

SCIENCES PHYSIQUES

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé 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.

En annexe, une feuille de papier millimétrée, à rendre avec la copie (cf. PHYSIQUE question III.1.a).

CHIMIE.

Les parties chimie générale et chimie organique sont indépendantes.

PREMIÈRE PARTIE : CHIMIE GÉNÉRALE.

Cette partie est constituée de deux exercices indépendants.

THERMODYNAMIQUE DE L'ÉLABORATION DU ZINC.

On envisage l'élaboration du zinc à partir de l'oxyde de zinc et du carbone graphite. À la température T envisagée, le zinc et le monoxyde de carbone sont gazeux, alors que le carbone et l'oxyde de zinc sont solides.

L'équilibre considéré est : $\text{C}_{(\text{s})} + \text{ZnO}_{(\text{s})} = \text{CO}_{(\text{g})} + \text{Zn}_{(\text{g})}$. (1)

I.1. Exprimer littéralement puis calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de cette réaction (1) à la température T considérée. On supposera ces grandeurs indépendantes de la température dans le domaine d'étude (approximation d'Ellingham). Les données sont fournies en fin de cette partie.

I.2. Exprimer littéralement puis calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 1300 K. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K_l° de la réaction à cette température.

Pour la suite du problème, on prendra $K_l^\circ = 11,8$.

I.3. On s'intéresse à la variance de ce système.

I.3.a) Définir la variance d'un système.

I.3.b) Calculer la variance d'un système dans le cas général, c'est à dire dans le cas où les quatre constituants sont présents au départ dans des proportions quelconques. Conclure.

I.3.c) Recalculer la variance dans le cas où l'on ne part que de carbone graphite et d'oxyde de zinc. Justifier brièvement le calcul.

I.4. Industriellement, il est intéressant d'optimiser la fabrication du zinc. Nous allons donc étudier l'influence de la température et de la pression sur l'équilibre.

I.4.a) À pression constante, quelle est l'influence d'une élévation de température sur l'équilibre ? Justifier brièvement.

I.4.b) À température constante, quelle est l'influence d'une élévation de pression sur l'équilibre ? Justifier brièvement.

I.4.c) Dans quelles conditions de température et de pression a-t-on intérêt à travailler pour favoriser la formation du zinc ?

I.5. On place dans une enceinte de volume invariable $V = 10 \text{ L}$, à $T = 1300 \text{ K}$, n_o mol de carbone graphite et n_o mol d'oxyde de zinc.

I.5.a) On prend $n_o = 0,5 \text{ mol}$, quelle est alors la pression du mélange obtenu ? A-t-on atteint l'équilibre ? Justifier.

I.5.b) On suppose maintenant que n_o varie de 0 à 1,0 mol, déterminer la pression du mélange en fonction de n_o . On précisera dans quel(s) domaine(s) l'équilibre est atteint.

COMPORTEMENT DU ZINC EN MILIEU ACIDE.

Les pluies sont naturellement acides en raison du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère mais aussi à cause de la combustion des matières fossiles (gaz, pétrole, charbon) qui produit du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote. Ces acides sont transportés par les pluies qui, s'écoulant des toits, sont recueillies par des gouttières en zinc.

I.6. Déterminer le pH d'une solution aqueuse d'acide carbonique H_2CO_3 de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Expliquer pourquoi l'augmentation de la concentration de dioxyde de carbone dans l'air rend les pluies encore plus acides.

Pour étudier les risques d'altération des gouttières par les eaux de pluies, nous allons nous servir du diagramme potentiel-pH du zinc page suivante.

