

SCIENCES PHYSIQUES

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice et de toute table numérique est interdit 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.

CHIMIE

Les trois parties de ce problème sont indépendantes.

Le peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) H_2O_2 est un oxydant industriel courant : il est notamment utilisé comme agent de blanchiment du papier, dans le traitement des eaux usées, pour la synthèse de l'acide peracétique ; c'est aussi un produit domestique employé comme désinfectant ou pour l'entretien de lentilles de contact.

Ce problème est consacré à divers aspects de la réactivité du peroxyde d'hydrogène (décomposition, dosage, utilisation en chimie organique). Les trois parties qui le composent sont indépendantes.

Données thermodynamiques utiles pour tout le problème, à 298 K :

On prendra $\ln 10 \cdot RT/F = 0,06 \text{ V}$.

Masse molaire du peroxyde d'hydrogène : $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g.mol}^{-1}$.

Masse volumique de l'eau : $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ g.L}^{-1}$.

Potentiels standard d'oxydoréduction

$$E^\circ (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V} \qquad E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V} \qquad E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,63 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} \qquad E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$$

Enthalpies libres standard de formation

$$\Delta_f G^\circ (\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})) = -134 \text{ kJ.mol}^{-1} \qquad \Delta_f G^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{liq})) = -237 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ (\text{O}_2 (\text{g})) = 0$$

1. DECOMPOSITION DE L'EAU OXYGENEE

Le peroxyde d'hydrogène se décompose lentement en solution aqueuse selon la réaction d'équation-bilan (1) :



1.1. Aspect thermodynamique

1.1.1. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K, notée $\Delta_r G_1^\circ$.

1.1.2. Comment en déduire la constante d'équilibre K_1° correspondante ?

Le calcul donne $K_1^\circ \approx 10^{36}$.

1.2. Aspect cinétique

En absence de catalyseur, la réaction (1) est très lente. En présence d'ions Fe^{3+} , elle est d'ordre 2 par rapport au peroxyde d'hydrogène, on note k sa constante de vitesse dans ces conditions.

On considère $V_{\text{sol}} = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration initiale $C_i = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$. À l'instant $t = 0$, on introduit une petite quantité d'ions Fe^{3+} et la réaction (1) démarre aussitôt. On mesure le volume $V(\text{O}_2)$ de dioxygène gazeux dégagé par la solution au cours du temps, sous pression $p = 1,013 \text{ bar}$ et à température $T = 298 \text{ K}$ fixées. Le dioxygène est considéré comme un gaz parfait, et on néglige sa solubilité dans l'eau.

On note $C_i - x$ la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution étudiée à l'instant t .

1.2.1. Exprimer la vitesse de la réaction (1), notée r , à l'instant t , en fonction de k , C_i et x , dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2 par rapport au peroxyde d'hydrogène.

1.2.2. En déduire une relation entre C_i , x , k et t .

1.2.3. Exprimer le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, au bout duquel la moitié du peroxyde d'hydrogène initial a été consommée, en fonction de k et C_i .

1.2.4. Exprimer le temps de trois-quarts de réaction, noté $t_{3/4}$, au bout duquel les trois-quarts du peroxyde d'hydrogène initial ont été consommés, en fonction de k et C_i .

1.2.5. En déduire la valeur du rapport $t_{3/4} / t_{1/2}$ dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2.

1.2.6. On obtient expérimentalement les résultats suivants :

| | | | | | | |
|----------------------------|---|------|------|------|------|----------|
| t / min | 0 | 10 | 25 | 75 | 120 | ∞ |
| $V(\text{O}_2) / \text{L}$ | 0 | 0,70 | 1,22 | 1,83 | 2,02 | 2,44 |

En utilisant le résultat de la question **1.2.5.**, montrer simplement que l'hypothèse d'ordre 2 est cohérente avec les résultats expérimentaux.

1.2.7. Calculer k , en précisant son unité.

2. DOSAGES DE L'EAU OXYGENEE

On cherche à doser le peroxyde d'hydrogène contenu à concentration C_0 inconnue dans une solution aqueuse commerciale d'entretien de lentilles de contact. On prélève $V_i = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution commerciale, que l'on dilue dans de l'eau pour atteindre un volume total $V_{\text{tot}} = 100,0 \text{ mL}$ et la solution ainsi obtenue, de concentration C'_0 , est notée S .

Deux méthodes de dosage de S sont utilisées : dosage de H_2O_2 en tant que réducteur, dosage de H_2O_2 en tant qu'oxydant.

2.1. Peroxyde d'hydrogène en tant que réducteur

On verse dans un erlenmeyer $V_0 = 10,0$ mL de solution S , environ 10 mL d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} . Ce mélange est alors dosé par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, le volume équivalent obtenu (apparition d'une couleur rose persistante) est $V_{\text{eq1}} = 16,0$ mL.

