

SESSION 2009

**CONCOURS EXTERNE DE RECRUTEMENT
DE PROFESSEURS DE L'ENSEIGNEMENT PROFESSIONNEL
ET CONCOURS D'ACCÈS À LA LISTE D'APTITUDE**

Section : MATHÉMATIQUES – SCIENCES-PHYSIQUES

COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 4 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique 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 ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

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

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

A

Il est recommandé aux candidats de partager également le temps entre la physique et la chimie.

La composition comporte deux parties.

La partie I de physique propose deux exercices indépendants ; l'un sur les oscillations d'un système masse-ressort, l'autre sur l'observation de phénomènes optiques naturels.

La partie II de chimie propose quatre exercices indépendants autour de l'acide sulfurique.

Les candidats peuvent résoudre ces deux parties, ainsi que les exercices qu'elles comportent dans l'ordre qui leur convient ; ils veilleront cependant à :

- séparer clairement chaque partie et résoudre chacun des exercices sur une copie séparée ;
- respecter et reporter strictement la numérotation de l'énoncé.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les correcteurs tiennent le plus grand compte des qualités de soin et de présentation.

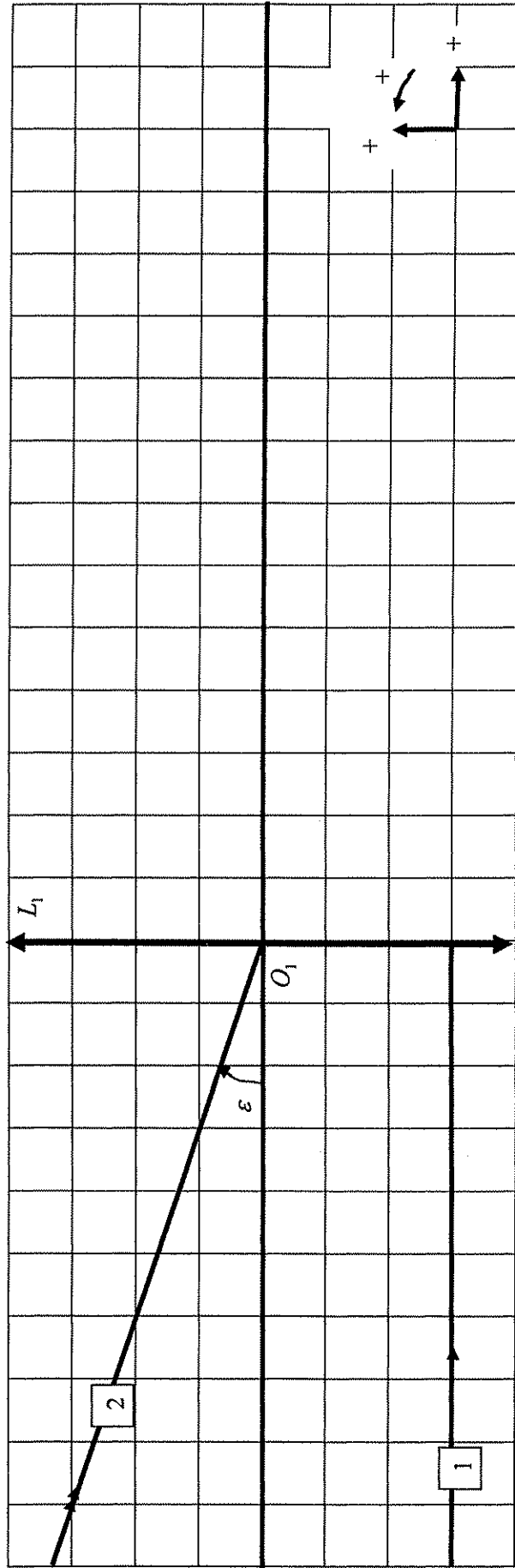
Annexe à rendre obligatoirement avec la copie

Tableau 1

λ	$n(\lambda)$	$i_m(\lambda)$	$r_m(\lambda)$	$D_m(\lambda)$	$\alpha(\lambda)$
λ_1	1,330				
λ_2	1,344				

Figure 3

Les distances focales de L_1 et L_2 seront ici arbitrairement représentées respectivement par 6 et 2 carreaux (représentation non proportionnelle).



PARTIE I - PHYSIQUE

Exercice 1 : Système masse ressort : oscillations libres et forcées ; analogie électromécanique.

I- Etude mécanique d'un système masse ressort

Les figures se trouvent en fin d'énoncé de cet exercice.

On dispose d'une masse $m = 50 \text{ g}$ et d'un ressort à spires non jointives. La masse du ressort est négligeable, sa constante de raideur est $k = 12,5 \text{ N.m}^{-1}$ et sa longueur à vide $l_0 = 30 \text{ cm}$. La masse est constituée par un cylindre en laiton de hauteur $h = 2 \text{ cm}$ et de rayon $R = 1 \text{ cm}$. L'intensité g de la pesanteur sera prise égale à $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$. Le référentiel d'étude est celui du laboratoire et il est supposé galiléen.

A. Oscillations libres sans amortissement.

Le ressort est accroché par son extrémité supérieure O à un support fixe. La masse est suspendue à l'autre extrémité du ressort (figure 1).

I.A1. Déterminer l_{eq} , longueur du ressort à l'équilibre. En déduire l'abscisse z_{eq} du centre de masse G de m . On fera les applications numériques.

