

Proposition d'un corrigé : épreuve de sciences physiques (Agro TB)

CHIMIE GENERALE

THERMODYNAMIQUE DE L'ELABORATION DU ZINC

- $$\Delta_r H^\circ = \Delta_{vap} H^\circ(\text{Zn}_{(l)}) + \Delta_{fus} H^\circ(\text{Zn}_{(s)}) + \Delta_f H^\circ(\text{Zn}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}_{(s)})$$

$$\Delta_r S^\circ = \Delta_{vap} S^\circ(\text{Zn}_{(l)}) + \Delta_{fus} S^\circ(\text{Zn}_{(s)}) + S^\circ(\text{Zn}_{(g)}) + S^\circ(\text{CO}_{(g)}) - S^\circ(\text{C}_{(s)}) - S^\circ(\text{ZnO}_{(s)})$$

$$\Delta_r H^\circ = 359,3 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_r S^\circ = 296,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$
- $$\Delta_r G_I^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ ; \Delta_r G_I^\circ(1300) = -26,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$K_1^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ(T)}{RT}\right) ; K_1^\circ(T) = 11,8$$
- La variance ν d'un système physico-chimique est le nombre maximum de paramètres intensifs dont on peut fixer librement et arbitrairement la valeur tout en conservant le système à l'équilibre. C'est donc aussi le nombre minimum de paramètres intensifs à connaître pour pouvoir déterminer les autres par le calcul.
 - $n = 4$ constituants, $q = 1$ équilibre chimique, $\phi = 3$ phases.
Règle de Gibbs : $\nu = (n - q) + 2 - \phi = (4 - 1) + 2 - 3 = 2$
Le système est **divariant** : si la pression P et la température T par exemple sont fixées, les autres paramètres intensifs, ici les 2 pressions partielles P_{CO} et P_{Zn} sont déterminés dans le système à l'équilibre, par les 2 relations : $P = P_{CO} + P_{Zn}$ et $Q_{r,eq} = K^\circ(T)$.
 - Si l'état initial ne comporte que du carbone graphite et de l'oxyde de zinc, il y a, à l'équilibre, une relation supplémentaire ($r = 1$) entre les paramètres intensifs : $P_{CO} = P_{Zn}$.
La variance est alors diminuée d'une unité : $\nu = (n - q - r) + 2 - \phi = (4 - 1 - 1) + 2 - 3 = 1$
Le système est **monovariant** : un seul paramètre intensif peut être fixé librement. A température fixée par exemple, une seule valeur de la pression permet de réaliser l'équilibre.
- Une **élévation de température** déplace l'équilibre dans le **sens de la réaction endothermique**, ici le **sens direct** (synthèse de $\text{Zn}_{(g)}$).
 - Une **élévation de pression** déplace l'équilibre dans le **sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse**, ici le **sens inverse**.
 - La synthèse de zinc est favorisée à **basse pression et haute température**.
- | | | | | | | | | |
|-------------------------|------------------|---|--------------------|---|-------------------|---|-------------------|-----------------|
| | $\text{C}_{(s)}$ | + | $\text{ZnO}_{(s)}$ | = | $\text{CO}_{(g)}$ | + | $\text{Zn}_{(g)}$ | $n_{tot., gaz}$ |
| Etat initial | n_0 | | n_0 | | 0 | | 0 | 0 |
| Etat final si équilibre | $n_0 - n_{eq}$ | | $n_0 - n_{eq}$ | | n_{eq} | | n_{eq} | $2n_{eq}$ |

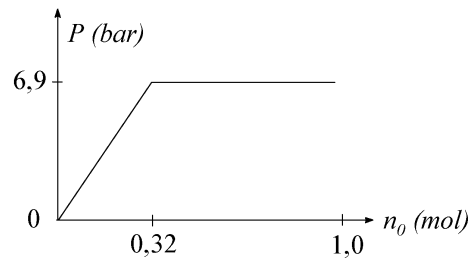
Si l'état final est un état d'équilibre : $\frac{P_{CO} P_{Zn}}{(P^0)^2} = \left(\frac{n_{eq} RT}{P^0 V}\right)^2 = K_1^0(T) \quad n_{eq} = \frac{\sqrt{K_1^0 P^0 V}}{RT} = 0,32 \text{ mol}$
 $n_{eq} < n_0$: **l'état final est effectivement un état d'équilibre**.