Les domaines des espèces étudiées sont :

A : Zn^{2+} B : $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ C : $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ D : $\text{Zn}_{(s)}$

Les équations des segments sont:

- (1) $E_1 = -0,82 \text{ V}$
- (2) $E_2 = -0,43 - 0,06 \text{ pH}$
- (3) $E_3 = 0,40 - 0,12 \text{ pH}$
- (4) $E_4 = -0,06 \text{ pH}$

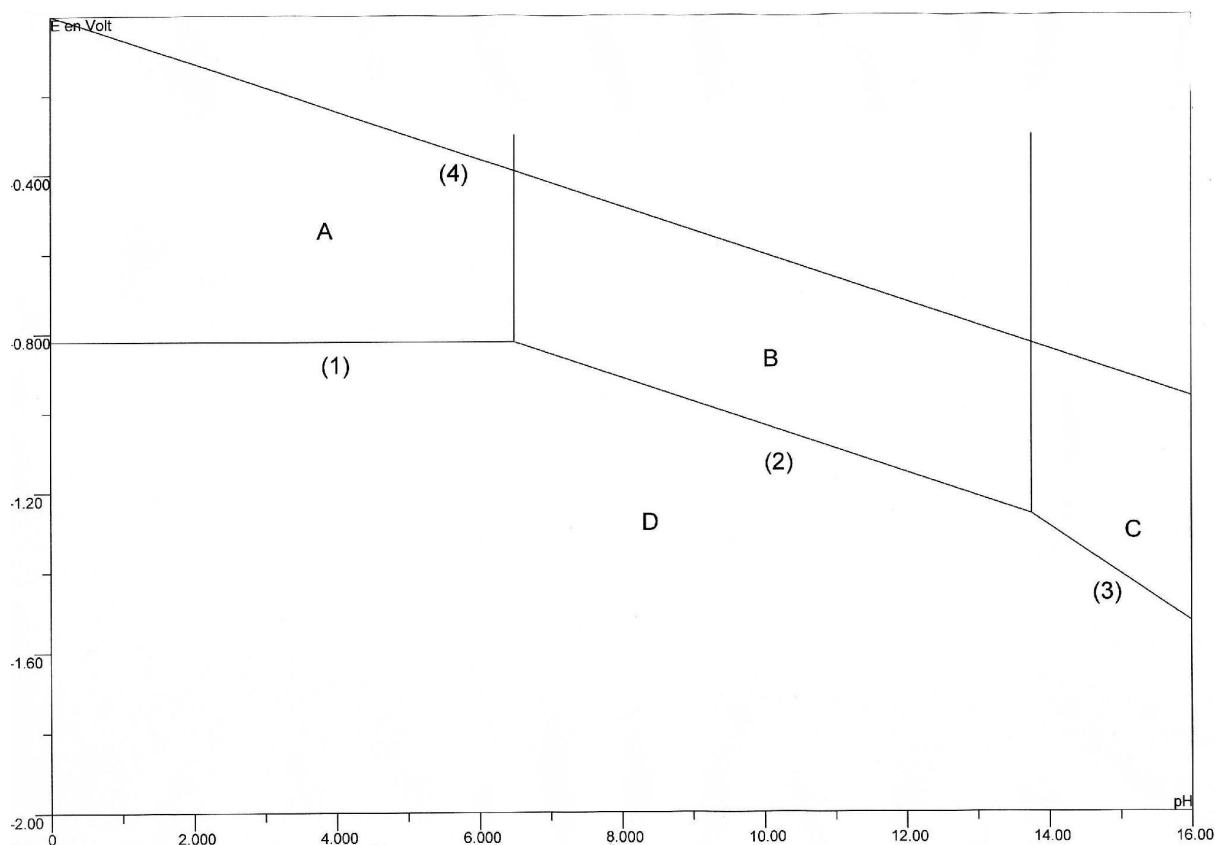


Diagramme potentiel-pH du zinc

I.7. Détermination de grandeurs thermodynamiques à partir du diagramme E-pH du zinc.

Les conditions d'élaboration du diagramme sont les suivantes : les concentrations des espèces en solution sont égales à $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ aux frontières ; une seule espèce est considérée dans chaque domaine. On se sert de ce diagramme pour déterminer des grandeurs thermodynamiques. On expliquera à chaque fois la démarche utilisée.

I.7.a) Déterminer le potentiel standard E_1^0 du couple Zn^{2+}/Zn .

I.7.b) Déterminer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$.