I.A2. On étudie les oscillations autour de la position d'équilibre précédente. On note $x(t)$ l'écart entre la position de G à l'instant t et sa position d'équilibre.

- a) Déterminer l'équation différentielle qui régit $x(t)$.
- b) Quelle est la nature du mouvement attendu ? On calculera une grandeur caractéristique de ce mouvement.
- c) Un dispositif non représenté sur la figure 1, permet d'enregistrer les variations de l'allongement en fonction du temps. La figure 2 fournit les courbes obtenues pour diverses conditions initiales.
 - i. Préciser sans calcul, les conditions initiales (à $t = 0$) pour les trois cas envisagés.
 - ii. Ces courbes sont-elles en accord avec le mouvement attendu ?

B. Oscillations libres avec amortissement.

Afin d'étudier l'influence du frottement fluide, la masse est plongée dans un liquide de masse volumique $\mu = 1130 \text{ kg.m}^{-3}$ (figure 3). La masse est constamment totalement immergée.

I.B1. Effectuer un bilan des forces agissant sur la masse à l'équilibre. Déterminer la nouvelle valeur l'_{eq} de la longueur du ressort.

I.B2. La force de frottement est donnée par $\vec{F} = -\alpha \cdot \vec{v}$ où α est une constante et \vec{v} la vitesse de la masse suivant Oz . On montre alors que l'équation différentielle du mouvement est donnée par :

$$m \cdot \ddot{x} + \alpha \cdot \dot{x} + k \cdot x = 0$$

- a) On souhaite obtenir un régime pseudopériodique. Comment faut-il choisir α ?
- b) On suppose qu'on écarte la masse de a par rapport à l'équilibre et qu'on lâche sans vitesse initiale. La solution $x(t)$ est de la forme : $x(t) = A \cdot \exp(-\lambda t) \cdot [\cos(\omega t) + b \cdot \sin(\omega t)]$. Donner l'expression littérale de la pseudo-période T du mouvement, ainsi que de λ , en fonction de

$$\lambda, m, \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

I.B3. On enregistre le mouvement de la masse avec le même système qu'en A. La courbe obtenue est donnée figure 4. On définit le décrement logarithmique comme $\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{x(t)}{x(t+nT)} \right)$.

- Déterminer δ à partir de l'enregistrement. En déduire la valeur de la constante α .
- Etablir la relation théorique entre δ , α et T .
- En déduire la valeur de la constante α .

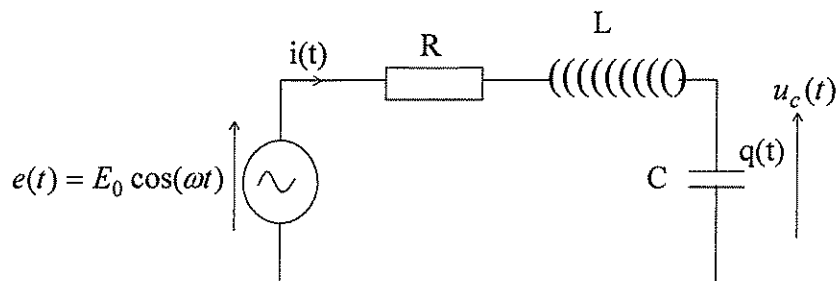
II- Oscillations forcées par analogie électromécanique

Pour étudier le régime sinusoïdal forcé du système masse ressort précédent, on peut forcer le mouvement de l'extrémité O à l'aide d'un système bielle manivelle. Le mouvement est alors régi par l'équation :

$$m.\ddot{x} + \alpha.\dot{x} + k.x = k.a.\cos(\omega t)$$

On a $m = 50\text{g}$, $k = 12,5 \text{ N.m}^{-1}$ et on choisit $a = 2\text{cm}$ $\alpha = 0,5 \text{ SI}$. Plutôt que l'étude mécanique, on utilise un analogue électrique formé par un circuit RLC série alimenté par un générateur de tension sinusoïdale $e(t) = E_0.\cos(\omega t)$.

II.1. On considère le schéma électrique ci-dessous :



- On note q la charge du condensateur. Déterminer l'équation différentielle suivie par q .
- Préciser l'analogie électromécanique à l'aide d'un tableau de correspondance. On donnera en particulier les équivalents électriques du déplacement $x(t)$, de la vitesse, de la force excitatrice, de la masse, du coefficient de frottement et de la constante de raideur du ressort.
- On fixe $R = 10\Omega$. Quelles valeurs faut-il imposer à L , C et E_0 pour que le système électrique ait les mêmes caractéristiques que le système mécanique, c'est-à-dire que $x(t)$ soit numériquement identique à tout instant à $q(t)$.

II.2. On s'intéresse à la solution en régime sinusoïdal forcé. On pose $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ pulsation propre, et

$$Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \text{ facteur de qualité. (On prend } j^2 = -1)$$

- Déterminer l'expression du courant $i(t)$ en notation complexe, circulant dans le circuit RLC.
- En déduire la tension $u_c(t)$ aux bornes du condensateur.
- A partir de l'étude aux hautes et basses fréquences de $i(t)$ et $u_c(t)$ donner une interprétation physique du mouvement de la masse m aux hautes et basses fréquences.
- On pose $i(t) = I(\omega).\exp(j\phi(\omega))$. Donner les expressions de $I(\omega)$ et $\phi(\omega)$.
- Montrer qu'il y a résonance d'intensité pour une pulsation que l'on déterminera. Donner l'allure des courbes $I(\omega)$ et $\phi(\omega)$.
- Définir et calculer la bande passante en pulsation du circuit.

