

Devoir surveillé n°5

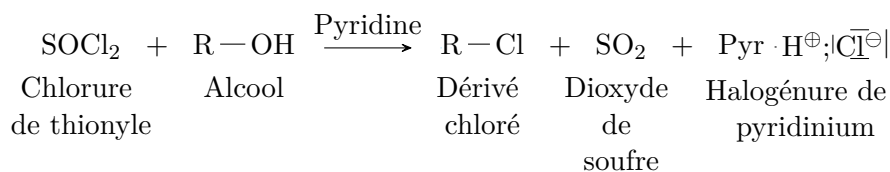
Durée : 3h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Données pour l'ensemble du DS :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Unité de masse atomique : $1 \text{ u.a} = 1,660538921 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022140857 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
- Constante de Planck : $h = 6,62607 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Vitesse de la lumière : $c = 3,0000 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Masse molaire NaOH : $M = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Densité de la soude à 5% : $d_{5\%} = 1,05$
- $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{pK}_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
- $\text{K}_s(\text{CaCO}_3) = 5,0 \cdot 10^{-9}$
- Potentiels standards : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{HMnO}_2) = 1,5 \text{ V}$.

Schéma réactionnel: Utilisation du chlorure de thionyle



I Etude de la pile Leclanché Mn/Zn

I.1 A propos du zinc

Le zinc a pour numéro atomique 30 et possède cinq isotopes stables dont les caractéristiques sont rappelées dans le tableau suivant :

Nombre de masse	64	66	67	68	70
Abondance relative (%)	48,268	27,975	4,102	19,024	0,631
Masse atomique (ua)	63,929	65,926	66,927	67,925	69,925

Son dernier niveau d'énergie possède une énergie de $-9,394 \text{ eV}$.

- I.1 Donner la composition nucléaire de chaque isotope ainsi que leur configuration électronique.
- I.2 Préciser le(s) ion(s) stable(s) attendu(s) du zinc et donner leur configuration électronique.
- I.3 Donner la position du zinc dans la classification périodique.
- I.4 Déterminer la masse molaire moyenne du zinc.
- I.5 Justifier que l'énergie du dernier niveau électronique du zinc soit négative et commenter sa valeur.
- I.6 Déterminer la longueur d'onde du rayonnement permettant d'effectuer la première ionisation du zinc.

I.2 Etude de la pile

On considère une pile Leclanché telle que schématisée ci-contre. Les couples impliqués sont Zn^{2+}/Zn et $\text{MnO}_2/\text{HMnO}_2$. L'électrolyte est constitué de chlorure d'ammonium et son pH est de 4. Le zinc II est contenu dans l'électrolyte et son activité est fixée à 1. En effet, le caractère dispersé du zinc II dans l'électrolyte modifie son comportement et donc son activité. La pile contient 0,97 g de $\text{MnO}_2(\text{s})$, 0,050 g de $\text{HMnO}_2(\text{s})$ et 20,0 g de $\text{Zn}(\text{s})$.

