par la densité de courant J .

PARTIE B

CHIMIE ORGANIQUE

Le problème proposé et les deux synthèses étudiées sont indépendants.

I. Oxydation ménagée des alcools en classe de 1^{ère} S :

Dans un vieil ouvrage de 1^{ère} S, on pouvait lire le protocole expérimental suivant :

« Dans 3 tubes à essais marqués I, II et III, introduire respectivement 1 mL de butan-1-ol, 1 mL de butan-2-ol et 1 mL de méthylpropan-2-ol. Ajouter progressivement dans chaque tube et en agitant, 1 mL d'une solution oxydante de Cr(VI) (25 g de CrO₃ ; 100 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,5 mol.L⁻¹). Porter quelques minutes au bain-marie, puis ajouter 5 mL d'eau distillée. Après refroidissement, ajouter 2 mL d'éther (ou d'hexane) et bien agiter les tubes préalablement bouchés. Laisser décanter les 3 tubes et tester la phase organique à l'aide du test à la D.N.P.H. (2,4-dinitrophénylhydrazine) et à l'aide du test au réactif de Schiff »

I.1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction que l'on peut observer au cours de l'oxydation ménagée.

I.2. Montrer que pour le tube I, l'oxydant est en défaut.

I.3. Qu'aurait-on observé si l'oxydant avait été mis en excès dans le tube I ?

I.4. Préciser pour chaque tube le caractère positif ou négatif des tests. Que peut-on en conclure ?

I.5.1. Quels autres tests aurait-on pu réaliser à la place du test au réactif de Schiff ?

I.5.2. Décrire le mode opératoire de l'un de ces tests ; qu'observe-t-on si le test est positif ?

I.6. La solution oxydante étant très toxique et corrosive, quel autre oxydant peut être employé pour réaliser cette expérience en classe de 1^{ère}S ?

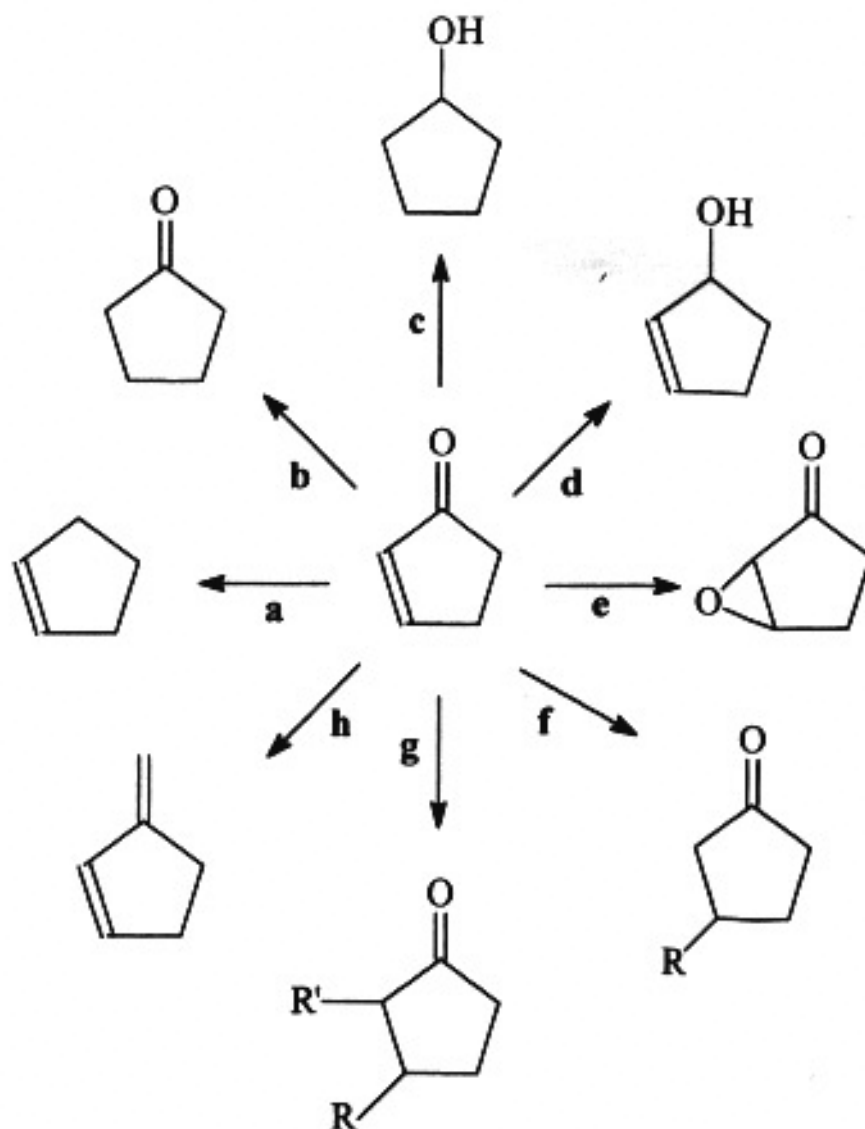
I.7.1. Déterminer le volume de solution commerciale d'acide sulfurique à prélever pour préparer 1 L de solution diluée à 0,5 mol.L⁻¹.