Mécanique

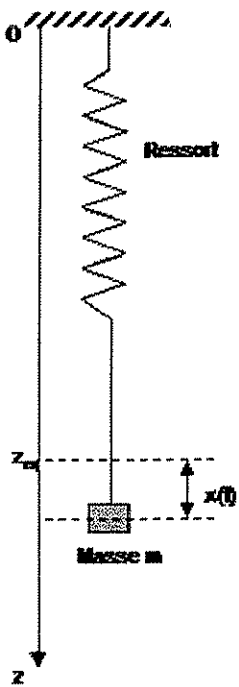
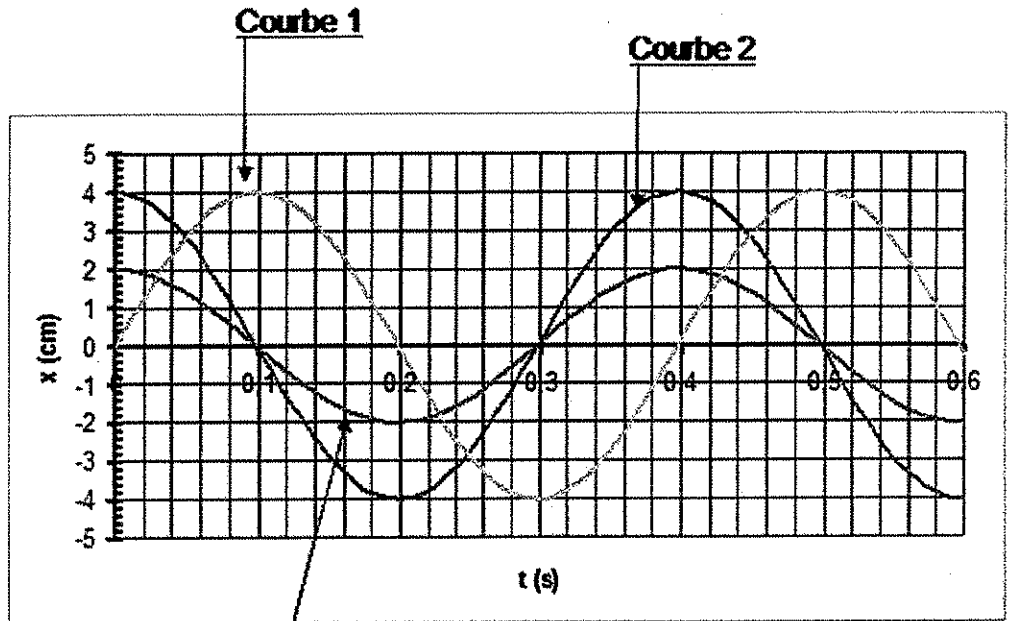


Figure 1



Courbe 3

Figure 2

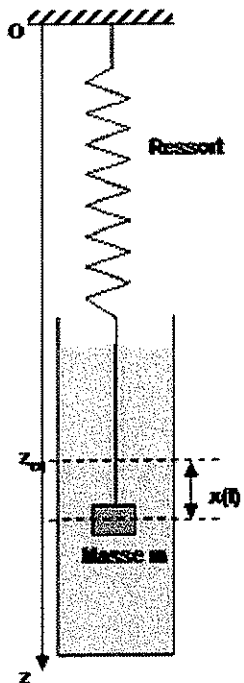


Figure 3

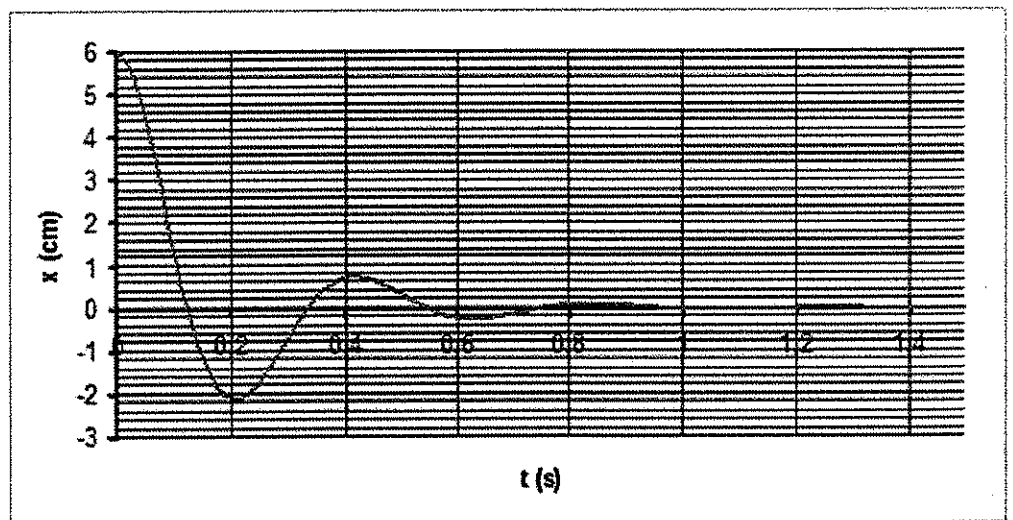


Figure 4

EXERCICE 2 : Observation de phénomènes optiques naturels

A- Observation d'une étoile double à l'aide d'un télescope

On considère un télescope, assimilable à l'association d'une lunette astronomique dont l'*objectif* est une lentille convergente L_1 de centre optique O_1 , de distance focale image $f_{1i} = 25,0 \text{ m}$ et de diamètre d'ouverture D , et d'un *oculaire* représenté par une lentille convergente L_2 de centre optique O_2 , de distance focale image $f_{2i} = 2,50 \text{ cm}$. On observe un objet à l'infini (une étoile). L_2 est disposée de telle façon que l'ensemble (objectif + oculaire) donne de l'objet à l'infini une image à l'infini.