La pression dans le mélange à l'équilibre est : $P_{eq} = P_{CO} + P_{Zn} = \frac{2n_{eq} RT}{V}$, $P_{eq} = 6,9 \text{ bar}$.
 - L'état d'équilibre ne peut être atteint que si $n_0 > n_{eq} = 0,32 \text{ mol}$
- si $n_0 < 0,32 \text{ mol}$: l'état final n'est pas un état d'équilibre chimique. Dans l'état final :

$$n_C = n_{ZnO} = 0 ; n_{CO} = n_{Zn} = n_0 ; P = \frac{2n_0 RT}{V}$$

- si $n_0 > 0,32$ mol : l'état final est un état d'équilibre chimique. Dans l'état final :

$$n_C = n_{ZnO} = n_0 - 0,32 \text{ mol} ; \\ n_{CO} = n_{Zn} = 0,32 \text{ mol} ; P = P_{eq} = 6,9 \text{ bar}$$



COMPORTEMENT DU ZINC EN MILIEU ACIDE

6. Solution d'acide faible, moyennement dissocié : $K_{a1} = \frac{h^2}{C-h}$ avec $h = [H_3O^+]$

La résolution de l'équation du second degré donne : $h = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et **pH = 5,70**

La dissolution du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau conduit à la formation d'acide carbonique : $CO_{2(g)} + H_2O = H_2CO_{3(aq)}$, d'où l'acidification des eaux de pluie.

7.

- a) La droite (1) sépare les domaines des espèces Zn et Zn^{2+} . Son équation est donnée par la formule de Nernst pour le couple Zn^{2+}/Zn : $E_1 = E^\circ_1 + a/2 \log [Zn^{2+}]$ en posant $a = (RT \cdot \ln 10)/F$ et avec $[Zn^{2+}] = C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à la frontière.

$$E^\circ_1 = E_1 - a/2 \log C_0 = -0,76 \text{ V}$$

- b) La droite (2) sépare les domaines des espèces Zn et $Zn(OH)_2$. Son équation est donnée par la formule de Nernst pour le couple $Zn(OH)_2/Zn$ mais aussi pour le couple Zn^{2+}/Zn (unicité du potentiel à l'équilibre) : $E_2 = E^\circ_1 + a/2 \log [Zn^{2+}]$ avec $[Zn^{2+}]$ donné par $K_s = [Zn^{2+}][HO^-]^2$

$$E_2 = E^\circ_1 + a/2 \log \frac{K_s h^2}{K_e^2} = E^\circ_1 + a/2 \log \frac{K_s}{K_e^2} - a \text{ pH}$$

Par identification avec la relation donnée pour $E_2 = f(\text{pH})$, on obtient : $E^\circ_1 + a/2 \log \frac{K_s}{K_e^2} = -0,43 \text{ V}$

$$\text{d'où : } \mathbf{pK_s} = \frac{2(E_1^\circ + a \text{ p}K_e + 0,43)}{a} = 17 \quad \text{et} \quad \mathbf{K_s} = 10^{-17}$$

- c) La droite (3) sépare les domaines des espèces Zn et $Zn(OH)_4^{2-}$. Son équation est donnée par la formule de Nernst pour le couple $Zn(OH)_4^{2-}/Zn$ mais aussi pour le couple Zn^{2+}/Zn (unicité du potentiel à l'équilibre) : $E_3 = E^\circ_1 + a/2 \log [Zn^{2+}]$ avec $[Zn^{2+}]$ donné par $\beta_4 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][HO^-]^2}$

$$E_3 = E^\circ_1 + a/2 \log \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{\beta_4 [HO^-]^4} = E^\circ_1 + a/2 \log \frac{[Zn(OH)_4^{2-}] h^4}{\beta_4 K_e^4}$$

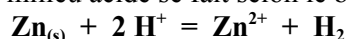
A la frontière : $[Zn(OH)_4^{2-}] = C_0$ et $E_3 = E^\circ_1 + a/2 \log \frac{C_0}{\beta_4 K_e^4} - 2a \text{ pH}$