I.7.c) Déterminer la constante de formation β_4 du complexe $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ à partir de Zn^{2+} .

I.8. Altération des gouttières.

I.8.a) À quel couple d'oxydo-réduction est associé le segment (4) ?

I.8.b) Dédire de ce diagramme qu'en milieu aqueux acide le zinc est oxydé en $\text{Zn}(\text{II})$. Donner l'équation de la réaction. Déterminer et calculer la constante K° de cette réaction à $\text{pH} = 0$.

I.8.c) Sachant que les pluies acides ont un pH voisin de 5, les gouttières sont-elles susceptibles de se dégrader ? En fait, en milieu humide, le zinc se recouvre d'une mince couche de carbonate de zinc qui lui donne un aspect patiné et l'empêche d'être attaqué.

Données :

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

	Zn _(s)	ZnO _(s)	C _(s) (graphite)	CO _(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)		-348,3		-110,5
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	41,6	43,6	5,7	197,6

Enthalpie standard de fusion du zinc : $\Delta_{fus} H^\circ(\text{Zn}_{(s)}) = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Enthalpie standard de vaporisation du zinc : $\Delta_{vap} H^\circ(\text{Zn}_{(l)}) = 114,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Entropie standard de fusion du zinc : $\Delta_{fus} S^\circ(\text{Zn}_{(s)}) = 9,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Entropie standard de vaporisation du zinc : $\Delta_{vap} S^\circ(\text{Zn}_{(l)}) = 97,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Cologarithme des constantes d'acidité dans l'eau à 25°C : H₂CO₃ : $pK_a = 6,3 ; 10,4$.

$(RT.\ln 10)/F = 0,06 \text{ V}$.

Potentieux standard : $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ (\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

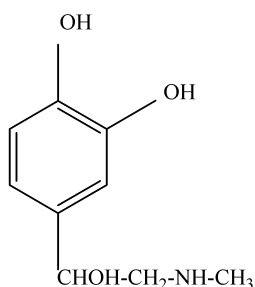
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Pression standard : $P^\circ = 1,0 \text{ bar} = 1,0.10^5 \text{ Pa}$.

DEUXIÈME PARTIE : CHIMIE ORGANIQUE .

Table de nombres d'onde de quelques groupes fonctionnels

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
C=C	alcène	1625 – 1685	Moyenne
C≡C	alcyne	2100 – 2250	Faible
C-O	alcool, éther, acide	1050 – 1450	forte
C=O	carbonyle	1700 – 1750	forte
C=O	anhydride	1700 – 1840	forte, 2 bandes
C=O	chlorure d'acyle	1770 – 1820	forte
C=O	ester	1700 – 1740	forte
C=O	acide carboxylique	1700 – 1725	forte
O-H	alcool libre	3580 – 3670	fine et forte
O-H	alcool lié	3200 – 3400	large et forte

On désire dans cette partie étudier une voie de synthèse de l'adrénaline de formule :

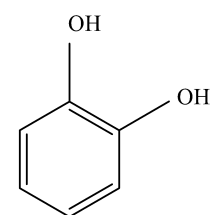


II.1. Donner la représentation de Cram des stéréoisomères de configuration de l'adrénaline. Quelle relation existe-t-il entre eux ? Donner la configuration absolue du ou des atomes de carbone asymétriques en justifiant brièvement.

II.2. L'adrénaline est un énol en équilibre avec un ou plusieurs composés carbonylés. Pourquoi, dans le cas présent, les équilibres sont-ils déplacés en faveur de l'énol ?

La suite étudie une synthèse classique de l'adrénaline.

II.3. On traite le composé **A** par le chlorure de 2-chloroéthanoyle $\text{Cl-CO-CH}_2\text{-Cl}$ en présence de trichlorure d'aluminium AlCl_3 .



Composé **A**

II.3.a) Quel type de réaction subit **A** ? Quel est le rôle de AlCl_3 ?
On admet, dans les questions II.3. que les groupes $-\text{OH}$ restent inertes.

II.3.b) Justifier succinctement l'orientation de la réaction au niveau du composé **A**.

