

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

CHIMIE GENERALE

THERMODYNAMIQUE DE L'ELABORATION DU ZINC

$$1. \Delta_r H^\circ = \Delta_{vap} H^\circ(\text{Zn}_{(l)}) + \Delta_{fus} H^\circ(\text{Zn}_{(s)}) + \Delta_f H^\circ(\text{Zn}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}_{(s)})$$

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

$$\Delta_r H^\circ = 359,3 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \Delta_r S^\circ = 296,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$2. \Delta_r G_I^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ ; \Delta_r G_I^\circ(1300) = -26,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$K_1^*(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^*(T)}{RT}\right) ; K_1^*(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^*(T)}{RT}\right) ; K_1^*(T) = K_1^*(T) = 11,8$$

- 3.
- 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.

- 4.
- 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**.

5.

a)	$\text{C}_{(s)}$	+	$\text{ZnO}_{(s)}$	=	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Zn}_{(g)}$	$n_{tot., gaz}$
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 :

$$\frac{P_{CO} P_{Zn}}{(P^\circ)^2} = \left(\frac{n_{eq} RT}{P^\circ V}\right)^2 = K_1^\circ(T)$$

$$\frac{P_{CO} P_{Zn}}{(P^\circ)^2} = \left(\frac{n_{eq} RT}{P^\circ V}\right)^2 = K_1^\circ(T) \quad n_{eq} = \frac{\sqrt{K_1^\circ P^\circ V}}{RT} \quad n_{eq} = \frac{\sqrt{K_1^\circ P^\circ V}}{RT} = 0,32 \text{ mol}$$

$n_{eq} < n_0$: l'état final est effectivement un état d'équilibre.

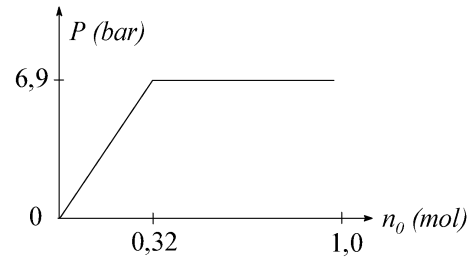
La pression dans le mélange à l'équilibre est : $P_{eq} = P_{CO} + P_{Zn} = \frac{2n_{eq} RT}{V} \frac{2n_{eq} RT}{V} , P_{eq} = 6,9 \text{ bar}.$

- b) L'état d'équilibre ne peut être atteint que si $n_0 > n_{eq} = 0,32 \text{ mol}$

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

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

$$P = \frac{2n_0 RT}{V}$$



- 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 : $K_{a1} = \frac{h^2}{C - h}$ $K_{a1} = \frac{h^2}{C - h}$ 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 $K_s = [Zn^{2+}][HO^-]^2$

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

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

$$\text{d'où : } pK_s = \frac{2(E^\circ_1 + a pK_s + 0,43)}{a} = \frac{2(E^\circ_1 + a pK_s + 0,43)}{a} = 17 \quad \text{et} \quad K_s = 10^{-17}$$

- 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

$$\text{potentiel à l'équilibre) : } E_3 = E^\circ_1 + a/2 \log [Zn^{2+}] \quad \text{avec } [Zn^{2+}] \text{ donné par } \beta_4 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][HO^-]^2}$$

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

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

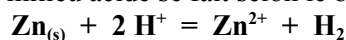
$$\text{Par identification avec la relation donnée pour } E_3 = f(\text{pH}), \text{ on obtient : } E^\circ_1 + a/2 \log \frac{C_0}{\beta_4 K_s^4} = 0,40 \text{ V}$$

$$15,3 \quad \text{d'où : } \log \beta_4 = \frac{E_1^0 - \frac{a}{2} pC_0 + 2a pK_e - 0,40}{\frac{a}{2}} = \frac{E_1^0 - \frac{a}{2} pC_0 + 2a pK_e - 0,40}{\frac{a}{2}} =$$

et $\beta_4 = 2,1 \cdot 10^{15}$

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 :



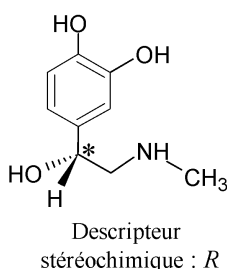
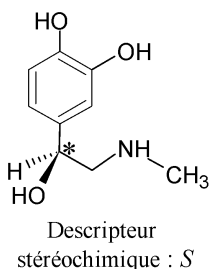
$$RT \ln K^\circ = 2 F (E_{H^+/H_2}^\circ - E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ) \quad \log K^\circ = \frac{2(0 + 0,76)}{0,06} - \frac{2(0 + 0,76)}{0,06} = 25,3 \quad K^\circ = 2,1 \cdot 10^{25}$$

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.