Par identification avec la relation donnée pour $E_3 = f(\text{pH})$, on obtient : $E^\circ_1 + a/2 \log \frac{C_0}{\beta_4 K_e^4} = 0,40 \text{ V}$

$$\text{d'où : } \mathbf{\log \beta_4} = \frac{E_1^\circ - \frac{a}{2} \text{ p}C_0 + 2a \text{ p}K_e - 0,40}{a/2} = 15,3 \quad \text{et} \quad \mathbf{\beta_4} = 2,1 \cdot 10^{15}$$

8.

- a) couple H_2O/H_2
b) $Zn_{(s)}$ et H_2O ont des domaines disjoints quel que soit le pH, et en particulier en milieu acide. L'oxydation de Zn en milieu acide se fait selon le bilan :



$$RT \ln K^\circ = 2 F (E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}) \quad \log K^\circ = \frac{2(0+0,76)}{0,06} = 25,3 \quad \mathbf{K^\circ = 2,1 \cdot 10^{25}}$$

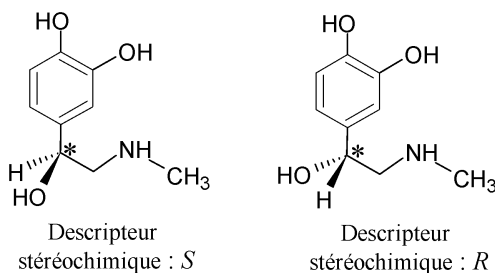
Remarque : la constante K° ne dépend que de la température et pas du pH. La question « déterminer

la constante K° à $pH = 0$ » n'a donc pas de sens.

- c) La réaction d'oxydation du zinc est thermodynamiquement favorisée quel que soit le pH et donc à $pH = 5$ en particulier.

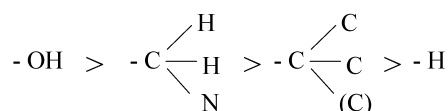
CHIMIE ORGANIQUE

1.



Couple d'énantiomères.

Le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique est donné par les règles de classement des substituants de C.I.P. :

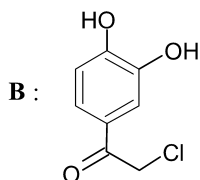


2. La forme énol est ici particulièrement stable car elle est aromatique (cycle benzénique).

3.

- a) **A** subit une substitution électrophile aromatique ; $AlCl_3$ est un catalyseur qui permet la formation de l'électrophile.
- b) Les groupes $-OH$ sont mésomères donneurs et stabilisent l'intermédiaire de Wheland. Quand la substitution a lieu en ortho ou en para du groupe OH , l'intermédiaire est stabilisé par une forme mésomère supplémentaire par rapport à une substitution en méta. La réaction est sous contrôle cinétique, et les intermédiaires les plus stables correspondent à une réaction plus rapide d'après le postulat de Hammond, donc à un produit majoritaire, d'où une régiosélectivité de la substitution préférentiellement en ortho et en para du groupe OH .
En ce qui concerne le composé **A**, les orientations dues aux deux groupes OH se « contrarient » et on peut alors penser qu'on obtient préférentiellement, pour des raisons d'encombrement stérique, une substitution en para d'un des groupes, et qui correspond à une position méta par rapport à l'autre groupe.
- c) Par réaction avec l'acide de Lewis $AlCl_3$, le 2-chloroéthanoyle peut conduire à la formation d'un carbocation $Cl-CO-CH_2^+$ ou d'un ion acylium $^+CO-CH_2Cl$.

d)

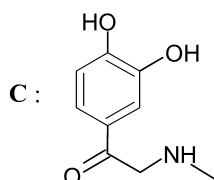


B réagit avec la 2,4-DNPH et comporte donc une fonction cétone. La substitution sur le cycle aromatique s'est faite à partir de l'ion acylium ; à partir de l'autre réactif électrophile, on aurait obtenu un chlorure d'acyle.