2.1.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ion permanganate.

2.1.2. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Le volume d'acide introduit doit-il être précisément connu ? Justifier la réponse.

2.1.3. Calculer la concentration C'_0 de la solution S et en déduire C_0 .

2.2. Peroxyde d'hydrogène en tant qu'oxydant

On verse dans un erlenmeyer $V_0 = 10,0$ mL de solution S , environ 50 mL d'iodure de potassium à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et environ 10 mL d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} . Ce mélange est agité pendant environ dix minutes, pendant lesquelles il devient brun foncé puis il est dosé par du thiosulfate de sodium ($2 \text{ Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, le volume équivalent obtenu est $V_{\text{eq2}} = 16,0$ mL.

2.2.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ion iodure. Calculer sa constante d'équilibre, notée K° , à 298 K. Que peut-on en déduire ?

2.2.2. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage par l'ion thiosulfate.

2.2.3. Calculer la concentration C'_0 de la solution S et en déduire C_0 . Comparer au résultat obtenu en **2.1.3.**

2.3. On lit sur la bouteille que la solution commerciale contient 3 % en masse de peroxyde d'hydrogène. Les dosages précédents permettent-ils de retrouver l'ordre de grandeur de cette composition ?

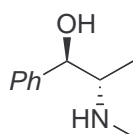
3. UTILISATION DE L'EAU OXYGÉNÉE EN CHIMIE ORGANIQUE

L'eau oxygénée est couramment employée comme réactif oxydant en chimie organique. On l'utilise ici dans certaines étapes de la synthèse de l'éphédrine et l'amphétamine.

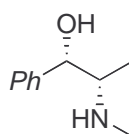
Les différentes parties de cet exercice sont indépendantes. La notation Ph désigne le groupe phényle.

3.1. Stéréochimie

On donne les formules semi-développées de l'éphédrine et de la pseudoéphédrine :



Éphédrine



Pseudoéphédrine

3.1.1. Indiquer la configuration (*R* ou *S*) des atomes de carbone asymétriques de la pseudoéphédrine. Justifier brièvement.

3.1.2. Quelle est la relation stéréochimique entre l'éphédrine et la pseudoéphédrine ?

3.2. Synthèse de l'acide métachloroperbenzoïque MCPBA

3.2.1. Du bromobenzène réagit avec du magnésium dans l'éther anhydre pour donner un composé que l'on notera **A**. La solution de **A** dans l'éther est versée sur un excès de dioxyde de carbone solide et le mélange réactionnel est acidifié jusqu'à pH = 1. Après purification, on isole le produit **B**. Donner les formules semi-développées de **A** et **B**.

3.2.2. **B** est traité par du dichlore en présence de chlorure d'aluminium dans un solvant adapté pour donner **C** (C₇H₅ClO₂). Donner la formule semi-développée de **C** et justifier brièvement la régiosélectivité de la réaction.

Traité par l'eau oxygénée, **C** conduit à l'acide métachloroperbenzoïque qu'on ne demande pas d'identifier.

3.3. Synthèse du 1-phénylprop-1-ène

3.3.1. Rappeler le mécanisme de la réaction entre le benzaldéhyde et l'éthanal en milieu basique à chaud, qui conduit au 3-phénylprop-2-éнал, noté **D**.

3.3.2. Proposer une méthode pour passer de **D** au 3-phénylpropan-1-ol, noté **E**.

3.3.3. Traité par une quantité catalytique d'acide sulfurique, **E** conduit au 1-phénylprop-1-ène noté **F**. Expliquer cette transformation en proposant un mécanisme qui justifie la position de la double liaison C=C.

3.4. Synthèse de l'amphétamine

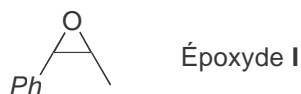
3.4.1. Donner la formule semi-développée du produit que l'on notera **G**, obtenu par hydratation de **F** en milieu acide.

La réaction d'hydroboration (traitement par BH₃ puis oxydation par H₂O₂ en milieu basique) permet de passer de **F** au 1-phénylpropan-2-ol, noté **H**.

3.4.2. Proposer une méthode (éventuellement en plusieurs étapes) permettant de passer de **H** à l'amphétamine (1-phénylpropan-2-amine).

3.5. Synthèse de l'éphédrine et de la pseudoéphédrine

Traité par l'acide métachloroperbenzoïque, **F** conduit à l'époxyde **I** suivant :



Le cycle à trois atomes de **I** peut s'ouvrir sous l'action nucléophile de la méthanimine ($\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$) : les différents stéréoisomères de l'éphédrine et de la pseudoéphédrine se forment lors de cette réaction.