II.3.c) Quels sont les deux sites actifs du chlorure d'acyle ? Quels sont les deux produits possibles ?

II.3.d) En réalité, il se forme préférentiellement le produit **B** susceptible de réagir au test à la 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine). Donner **B** en justifiant.

II.3.e) Proposer un mécanisme de la réaction de formation de **B**.

II.3.f) Le produit obtenu par réaction de **B** avec la 2,4-DNPH est un solide dont le point de fusion est intéressant à mesurer. Proposer une méthode de détermination de cette température de fusion.

II.4. Le composé **B** est alors mis à réagir avec la méthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ en excès dans l'éthanol pour obtenir le composé **C**.

II.4.a) Écrire la formule semi-développée de **C**.

II.4.b) Pourquoi place-t-on l'amine en excès ? Quels seraient les produits secondaires possibles si l'on n'agissait pas dans les proportions indiquées ?

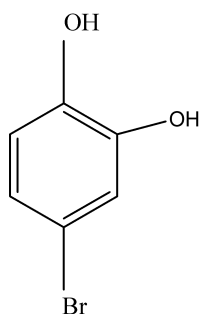
II.4.c) Proposer un mécanisme pour la réaction.

II.4.d) Quels sont les deux rôles de l'amine dans cette réaction ?

II.5. Le composé obtenu est transformé en adrénaline. Indiquer les conditions opératoires ainsi que les proportions de chaque réactif. De quel type de réaction s'agit-il ?

En fait, cette synthèse donne de mauvais rendements : les groupes OH ont tendance à s'oxyder et il est difficile d'éviter la formation des produits secondaires par réaction de la méthylamine. Il est donc intéressant d'apporter des modifications par rapport à la synthèse précédente.

II.6. On part en fait du composé **D** que l'on transforme en **E** par action de deux équivalents de bromométhane en milieu basique pour transformer les groupes OH.



Composé **D**

II.6.a) Pourquoi n'envisage-t-on pas ici d'alkylation de Friedel et Crafts ?

II.6.b) Pourquoi le milieu basique facilite-t-il la réaction ? Le milieu basique étant une solution aqueuse de soude, pourrait-on opérer de même avec le cyclohexanol par exemple (justifier) ?

II.6.c) Comment se nomme cette réaction ? Proposer une formule pour **E**.

II.6.d) Quel est le rôle de cette réaction ? Proposer une autre réaction qui aurait le même rôle.

II.7. **E** est versé goutte à goutte dans de l'éther anhydre contenant des copeaux de magnésium pour former un composé **F**.

II.7.a) Donner le produit **F**.

II.7.b) Pourquoi travaille-t-on dans des conditions anhydre ? Pourquoi verse-t-on **E** goutte à goutte ?

II.8. On met alors à réagir **F** avec du dioxyde de carbone solide en excès et à basse température, toujours dans l'éther anhydre ; puis on ajoute une solution aqueuse d'acide faible jusqu'à obtention du produit **G** solide que l'on filtre. Le produit **G** présente une bande d'absorption en infra-rouge vers 1700 cm^{-1} . De plus, le produit **G** peu soluble dans l'eau peut être dissous dans une solution aqueuse basique. Donner **G** en s'appuyant sur les observations ci-dessus (on expliquera les observations).

II.9. On transforme la fonction de **G** précédemment formée en fonction aldéhyde par un processus non détaillé ici. On ajoute au produit **H** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$) obtenu une solution de cyanure de sodium et l'on acidifie petit à petit le milieu. Le composé **I** formé a pour formule $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$.

II.9.a) Pourquoi n'ajoute-t-on pas directement HCN ?

II.9.b) Donner la formule de **I** ainsi que le mécanisme de la réaction. La réaction est-elle stéréosélective ?

II.10. La fonction alcool obtenue est transformée en fonction carbonyle. Donner les conditions opératoires et le produit **J** obtenu.

On obtient finalement après quelques étapes supplémentaires l'adrénaline avec un meilleur rendement.