Sur l'étiquette de la bouteille contenant une solution commerciale d'acide sulfurique on lit : « proportion massique en acide pur : 95% ».

I.7.2. À l'aide de schémas annotés, préciser le protocole à suivre pour réaliser la dilution de la solution commerciale ; on indiquera également les précautions à prendre.

II. Réactions à partir de la cyclopent-2-énone.

II.1. À partir de la cyclopent-2-énone indiquer la nature des réactifs qui permettent d'obtenir les composés ci-après.



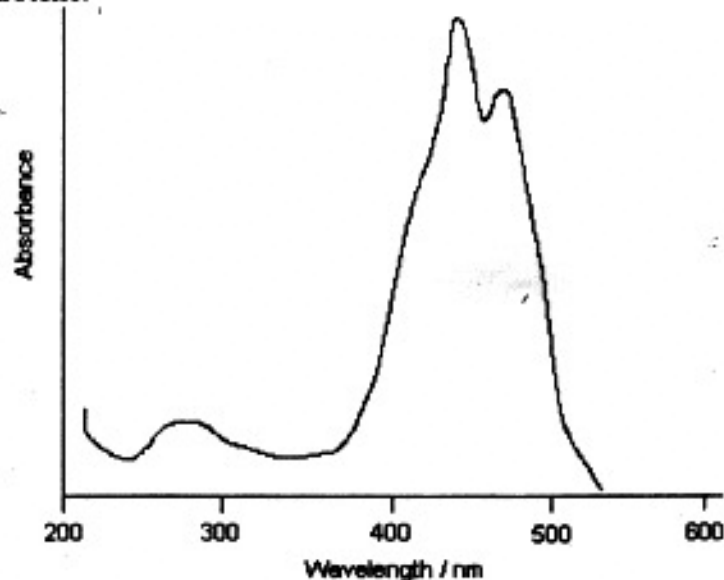
II.2. Pour les séquences réactionnelles f et g proposer un mécanisme.

III - Synthèse du β -carotène.

Les premières études sur les caroténoïdes datent du début du 19^{ème} siècle. Le β -carotène a été isolé pour la première fois par Wackenroder en 1831, mais sa formule empirique $C_{40}H_{56}$ a été établie seulement en 1907 par Willstätter et Mieg. Sa structure a été résolue par Karrer en 1930-31, lequel a reçu le prix Nobel pour ce travail ; c'était en effet la première fois qu'une structure de vitamine ou de provitamine était établie. La première synthèse totale du β -carotène a été achevée en 1950 et l'entreprise Roche commença à le produire commercialement en 1954. Dans les années 80, il a été suggéré que le β -carotène pouvait être efficace pour prévenir les cancers grâce à ses propriétés antioxydantes. Plus récemment, des travaux ont montré que le β -carotène pouvait être utilisé pour prévenir l'arthrite. Le β -carotène est contenu dans les extraits naturels de la carotte ou de l'huile de palme rouge. Il est utilisé comme colorant naturel dans l'alimentation (glaces, jus de fruit, ...).

Tournez la page S.V.P.

III.1. Le β -carotène montre deux bandes d'absorption entre 400 et 500 nm comme le montre le spectre d'absorption UV-visible ci-dessous. En déduire, en justifiant la réponse, la couleur du β -carotène.