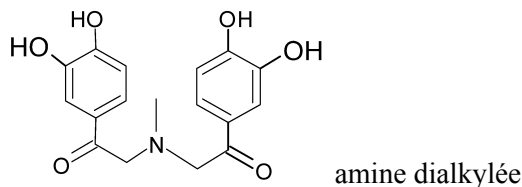
- e) Mécanisme classique de l'acylation de Friedel et Crafts.
- f) La mesure du point de fusion d'un solide se fait sur **banc Kofler**.

4.

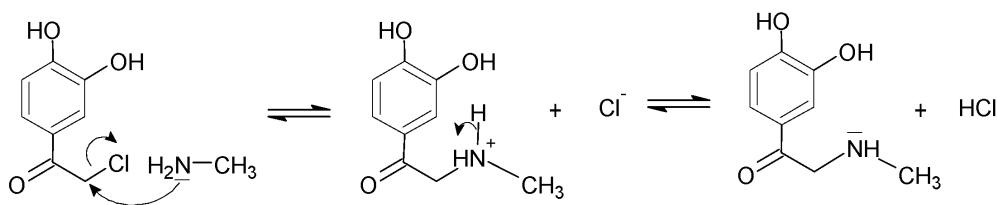
a)



- b) Si l'amine est en défaut, donc le composé **B** en excès, il pourrait y avoir polyalkylation de l'amine, conduisant à une amine dialkylée, voire trialkylée (formation d'un ion ammonium)



- c) Substitution nucléophile, plutôt de type 2 (dérivé halogéné primaire, nucléophile peu encombré).



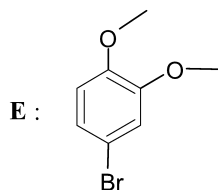
- d) L'amine joue le rôle de réactif nucléophile dans la réaction et sert aussi de base pour capter HCl formé.

5. Réduction de la fonction carbonyle en fonction alcool par action de NaBH_4 dans l'éthanol, suivie d'une hydrolyse. Les proportions théoriques sont de 1 mole de NaBH_4 pour 4 moles de **C** puisque que NaBH_4 peut libérer 4 ions hydruure.

6.

- a) L'alkylation de Friedel et Crafts ne peut se produire qu'en présence d'un catalyseur acide de Lewis qui permette la formation d'un carbocation à partir du bromométhane.
- b) En milieu basique, le phénol conduit à l'ion phénate, meilleur nucléophile.
Le cyclohexanol est un acide plus faible que le phénol et que H_2O ($\text{pK}_a < 14$) et qui ne réagit donc que de façon très limitée avec la soude. Les phénols ont eux, un $\text{pK}_a < 14$ et réagissent de manière plus quantitative avec la soude.

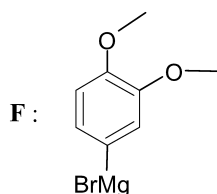
- c) La réaction est une **synthèse de Williamson**.



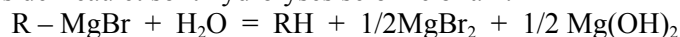
- d) L'alkylation des groupements $-\text{OH}$ permet la protection des fonctions phénol. On pourrait également envisager une réaction d'estérification de ces fonctions.

7.

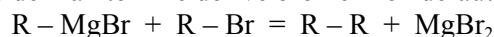
a)



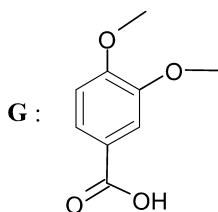
- b) La synthèse d'un organomagnésien doit s'effectuer en milieu anhydre car ces composés sont très réactifs vis-à-vis de l'eau et sont hydrolysés selon le bilan :



Il est nécessaire de maintenir le dérivé bromé **E** en défaut pour éviter la réaction de couplage :



8.



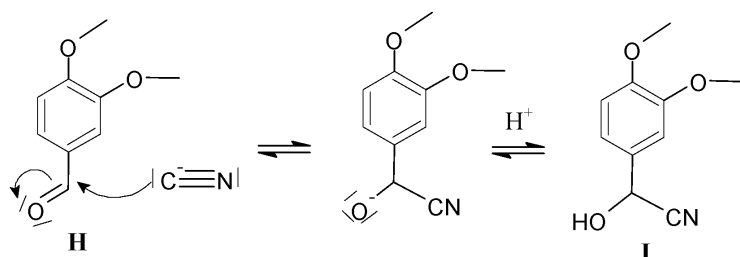
La bande d'absorption vers 1700 cm^{-1} est révélatrice de la présence d'un groupement $C=O$.