A.1. Quel est l'intérêt d'un tel réglage pour l'œil de l'observateur ?

A.2. Déterminer $\overline{O_1O_2}$, et placer L_2 , O_2 , les foyers principaux (objet et image) de L_1 et L_2 **sur la figure 3 de l'annexe** (à rendre avec la copie). Représenter également en pointillés les traces des quatre plans focaux.

A.3. On observe avec ce télescope une étoile-double assimilable à deux sources ponctuelles A_1 et A_2 , d'écart angulaire ε tel que $|\varepsilon| = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ rad}$ (étoile-double Sirius de la constellation du « Grand Chien »).

- Sur la figure 3, le rayon 1 provient de A_1 , le rayon 2 provient de A_2 . Compléter le tracé de chaque rayon au-delà de L_1 et de L_2 .
- Où sont situés B_1 et B_2 , points images par L_1 de A_1 et A_2 ? Les représenter sur la figure 3.
- Déterminer la distance de B_1 à B_2 , qu'on notera B_1B_2 , en fonction de ε et f_{1i} .
On rappelle que si un angle α , exprimé en radians, est tel que $\alpha \ll 1$, alors $\tan(\alpha) \approx \alpha$.
Faire l'application numérique.
- Soit ε' l'angle entre l'axe optique et le rayon 2 émergeant après L_2 . Représenter cet angle sur la figure 3. En utilisant le triangle $B_1B_2O_2$, déterminer littéralement puis numériquement ε' et le grandissement angulaire Ga de ce télescope.
- L'œil ne peut pas distinguer des détails dont l'écart angulaire est inférieur à une valeur limite $\alpha_{\text{lim}} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$. Les deux composantes de Sirius sont-elles vues séparées à l'œil nu ? A l'œil placé derrière l'oculaire du télescope ?

A.4. L'ensemble (oculaire + œil) est maintenant remplacé par un capteur de lumière disposé dans le plan focal image de L_1 . Pour simplifier, on suppose que sa capacité à distinguer les détails est, contrairement à l'œil, illimitée.

- Lorsqu'on observe un ciel étoilé, on constate que les étoiles scintillent. A quoi est dû ce phénomène ?
Pour la suite, on considérera que la scintillation, dans les meilleures conditions, transforme un point image en une tache circulaire dont le diamètre minimum est $d_{\text{min}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \cdot f_{1i}$.
- Dans l'étude précédente, on n'a pas tenu compte du phénomène de diffraction, qui a pour effet de remplacer le point image B_1 par une *tache de diffraction* circulaire de centre B_1 et

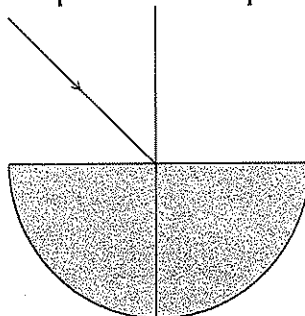
de diamètre $d_1 = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{D} \cdot f_{11}$ (de même pour B_2). On rappelle que D est le diamètre d'ouverture de L_1 . Pour $\lambda = 0,55 \mu m$, déterminer à quelle inégalité doit satisfaire D pour que la diffraction ne perturbe pas la formation des images davantage que ne le fait le phénomène de scintillation. Faire l'application numérique.

- c) En supposant satisfaite la condition de 4.b, déterminer la valeur numérique de ε_{\min} : écart angulaire minimum que le télescope peut séparer. On appliquera ici le critère de Rayleigh : **les deux images sont séparées si le centre B_2 de la deuxième tache est situé à l'extérieur de la 1^{ère} tache centrée sur B_1 .**
- d) Les grands télescopes employés aujourd'hui ont une ouverture de plusieurs mètres. Quelle est l'utilité de telles dimensions ?
- e) Quel est l'intérêt d'embarquer un télescope sur un satellite artificiel orbitant autour de la Terre ? On donnera deux raisons.

B- Arc-en-ciel

B.I- Propagation de la lumière blanche dans un milieu réfringent

On envoie un mince faisceau de lumière jaune au centre de la face plane d'un héli-cylindre de plexiglas sous l'incidence $i = 75^\circ$ (ce matériel est classiquement utilisé par les élèves de lycée).