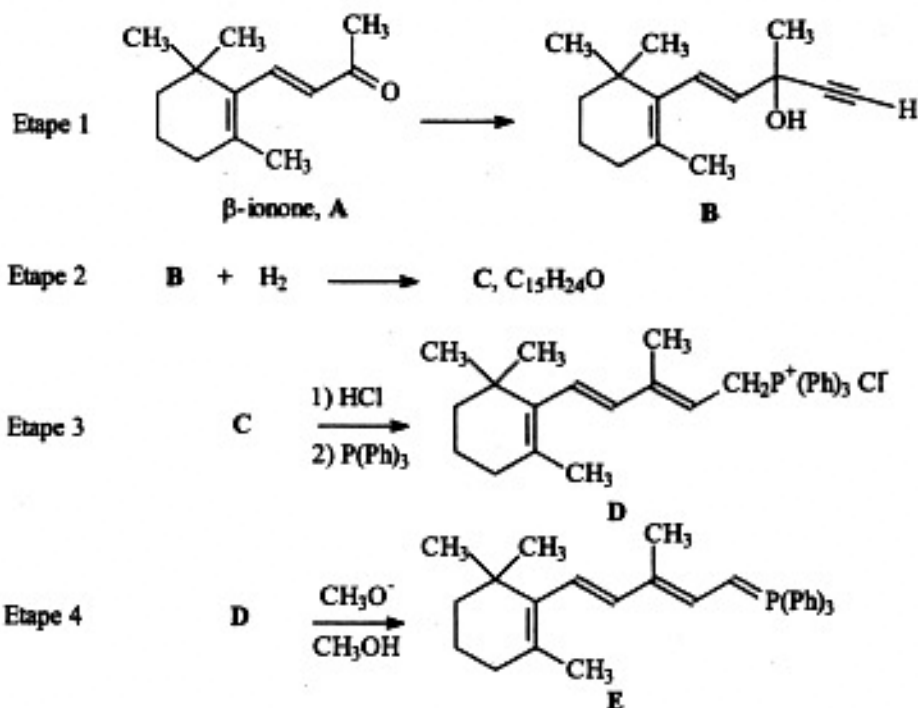


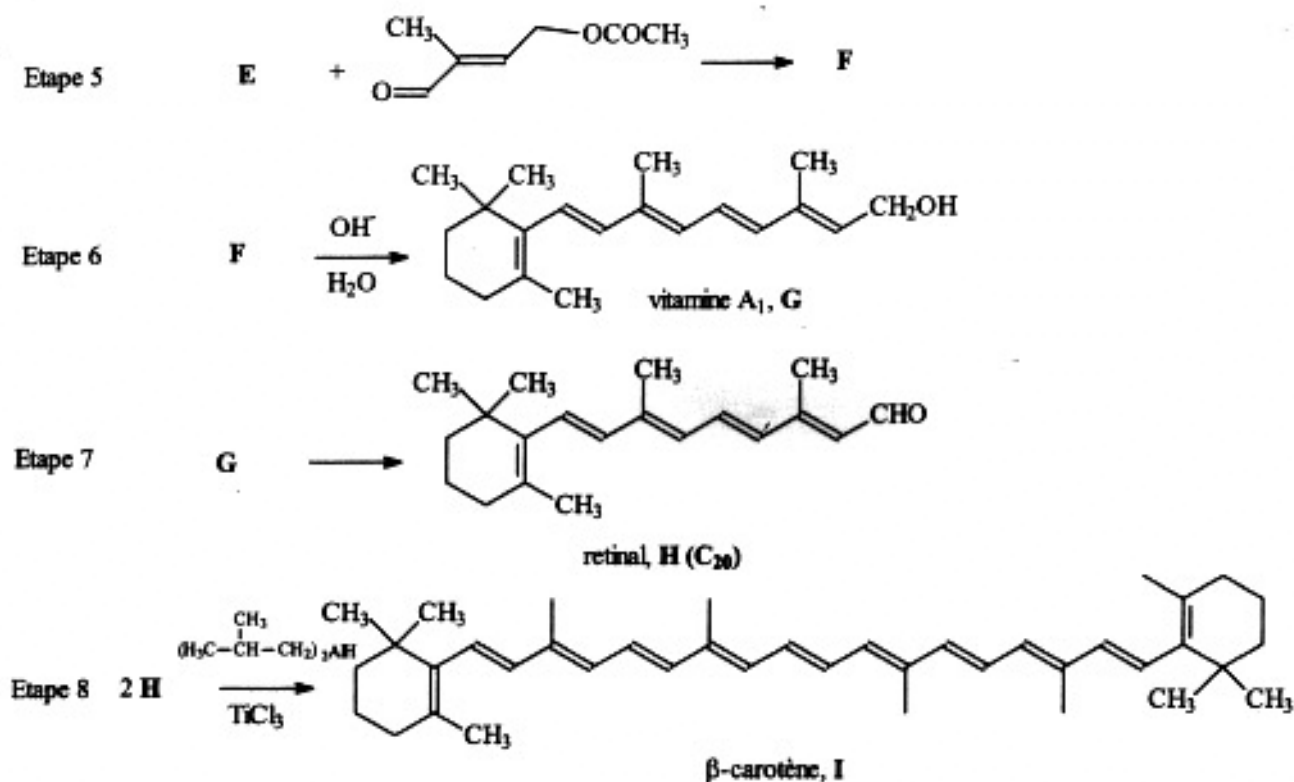
Spectre d'absorption UV-visible du β -carotène.

La première synthèse totale du β -carotène a été achevée en 1950 par Karrer, Eugster, Inhoffen et Milas. Depuis, plusieurs autres méthodes de préparation sont connues et employées pour une production industrielle en utilisant notamment deux ou trois synthons.