En milieu basique, le composé **G** s'ionise pour conduire au carboxylate, soluble en solution aqueuse.

9.

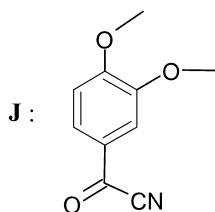
- a) Le cyanure d'hydrogène est un gaz toxique. L'acidification progressive de la solution permet d'apporter les protons nécessaires à la réaction tout en évitant la manipulation de HCN.

b)



La réaction n'est pas stéréosélective car l'attaque nucléophile de l'ion cyanure peut se faire de manière équiprobable sur les deux faces du plan contenant la double liaison $C=O$.

10.

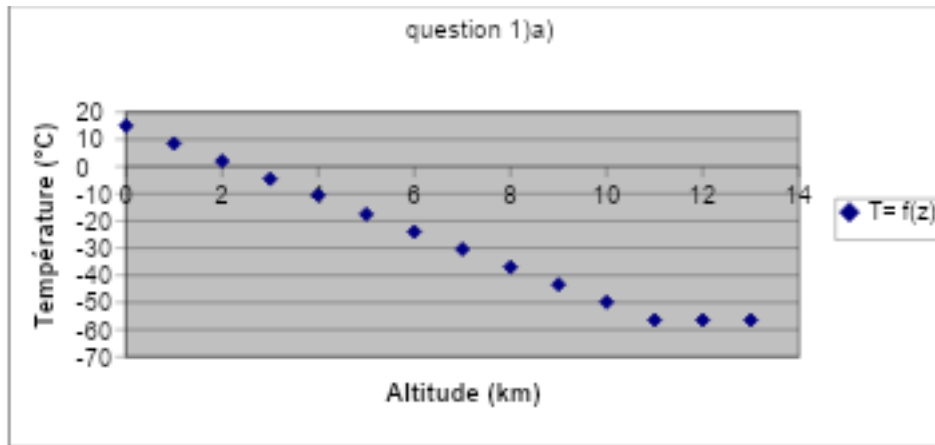


L'oxydation de la fonction alcool secondaire peut être réalisée par action du réactif de Jones par exemple (CrO_3 / H_2SO_4).

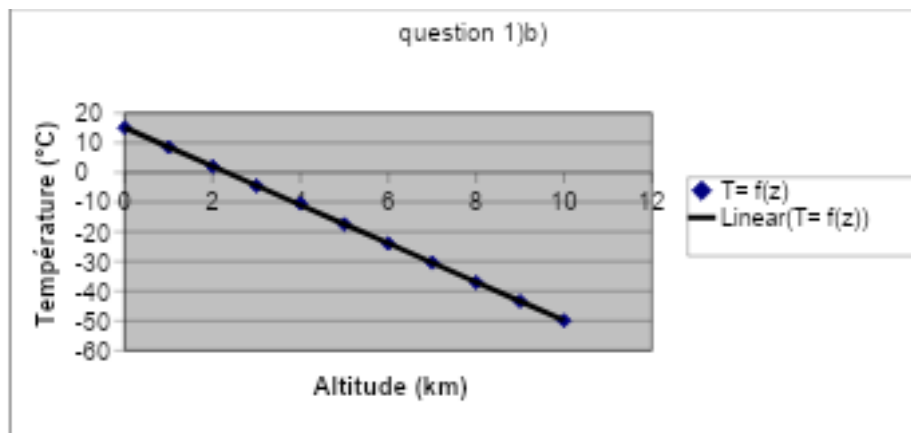
PHYSIQUE

III- ETUDE DE L'ATMOSPHERE

- 1.a) Tracé de la courbe $T = f(z)$:



1.b) Régression linéaire (pour $z < 11$ km) :



La régression a été faite avec T en $^{\circ}\text{C}$ et z en km. Elle conduit à $T = T_0 - \beta z$ avec T en K, z en m et :
 $T_0 = 288\text{K}$ et $\beta = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^{-1}$

2. Relation fondamentale de la statique des fluides : $dP = -\rho g dz$ avec P , la pression, z l'altitude, g l'accélération de la pesanteur et ρ la masse volumique du fluide (ici l'air). Le signe $-$ implique le choix d'un axe vertical (Oz) ascendant.