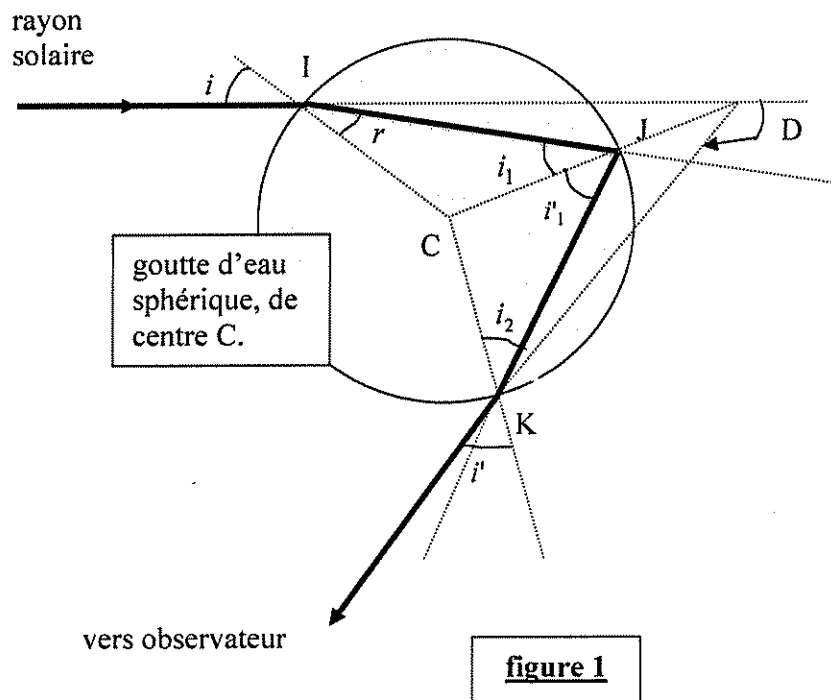
B.I.1. Enoncer les lois de Descartes pour la réfraction et la réflexion sur l'interface air-plexiglas d'indice n ; on reproduira sur la copie le schéma ci-dessus (où la valeur de i n'a pas été respectée), et on y reportera toutes les notations employées, ainsi que le tracé complet des rayons observables.

B.I.2. On fait arriver, sur l'héli-cylindre un mince faisceau de lumière blanche ($i = 75^\circ$). On constate un étalement spectral de la lumière réfractée. Comment nomme-t-on ce phénomène ? Comment l'explique-t-on ?

B.II- Arc-en ciel-primaire

L'arc-en-ciel résulte de réfractions et réflexion(s) de la lumière dans des gouttes d'eau en suspension dans l'air. Les gouttes sont supposées sphériques. On notera $n(\lambda)$ l'indice de l'eau associée à une lumière monochromatique de longueur d'onde λ dans le vide, et la valeur de l'indice de l'air sera prise égale à 1,000 (quelle que soit λ).

On étudie la marche d'un rayon monochromatique de longueur d'onde λ . Elle est décrite par la figure 1, où les angles utiles ne sont pas nécessairement représentés avec leur véritable valeur. I, J, K sont les trois points d'incidence appartenant à la sphère interface air-eau.



B.II.1. Quel est l'angle formé par les droites (CI), (CJ) et (CK) avec l'interface air-eau (d'une goutte) ? Le repérage angulaire proposé dans la figure 1 est-il pertinent pour l'application des lois de Descartes ?

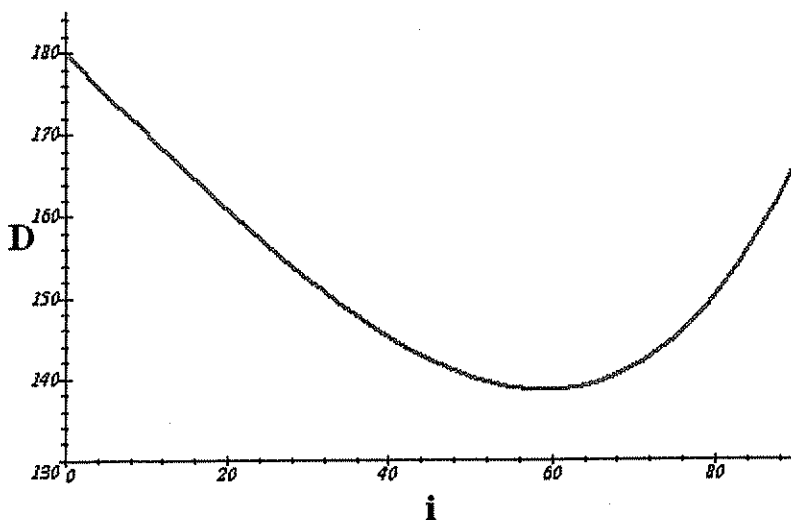
B.II.2. En s'aidant notamment de considérations géométriques simples, donner les relations liant i_1 et i_2 à r .

B.II.3. Quelle est la relation entre i et r ? Entre i' et i ?

B.II.4. Montrer que la déviation totale D du rayon vérifie : $D = 180 + 2i - 4r$ (avec D, i, r exprimés en degrés).

B.II.5. La variation de D en fonction de i est donnée graphiquement ci-dessous, pour une des longueurs d'onde λ du domaine visible (D et i en degrés) :

figure2



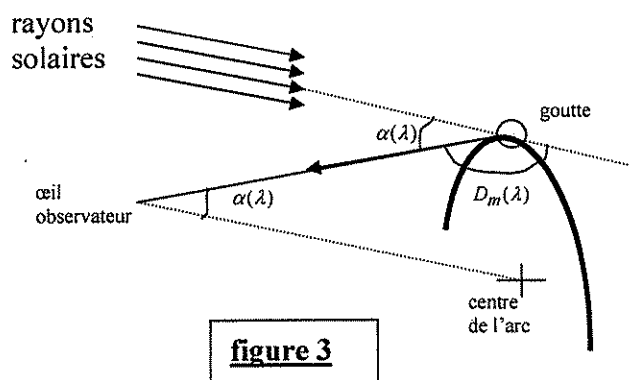
A l'aide de cette courbe, expliquer pourquoi on peut parler d'*accumulation de lumière* pour D voisin d'une valeur $D_m(\lambda)$ dont on estimera la valeur. Quelle est la valeur $i_m(\lambda)$ associée ?