Proposer un schéma réactionnel pour expliquer cette réaction, sans chercher à justifier sa stéréosélectivité.

PHYSIQUE

Les deux parties de ce problème sont indépendantes.

1. CHAUFFAGE D'UNE MAISON PAR UNE POMPE A CHALEUR

On étudie dans cette partie l'utilisation d'une pompe à chaleur pour maintenir constante la température à l'intérieur d'une maison.

1.1. On désire, dans un premier temps, évaluer les pertes thermiques à travers les ouvertures et les parois de la maison : on étudie l'évolution de la température $T(t)$ en fonction du temps, à l'intérieur de la maison, lorsqu'il n'y a pas de chauffage, et que la température extérieure est égale à $T_0 < T(t)$.

À l'instant t , la température à l'intérieur de la maison est T . À l'instant $t + dt$, elle vaut $T + dT$. La température extérieure est supposée constante égale à $T_0 = 280$ K. Le transfert thermique reçu par la maison pendant l'intervalle de temps dt s'écrit : $\delta Q = -\alpha C.(T - T_0).dt$, où C est la capacité thermique de la maison et α une constante positive.

1.1.1. En appliquant le premier principe de la thermodynamique à la maison, établir l'équation différentielle vérifiée par T .

1.1.2. À l'instant initial $t_i = 0$, la température de la maison est $T_i = 295$ K. Exprimer la température $T(t)$ de la maison à l'instant t en fonction de T_i , T_0 , α et t .

1.2. Lorsque la pompe à chaleur fonctionne, elle maintient une température constante égale à $T_C = 295$ K à l'intérieur de la maison. Exprimer la puissance thermique P_C que doit fournir la pompe à chaleur à la maison en fonction de α , C , T_C et T_0 . Calculer numériquement P_C . On donne $C = 10^7$ J.K⁻¹ et $\alpha = 10^{-4}$ s⁻¹.

Dans la suite, afin de compenser des pertes thermiques supplémentaires, on supposera que la puissance thermique à fournir par la pompe à chaleur vaut $P_C = 20 \text{ kW}$.

La pompe à chaleur fonctionne entre deux sources :

- la source chaude, constituée de l'intérieur de la maison à la température $T_C = 295 \text{ K}$
- la source froide, constituée de l'extérieur à la température $T_F = 280 \text{ K}$

Le fluide qui circule à l'intérieur de la pompe à chaleur reçoit, au cours d'un cycle :

- les transferts thermiques Q_C et Q_F respectivement des sources chaude et froide
- le travail mécanique W de la part d'un système mécanique (compresseur)

1.3. On suppose, dans un premier temps, que la pompe à chaleur fonctionne de manière réversible.

1.3.1. Donner un exemple de cycle ditherme qui fonctionne de manière réversible entre les deux sources précitées. On décrira les différentes transformations de ce cycle et on tracera son allure dans le diagramme de WATT $P(V)$. On précisera le sens de parcours du cycle.

1.3.2. Écrire les relations, déduites des premier et deuxième principes de la thermodynamique au cours du cycle, liant tout ou partie des variables suivantes : W , Q_C , Q_F , T_C , T_F .

1.3.3. L'efficacité thermodynamique e_C , de la pompe à chaleur est définie par : $e_C = -\frac{Q_c}{W}$. En donner une signification physique. Exprimer e_C en fonction de T_F et de T_C . Quelle particularité présente cette valeur de l'efficacité ?

Application numérique : évaluer e_C (on se contentera de deux chiffres significatifs).

1.3.4. La puissance thermique que doit fournir la pompe à chaleur à la maison est P_C . Exprimer la puissance mécanique P_M que doit fournir le compresseur en fonction de P_C et e_C , calculer sa valeur numérique.

1.3.5. Exprimer les entropies échangées S_{eC} et S_{eF} par le fluide respectivement avec la source chaude et la source froide, en fonction de Q_C , Q_F , T_C et (ou) T_F . Exprimer le rapport $k = \left| \frac{S_{eF}}{S_{eC}} \right|$ en fonction de Q_C , Q_F , T_C et T_F . Quelle est la valeur particulière que prend k pour un fonctionnement réversible de la pompe à chaleur ?

1.4. On suppose maintenant que la pompe à chaleur ne fonctionne plus de manière réversible. On considère alors que le rapport $k = \left| \frac{S_{eF}}{S_{eC}} \right|$ ne prend plus la valeur particulière obtenue à la question **1.3.5.**

1.4.1. Exprimer l'efficacité e de la pompe à chaleur en fonction de k , T_F et T_C . Pour $k = 0,79$, on obtient ainsi $e = 4,0$.