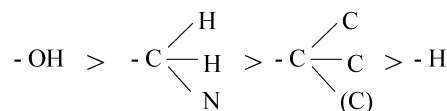
CHIMIE ORGANIQUE

1.



Couple d'énantiomères.

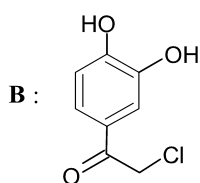
Le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique est donné par les règles de classement des substituants de C.I.P. :



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)



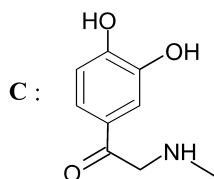
B réagit avec la 2,4-DNPH et comporte donc une fonction cétone. La substitution sur le cycle aromatique s'est faite à partir de l'ion acylium ; à partir de l'autre réactif électrophile, on aurait obtenu un chlorure d'acyle.

e) Mécanisme classique de l'acylation de Friedel et Crafts.

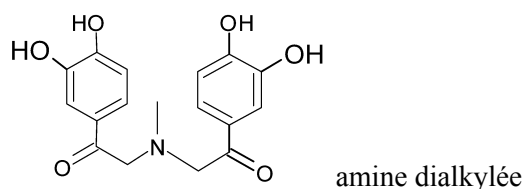
f) La mesure du point de fusion d'un solide se fait sur **banc Kofler**.

4.

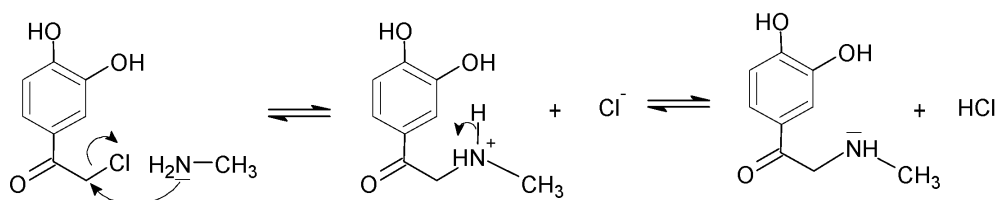
a)



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.

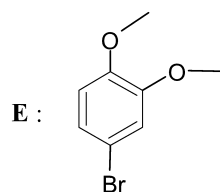
5. Réduction de la fonction carbonyle en fonction alcool par action de NaBH_4 dans l'éthanol, suivie d'une hydrolyse. Les proportions théoriques sont de 1 mole de NaBH_4 pour 4 moles de **C** puisque que NaBH_4 peut libérer 4 ions hydrure.

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.

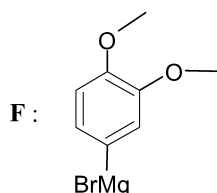
c) La réaction est une **synthèse de Williamson**.



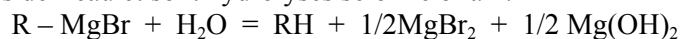
- d) L'alkylation des groupements –OH permet la protection des fonctions phénol. On pourrait également envisager une réaction d'estérification de ces fonctions.

7.

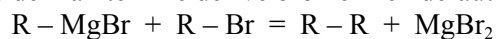
a)



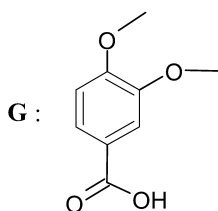
- b) La synthèse d'un organomagnésien doit s'effectuer en milieu anhydre car ces composés sont très réactifs vis-à-vis de l'eau et sont hydrolysés selon le bilan :



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



8.



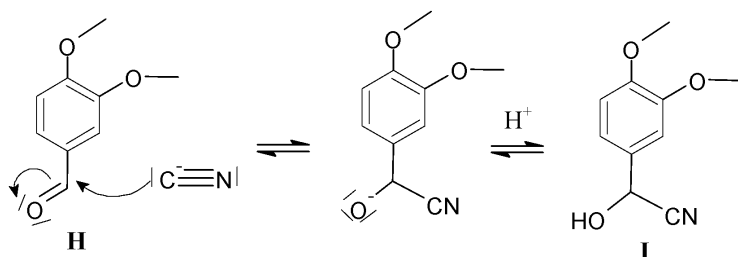
La bande d'absorption vers 1700 cm^{-1} est révélatrice de la présence d'un groupement $C=O$.

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

9.

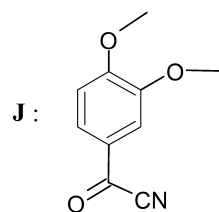
- a) Le cyanure d'hydrogène est un gaz toxique. L'acidification progressive de la solution permet d'apporter les protons nécessaires à la réaction tout en évitant la manipulation de HCN.

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 ($\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$).