On démontre que $i_m(\lambda)$ obéit à l'équation : $\sin^2[i_m(\lambda)] = \frac{1}{3}(4 - n^2(\lambda))$. Du fait de l'accumulation de lumière constatée au voisinage de $D_m(\lambda)$, on considérera désormais que seule l'incidence $i_m(\lambda)$ contribue à l'observation de l'arc-en-ciel (pour la couleur correspondant à λ).

B.II.6. On considère maintenant deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 (correspondant à deux couleurs dans l'arc en ciel) pour lesquelles l'indice de l'eau vaut respectivement 1,330 et 1,344. On admet la loi de Cauchy selon laquelle : $n(\lambda) = n_0 + \frac{C}{\lambda^2}$, où n_0 et C sont deux constantes positives.

En déduire laquelle de ces deux longueurs d'onde est la plus proche de la limite *rouge* du spectre de la lumière visible.

B.II.7. L'arc-en-ciel est une superposition d'une infinité d'arcs de cercle, dont chacun correspond à une longueur d'onde du spectre de la lumière visible. La figure 3 montre l'arc de cercle observé pour une longueur d'onde λ . On note $\alpha(\lambda)$ l'angle formé entre la droite joignant l'œil de l'observateur au centre de l'arc et le rayon émergent d'une goutte.



- Donner la relation entre $\alpha(\lambda)$ et $D_m(\lambda)$.
- Le tableau qui suit est reproduit en **annexe, tableau 1** : le compléter ; $r_m(\lambda)$ est la valeur de r correspondant à la valeur $i_m(\lambda)$ de i ; on utilisera les indications données en 5. On exprimera toutes les valeurs d'angles en degrés.

λ	$n(\lambda)$	$i_m(\lambda)$	$r_m(\lambda)$	$D_m(\lambda)$	$\alpha(\lambda)$
λ_1	1,330				
λ_2	1,344				

- c) On parle souvent d'« arc-en-ciel primaire à 42° ». Justifier cette appellation.
- d) Décrire l'aspect de l'arc-en-ciel primaire en précisant la position relative des arcs de cercle correspondant aux valeurs extrêmes des longueurs d'onde du spectre visible, dont on indiquera un ordre de grandeur ainsi que la couleur correspondante.

PARTIE II - CHIMIE

Autour de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique H_2SO_4 (le vitriol des alchimistes) est l'acide minéral le plus utilisé dans l'industrie. C'est le cas dans l'industrie des tensioactifs anioniques (sulfonation d'aromatiques et sulfatation d'alcools), dans l'industrie des pigments (synthèse du pigment blanc TiO_2), dans celle des textiles (synthèse du caprolactame qui est un intermédiaire de la synthèse du nylon 6) ... On le trouve aussi dans les batteries de voitures et c'est un des constituants des pluies acides.

L'acide sulfurique est fabriqué à partir du dioxyde de soufre $\text{SO}_2(\text{g})$. L'exercice 1 s'intéresse à ce gaz.

L'acide sulfurique est souvent utilisé sous forme de solutions aqueuses. L'exercice 2 étudie quelques propriétés acido-basiques de ces solutions.

Les solutions aqueuses d'acide sulfurique attaquent certains métaux. L'exercice 3 étudie la chimie de ces attaques.

L'exercice 4 illustre enfin une utilisation de l'acide sulfurique en synthèse organique.

Les quatre exercices sont indépendants.

Exercice 1

L'acide sulfurique concentré H_2SO_4 que l'on trouve chez les fournisseurs de laboratoires a été obtenu par solubilisation du trioxyde de soufre gazeux $\text{SO}_3(\text{g})$ dans l'acide sulfurique dilué.

1.1. A partir de quelles matières premières est synthétisé industriellement le dioxyde de soufre gazeux $\text{SO}_2(\text{g})$?

1.2. L'élément soufre possède quatre isotopes naturels dont l'isotope ${}^{33}_{16}\text{S}$.

1.2.1. Quels noms et symboles donne-t-on aux nombres 33 et 16 figurant dans le symbole ${}^{33}_{16}\text{S}$.

1.2.2. Déterminer le nombre de protons et de neutrons dans un noyau de l'isotope ${}^{33}_{16}\text{S}$.

1.2.3. Qu'appelle-t-on isotope ?

1.3. Les atomes de soufre possèdent 16 électrons. En déduire la configuration électronique fondamentale d'un atome de soufre en utilisant la règle empirique de Klechkowski.

1.4. Proposer une formule de Lewis en précisant tous les doublets non liants pour la molécule de dioxyde de soufre SO_2 . On précise que la molécule ne présente aucune liaison peroxyde O-O.

1.5. Décrire la géométrie de la molécule de dioxyde de soufre SO_2 en utilisant le modèle VSEPR (encore appelé modèle de Gillespie).