3. L'air est assimilé à un gaz parfait, d'équation d'état : $PV = nRT$, ce qui conduit à : $\rho = \frac{PM}{RT}$
 Dans le modèle de l'atmosphère à gradient de température ($T = T_0 - \beta z$), l'équation différentielle reliant la pression P et l'altitude z devient :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{R} \frac{dz}{T_0 - \beta z}$$

4. Par intégration entre $z = 0$ où $P = P_0$ et l'altitude z où la pression est P , on obtient :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{Mg}{R\beta} \ln \frac{T_0 - \beta z}{T_0} \quad \text{d'où :} \quad P = P_0 \left(1 - \frac{\beta z}{T_0} \right)^{\frac{g}{r\beta}}$$

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{g}{rT_0} \frac{\Delta z}{1 - \frac{\beta z}{T_0}} \quad \Delta P = P_0 \left(1 - \frac{\beta z}{T_0}\right)^{\frac{g}{r\beta} - 1} \frac{g}{rT_0} \Delta z$$

5. Un calcul d'incertitude relative conduit à :

d'où :

Pour $z = 1000 \text{ m}$, avec $\Delta z = 6,0 \text{ m}$, on obtient $\Delta P = 65,5 \text{ Pa}$

6.a) Si il y a de l'eau vapeur à l'intérieur de la capsule, celle-ci risque de se condenser en altitude et donc de remettre en cause la relation entre la pression extérieure et l'épaisseur au centre de la capsule (cf question suivante).

6.b) A l'intérieur de la capsule $PV = C^{\text{ste}}$ car T ne varie pas donc si à l'équilibre avec l'atmosphère

$$\frac{C^{\text{ste}}}{P_{\text{ext}}}$$

extérieure, $P = P_{\text{ext}}$ alors : $e =$

L'épaisseur est environ inversement proportionnelle à la pression extérieure.

IV-AIR EN ECOULEMENT

1. Démonstration du cours : bilan énergétique sur un système fermé en écoulement, coïncidant avec le système ouvert (tube de courant très fin) c'est-à-dire application du théorème de l'énergie cinétique.

2.a) En appliquant la relation de Bernoulli entre deux points (A en amont et B à l'entrée de la prise latérale)

$$\text{sur une ligne de courant, on obtient : } \frac{1}{2} \rho V_A^2 + \rho g z_A + P_{\text{amont}} = \frac{1}{2} \rho V_B^2 + \rho g z_B + P_s$$

Or $z_A = z_B$ et $V_A = V_B$ donc : $P_s = P_{\text{amont}}$

La pression mesurée latéralement correspond à une pression (celle en amont d'où le terme de pression statique).

2.b) En appliquant la relation de Bernoulli entre deux points (A' en amont et C point d'arrêt) sur une ligne de

$$\text{courant, on obtient : } \frac{1}{2} \rho V_{A'}^2 + \rho g z_{A'} + P_{\text{amont}} = \frac{1}{2} \rho V_C^2 + \rho g z_C + P_d$$

Or $z_{A'} = z_C$, $V_{A'} = V$ (V vitesse de l'écoulement de l'air extérieur) et $V_C = 0$ donc : $P_d = P_{\text{amont}} + \frac{1}{2} \rho V^2$

La pression mesurée au point d'arrêt correspond à une pression dite « dynamique » car elle inclut un

terme homogène à une pression, lié à la vitesse d'écoulement de l'air $\frac{1}{2} \rho V^2$.

$$V = \sqrt{\frac{2(P_d - P_s)}{\rho}}$$

2.c) Les deux relations précédentes conduisent à :