III.2. Procédure de synthèse utilisée par l'entreprise BASF

Les étapes de la synthèse du β -carotène selon BASF sont décrites ci-après.



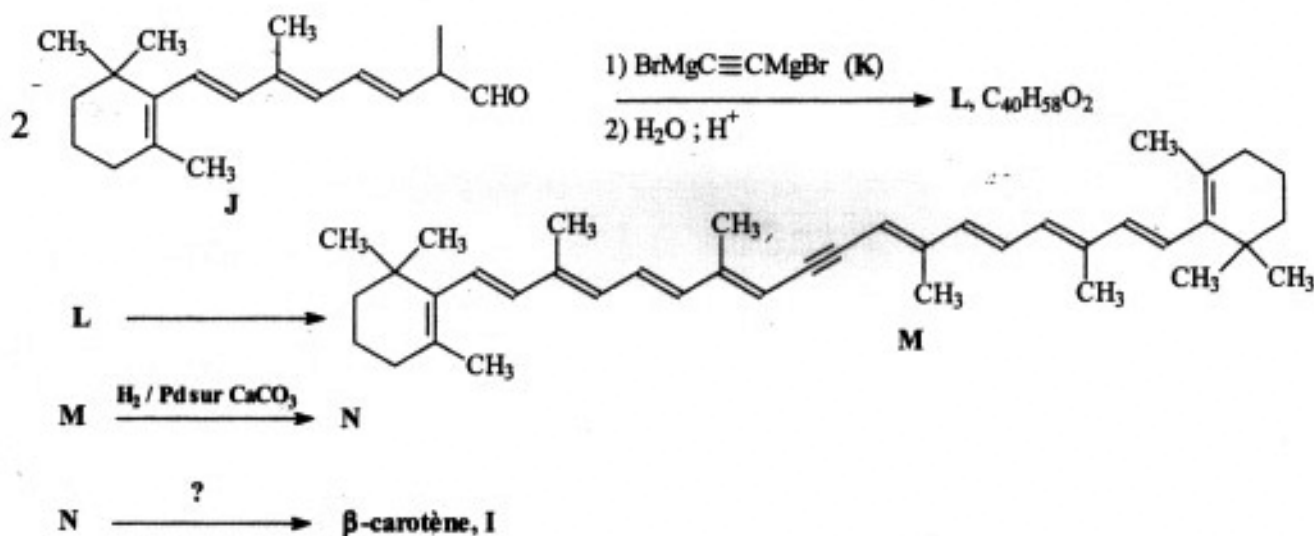


- III.2.1. Quel type de réaction permet le passage de A à B ? Indiquer les réactifs nécessaires pour réaliser l'étape 1. Cette réaction est-elle possible en milieu protique ?
- III.2.2. Comment est modifié le spectre infra-rouge lors du passage de A à B ?
- III.2.3. Calculer le nombre d'insaturations de la molécule C.
- III.2.4. Le passage de B à C nécessite l'emploi d'un catalyseur ; préciser sa nature et donner la formule semi-développée de C.
- III.2.5. *Le passage de C à D peut être décomposé en deux étapes :*
- réaction de l'acide chlorhydrique avec C.
 - passage à l'halogénure d'alkyltriphenylphosphonium D.
- III.2.5.1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide chlorhydrique avec G. Proposer un mécanisme pour cette étape. Quel est l'intermédiaire réactionnel obtenu ?
- III.2.5.2. Écrire alors l'équation de la réaction d'obtention de D par action de la triphenylphosphine sur l'intermédiaire précédent.
- III.2.6. Comment nomme-t-on la réaction permettant de passer de E à F (étape 5) ? Donner la formule semi-développée de F.
- III.2.7. Indiquer le nom de la réaction de l'étape 6 qui permet de préparer la vitamine A₁, G.
- III.2.8. Proposer un réactif permettant de transformer l'alcool de la vitamine A₁ en aldéhyde (rétinal H).

Tournez la page S.V.P.

III.2.9. Quelle est la nature de la réaction de la dernière étape permettant d'obtenir le β -carotène, **I** à partir de deux équivalents de **H** ?

III.3. Procédure de synthèse utilisée par l'entreprise Roche



- III.3.1. Proposer un schéma de synthèse de $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$. Préciser les réactifs et la nature du solvant à utiliser pour cette préparation.
- III.3.2. Proposer un mécanisme de la première étape de la synthèse de Roche en indiquant la nature de la réaction qui permet de préparer **L**. Donner la formule semi-développée de **L**.
- III.3.3. Décrire le mécanisme et le(s) réactif(s) nécessaire(s) pour passer de **L** à **M**. Quelle est le nom de cette réaction ?
- III.3.4. Donner la formule de **N** et indiquer comment passer de **N** à **I** (β -carotène).

FIN DE L'ÉPREUVE