1.4.2. Montrer que $0 \leq k \leq 1$. Indiquer à quels cas correspondent les valeurs extrêmes de k .

1.4.3. Exprimer l'entropie créée S_{cr} au cours d'un cycle en fonction de Q_C , T_C et k . Vérifier le signe de S_{cr} .

1.4.4. Calculer la puissance mécanique P'_M que doit fournir le compresseur pour la pompe à chaleur étudiée, avec $P_C = 20$ kW et $k = 0,79$ (donc $e = 4,0$). Comparer P'_M à P_M et conclure.

2. DIFFUSION DE NEUTRONS DANS UN MILIEU

On étudie dans cette partie la diffusion de neutrons dans un matériau homogène, selon la loi de FICK :

$$\vec{j} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}n} \quad \text{où} \quad \vec{j} \text{ est le vecteur densité de flux de neutrons}$$

n est le nombre de neutrons par unité de volume (ou densité de neutrons)

D est une constante positive

La diffusion se fait parallèlement à l'axe (Ox) . Les grandeurs n et \vec{j} ne dépendent alors que de x et du temps t . On écrira $\vec{j} = j(x,t) \cdot \vec{u}_x$. La loi de FICK s'écrit donc ici :

$$\vec{j} = -D \frac{\partial n}{\partial x} \vec{u}_x$$

2.1. Indiquer les unités de n , j et D dans le système international. Justifier la présence du signe moins dans la loi de FICK.

On suppose dans un premier temps que le matériau est une tige de section constante S , de longueur L , dans laquelle il ne se produit aucune absorption ou création de neutrons.

2.2. En faisant un bilan de particules dans un volume de section S compris entre x et $x + dx$, établir l'équation différentielle vérifiée par n .

2.3. En régime permanent, en notant n_0 et n_L les valeurs de n en $x = 0$ et $x = L$, exprimer n et j en fonction de x .

On considère maintenant que le matériau qui constitue la tige peut absorber des neutrons, et en produire par des réactions de fission.

Le nombre $\delta^2 N_a$ de neutrons absorbés dans un volume élémentaire dV pendant un intervalle de temps dt est donné par : $\delta^2 N_a = \frac{n}{\tau} \cdot dV \cdot dt$ où τ est une constante positive.

Le nombre $\delta^2 N_p$ de neutrons produits dans le même volume élémentaire dV pendant un intervalle de temps dt est donné par : $\delta^2 N_p = k \cdot \delta^2 N_a = k \cdot \frac{n}{\tau} \cdot dV \cdot dt$ où k est une constante positive.

2.4. En faisant un bilan de particules dans un volume de section S compris entre x et $x + dx$, montrer que n vérifie l'équation différentielle suivante : $\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + (k - 1) \cdot \frac{n}{\tau}$

2.5. Quelle équation différentielle vérifie la densité de neutrons n en régime permanent ?

On supposera dans toute la suite que le régime est permanent.

2.6. On suppose dans un premier temps qu'il ne se produit pas de réactions de fission dans le matériau (on a donc $k = 0$). De plus on suppose que la tige a une longueur suffisamment importante pour la considérer comme infinie. Un flux de neutrons est imposé en $x = 0$, de densité $\vec{j}(0) = \vec{j}_0 = j_0 \cdot \vec{u}_x$ avec $j_0 > 0$. À l'extrémité de la tige ($x \rightarrow +\infty$), on supposera que la densité de neutrons est nulle.

2.6.1. Établir l'expression de la densité de neutrons dans la tige en fonction de j_0 , τ , D et x .

2.6.2. Exprimer la distance δ à partir de laquelle la densité de neutrons est égale à 1 % de sa valeur en $x = 0$ en fonction de D et τ .

2.6.3. Évaluer cette distance δ pour de l'eau ($\sqrt{D\tau} = 3.10^{-2}$ SI) et du carbone ($\sqrt{D\tau} = 0,8$ SI), connaissant $\ln 100 = 4,6$. Quel est le matériau le plus efficace pour absorber les neutrons ?

2.7. On suppose maintenant que le matériau produit des neutrons par fission et que la quantité de neutrons produits est supérieure à celle des neutrons absorbés (on a donc $k > 1$). La tige a une longueur finie L . La densité de neutrons est supposée nulle aux deux extrémités de la tige, et uniquement en ces deux positions. On note n_0 la valeur maximale de la densité de neutrons à l'intérieur de la tige.

Exprimer n en fonction de n_0 , k , D , τ , et x et montrer que cette solution n'est envisageable que si la longueur de la tige prend une valeur L_C qu'on exprimera en fonction de k , D et τ .

FIN DE L'ÉPREUVE