3.a) En appliquant la relation de Bernoulli entre deux points (A en amont loin du rétrécissement et B au niveau du rétrécissement à la même altitude) sur une ligne de courant, on obtient :

$$(1) \quad \frac{1}{2} \rho V_A^2 + \rho g z_A + P_0 = \frac{1}{2} \rho V_B^2 + \rho g z_B + P$$

La conservation du débit volumique conduit à : $S_e V_e = S_m V_B$

Comme $z_A = z_B$, la relation (1) devient : $\frac{1}{2} \rho V_e^2 + P_0 = \frac{1}{2} \rho V_e^2 \frac{S_e^2}{S_m^2} + P$

$$P = P_0 + \frac{1}{2} \rho V_e^2 \left(1 - \left(\frac{S_e}{S_m} \right)^2 \right)$$

L'application numérique donne : $P = 8,9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

3.b) Les zones où les lignes de courant se resserrent sont des zones où la vitesse augmente et donc où la pression diminue (effet Venturi).

3.c) La pression au-dessus de l'aile est plus faible qu'en dessous (car les lignes de courant sont plus resserrées) d'où une force vers le haut (la portance).

V- MECANIQUE D'UN VOL ELEMENTAIRE

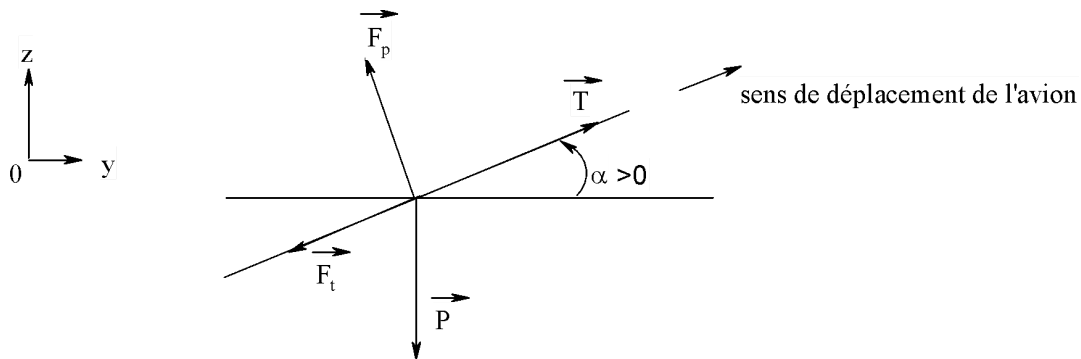
1.a) La 2^{ème} loi de Newton appliquée au système conduit à : $\vec{P} + \vec{F}_p + \vec{F}_t + \vec{T} = \vec{0}$ car $\vec{a} = \vec{0}$

1.b) $F_p = P$, par projection sur l'axe vertical, où F_p et P sont les normes respectivement de la portance et du poids.

1.c) $G_h = \frac{F_p}{P} = 1$

2.a) La relation (2) $\vec{P} + \vec{F}_p + \vec{F}_t + \vec{T} = \vec{0}$ est encore valable car $\vec{a} = \vec{0}$.

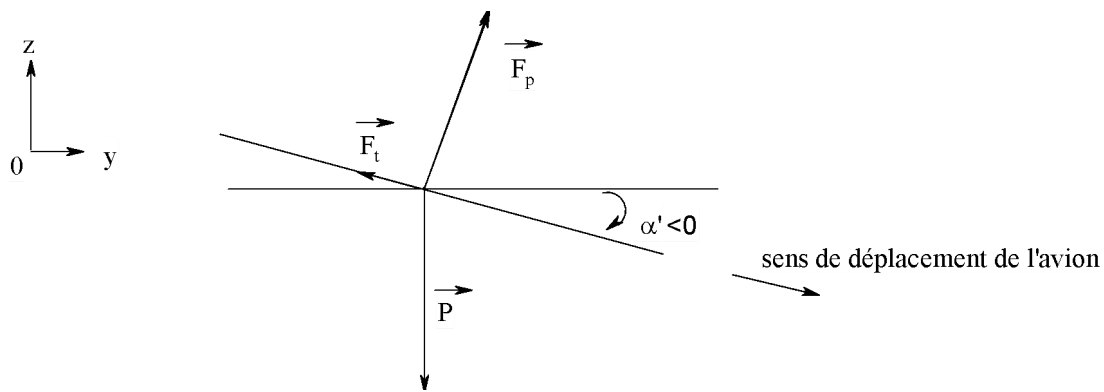
2.b)