1.6. Le trioxyde de soufre $\text{SO}_3(\text{g})$ est obtenu par oxydation du dioxyde de soufre gazeux $\text{SO}_2(\text{g})$. L'équation bilan de cette réaction est $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})$. C'est une réaction exothermique et équilibrée. Elle est par ailleurs catalysée par l'oxyde de vanadium $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$. On introduit à 500°C et sous 1 bar, une mole de $\text{O}_2(\text{g})$ et une mole de $\text{SO}_2(\text{g})$. L'avancement ξ de la réaction à l'équilibre est :

$\xi_{\text{éq}} = 0,48 \text{ mol}$. Les gaz sont supposés parfaits.

1.6.1. Expliciter la constante d'équilibre K (500°C) de cet équilibre en fonction de l'avancement à l'équilibre $\xi_{\text{éq}}$ puis donner la valeur numérique de K (500°C).

1.6.2. Comment peut-on déplacer l'équilibre vers la formation du trioxyde de soufre $\text{SO}_3(\text{g})$. Citer trois méthodes différentes.

1.6.3. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

Exercice 2

Une solution d'acide sulfurique est dosée par pH-métrie. Dans un bécher de 250 mL, on introduit un volume V_a de 10 mL de la solution d'acide sulfurique à doser puis un volume de 90 mL d'eau distillée. Des électrodes reliées à un pH-mètre sont ajoutées.

On dose par une solution de soude de concentration molaire $c_b = 0,209 \text{ mol.L}^{-1}$ et on trace la courbe montrant l'évolution du pH suivant le volume de soude V_b ajouté. On observe un unique saut de pH pour $V_b = 9,8 \text{ mL}$.

Données à 25°C :

Constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$

2.1. Citer la verrerie utilisée pour introduire la solution d'acide sulfurique dans le bécher.

2.2. Citer la verrerie utilisée pour introduire l'eau distillée dans le bécher.

2.3. Donner le nom des électrodes nécessaires pour un dosage pH-métrique.

2.4. Comment a-t-on déterminé le volume $V_b = 9,8 \text{ mL}$ du saut de pH ?

2.5. L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide. Sa première acidité est forte et sa deuxième est faible ($\text{pK}_a = 2,0$).

2.5.1. Qu'appelle-t-on acide fort ?

2.5.2. A quel couple acide / base fait référence le pK_a ?

2.5.3. Ecrire les équations bilan des réactions susceptibles d'avoir lieu lors du dosage.

2.5.4. Calculer les constantes d'équilibre des réactions de la question précédente puis en déduire pourquoi on observe un unique saut de pH pour ce diacide.

2.6. Déterminer la concentration molaire c_a de la solution d'acide sulfurique.

2.7. En utilisant la méthode de la réaction prépondérante, calculer le pH de 100 mL de solution d'acide sulfurique de concentration molaire c_a (calculée à la question 6).

La solution d'acide sulfurique précédente a été obtenue à partir d'une solution d'acide sulfurique concentrée. Une partie de l'étiquette de la solution d'acide concentrée est reproduite ci-dessous :

H₂SO₄ à 98 % (fraction massique)
 masse molaire H₂SO₄ = 98 g.mol⁻¹
 densité de la solution = 1,84 à 20°C
 R 35 et S 26, S 30, S45

- 2.8. Quelle est la nature des informations de la dernière ligne de l'étiquette ?
- 2.9. Calculer la concentration molaire approximative c'_a de la solution concentrée.
- 2.10. Calculer le volume d'acide concentré V'_a nécessaire pour fabriquer 1 L de solution diluée d'acide sulfurique de concentration molaire $c_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2.11. Décrire le protocole opératoire pour obtenir la solution diluée de la question 10 en insistant sur la verrerie utilisée et les conditions de sécurité à suivre.

Exercice 3

Dans un tube à essais, on introduit quelques morceaux de métal puis on ajoute un volume de 2 mL d'acide sulfurique. Les conditions opératoires et les observations des expériences sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

tube	métal	Conditions opératoires	Observations
A	zinc	acide sulfurique 1 mol.L ⁻¹ pas de chauffage	Dégagement gazeux qui détonne en présence d'une flamme
B	cuvre	acide sulfurique 18 mol.L ⁻¹ chauffage	Dégagement gazeux qui décolore un papier imbibé de permanganate de potassium

Données à 25°C :

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

$$E^\circ (\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}) = - 0,76 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} / \text{SO}_2(\text{g})) = 0,17 \text{ V}$$

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

Constante de solubilité de Zn(OH)_{2(s)} $pK_s = 14,3$

Constante de formation globale de $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})}$ $\log \beta_4 = 14,6$

Constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$

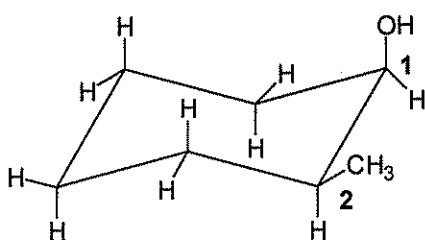
- 3.1. Quelle est la nature chimique du gaz dans le tube A ? Ecrire l'équation bilan de sa formation.
- 3.2. Le gaz qui décolore le permanganate de potassium est le dioxyde de soufre SO_2 (g).
- 3.2.1. Pourquoi n'observe-t-on pas le même gaz que le tube A ? Justifier la réponse.
- 3.2.2. Ecrire l'équation bilan expliquant la décoloration du permanganate de potassium.
- 3.2.3. Quels peuvent être les réactifs responsables de la formation du gaz SO_2 (g) (aucune équation bilan demandée).
- 3.2.4. Pourquoi ne peut-on pas prévoir la formation du gaz SO_2 (g) avec les données disponibles ?