2.c) La projection de la relation (2) perpendiculairement à la direction de la trajectoire de l'avion donne :

$$F_p = P \cos \alpha \quad \text{d'où} \quad G_m = \cos \alpha$$

3.a)



3.b) La projection de la relation $\vec{P} + \vec{F}_p + \vec{F}_t + \vec{T} = \vec{0}$ encore valable, perpendiculairement à la direction de la trajectoire de l'avion donne : $F_p = P \cos \alpha'$ d'où $G_d = \cos \alpha'$

4.a) La composante verticale de la portance compense le poids donc : $F_{pz} = P$. Or $F_{pz} = F_p \cos \theta$ d'où :

$$G_{vh} = \frac{1}{\cos \theta}$$

4.b) On obtient alors : $F_{pd} = F_p \sin \theta = \frac{P}{\cos \theta} \sin \theta$ soit : $F_{pd} = P \tan \theta$

4.c) La 2^{ème} loi de Newton appliquée à l'avion s'écrit : $\vec{P} + \vec{F}_{pz} + \vec{F}_{pd} + \vec{F}_t + \vec{T} = m\vec{a}$

En coordonnées cylindriques (car la trajectoire est circulaire) et par projection selon $\vec{e}_r$, on obtient :

$$ma_r = F_{pd} \quad \text{d'où :} \quad m \frac{v^2}{R} = F_{pd} = P \tan \theta$$

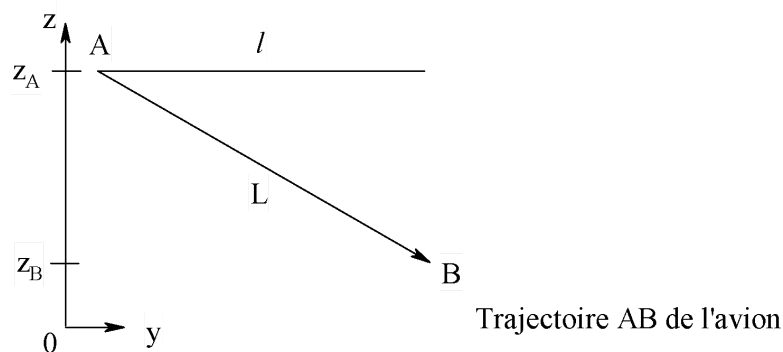
$$\text{et finalement :} \quad R = \frac{v^2}{g \tan \theta}$$

Applications numériques :

- Si $\theta = 45^\circ$: $R = 200 \text{ m}$
- Si $\theta = 60^\circ$: $R = 116 \text{ m}$

5.a) Le travail de la force de pesanteur s'écrit : $W = mg(z_A - z_B)$ soit $W = 883 \text{ kJ}$

5.b) On applique le théorème de l'énergie cinétique au système entre A et B :



$\Delta E_c = 0$ et le travail de la portance étant nul, on obtient :

$$\text{donc } W(\vec{F}_{trainée}) + W = 0 \quad -kvL + W = 0$$

Avec la finesse : $f = \frac{l}{z_A - z_B} = 6$ et $L = \sqrt{l^2 + (z_A - z_B)^2}$

On obtient :

$$k = \frac{W}{vL} = \frac{W}{v(z_A - z_B) \sqrt{f^2 + 1}}$$

L'application numérique donne : $k = 34,8 \text{ kg.s}^{-1}$

5.c) $F_{trainée} = \frac{1}{2} \rho v^2 S C_x$ donc $k = \frac{1}{2} \rho v S C_x$

$$[C_x] = \frac{[k]}{[\rho][v][S]} = \frac{M.T^{-1}}{M.L^{-3}L.T^{-1}L^2}$$

Donc C_x est sans dimension ainsi que C_z . (Ils sont donc indépendants de la taille du système)

Applications numériques :

$$C_x = \frac{2k}{\rho v S} = \underline{0,129} \quad \text{et} \quad C_z = \underline{0,774}$$