On ajoute goutte à goutte une solution de soude concentrée (pour supposer aucune variation de volume) à une solution d'ion zinc (II) $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ de concentration molaire $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On observe l'apparition d'un précipité blanc puis la dissolution du précipité.

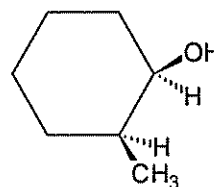
- 3.3. Ecrire les équations bilan de la réaction de formation et de dissolution du précipité.
- 3.4. Montrer que la constante d'équilibre de la réaction de dissolution peut s'exprimer en fonction de K_s et β_4 . Calculer sa valeur numérique.
- 3.5. Calculer le pH de début de précipitation puis celui de fin de dissolution du précipité.
- 3.6. On filtre le tube à essais A et on ajoute goutte à goutte une solution de soude concentrée au filtrat. Décrire les phénomènes observés.

Exercice 4

Le composé A (voir ci-dessous) chauffé en présence d'acide sulfurique donne deux composés B_1 (84 %) et B_2 (16 %).



Composé A (représentation en perspective)



Composé A (représentation topologique du cycle)

Données :

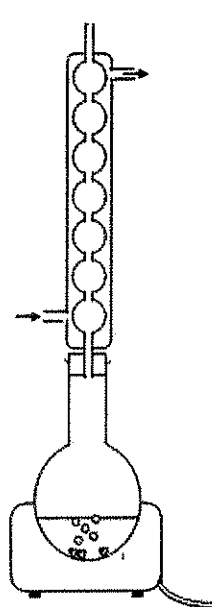
Numéros atomiques de H (1), C (12) et O (16)

Le protocole opératoire est le suivant : dans un ballon, on introduit le composé A et l'acide sulfurique. On ajoute quelques pierres poncez puis on adapte au ballon un montage de distillation fractionnée. On

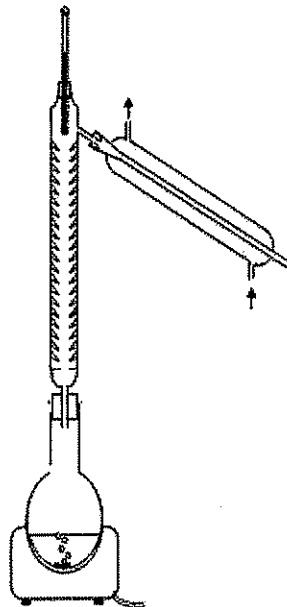
recupère le distillat puis on le lave avec une solution de soude à 10 % puis avec de l'eau distillée. On sèche finalement la phase organique qui contient B₁ et B₂.

4.1. Citer la verrerie nécessaire pour le lavage.

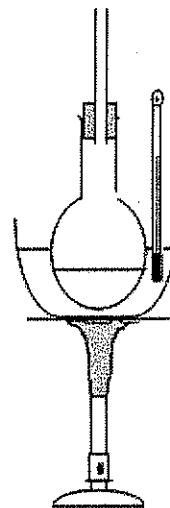
4.2. Choisir le montage pour une distillation fractionnée parmi les propositions ci-dessous.



montage A



montage B



montage C

4.3. Citer un desséchant utilisable.

4.4. Quel est le rôle de la pierre ponce ?

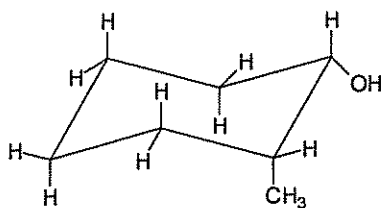
4.5. Déterminer les configurations absolues selon Cahn, Ingold et Prelog des carbones asymétriques 1 et 2 du composé A.

4.6. Nommer le composé A.

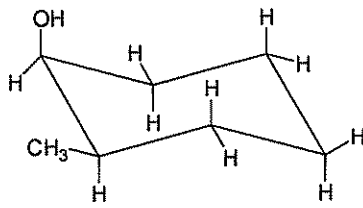
4.7. Le composé A possède d'autres conformations chaise que celle représentée en perspective.

4.7.1. Qu'est-ce qu'une conformation ?

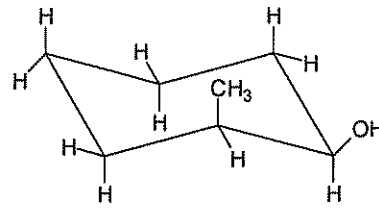
4.7.2. Identifier une conformation chaise du composé A parmi les trois possibilités ci-dessous.



C



D



E

- 4.8. Donner tous les énantiomères et diastéréoisomères du composé A en représentation topologique.
- 4.9. B₁ et B₂ donne un test positif avec l'eau de brome. Que prouve ce test ?
- 4.10.1 Rappeler la règle de Zaitsev.
- 4.10.2. Donner les formules semi-développées de B₁ et B₂. Sont-ils des mélanges de stéréoisomères ?
- 4.11. La réaction est une élimination de type E₁. Proposer un mécanisme pour cette élimination expliquant la formation de B₁.
- 4.12. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- 4.13. En remplaçant l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, on observe la formation d'autres produits (autres que B₁ et B₂). Expliquer pourquoi.
- 4.14. Citer une méthode physicochimique capable de séparer B₁ et B₂ (ce sont des liquides à température et pression ambiante de température d'ébullition très proche).