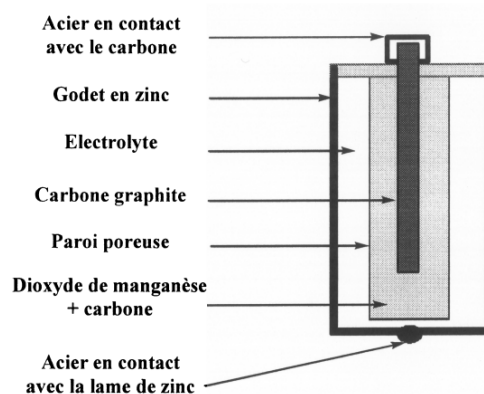


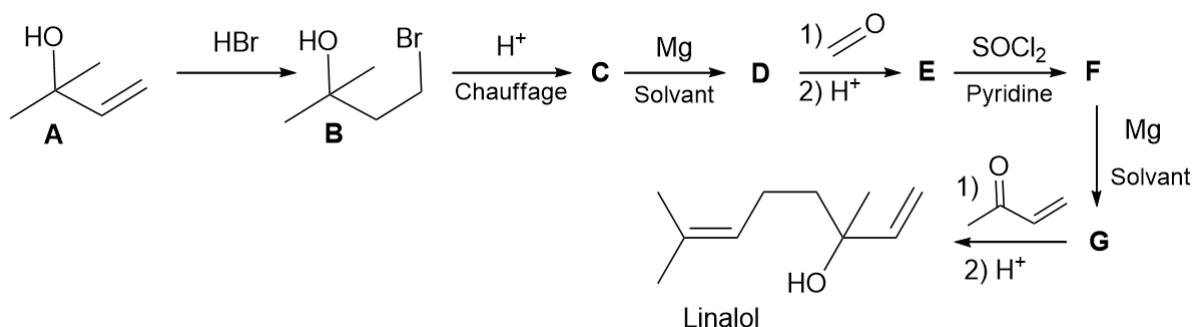
Schéma de la pile Leclanché

- I.7 Ecrire la demi-équation associée à chaque électrode.
 I.8 En déduire l'équation de la pile et calculer sa constante de réaction.
 I.9 En déduire les réactions se produisant aux électrodes ainsi que la cathode et l'anode.
 I.10 Schématiser la pile en fonctionnement et indiquer le sens du courant et des électrons.
 I.11 Quel est le rôle de l'électrolyte ?
 I.12 Calculer la fem de la pile dans les conditions décrites.
 I.13 On considère que cette pile débite comme un générateur idéal de courant continu dans un circuit constitué d'une résistance de 10Ω .
 a) Déterminer l'intensité dans le circuit.
 b) Déterminer la charge maximale que la pile peut débiter.
 c) En déduire la durée maximale pendant laquelle la pile peut débiter.

II Synthèse du linalol

Inspiré du concours commun 2004 des écoles des mines d'Albi, Alès, Douai, Nantes

Le linalol est un composé utilisé en parfumerie en remplacement de l'huile essentielle de lavande en raison de son odeur voisine. On propose d'étudier ici une synthèse possible de cette molécule, selon la séquence réactionnelle suivante :



- II.1 Nommer la molécule A.
 II.2 On étudie l'étape 1 qui permet de former B, le produit majoritaire.
 a) Proposer un mécanisme pour obtenir B en deux étapes mettant en jeu un carbocation comme intermédiaire réactionnel. Identifier la nature des deux étapes. Commenter le carbocation proposé.
 b) Identifier alors un sous produit B' possible et justifier son existence. Préciser le produit majoritaire attendu entre B et B'.

- c) Que peut-on en conclure sur le mécanisme proposé?
- d) On étudie l'étape 2.
 - i. Identifier le composé **C** et proposer un mécanisme pour son obtention. Ce mécanisme devra justifier de l'utilisation d'un milieu acide.
 - ii. Proposer un sous-produit **C'** obtenu également et justifier qu'il soit minoritaire.
 - iii. Identifier la relation d'isomérisation entre **C** et **C'** et préciser la sélectivité de cette étape.
 - iv. Préciser si le choix de l'eau comme solvant est judicieux pour des raisons thermodynamiques.

II.3 On étudie l'étape 3.

- a) Identifier la structure de **D**.
- b) Proposer un solvant adapté à cette étape et préciser les précautions expérimentales à mettre en place.

II.4 Identifier **E** et proposer un mécanisme pour sa formation.

II.5 Identifier la structure de **F**.

II.6 Identifier la structure de **G**.

II.7 Justifier que le linalol soit en réalité obtenu sous la forme de deux isomères. Préciser la nature de cette isomérisation, les proportions des deux isomères et le nom d'un tel mélange. Comment peut-on séparer ces deux isomères?

III A propos du carbonate de calcium

On étudie le carbonate de calcium et sa solubilité en fonction du pH.

III.1 Etude des propriétés acido-basiques

III.1 Dresser le diagramme de prédominance associé aux couples acido-basiques considérés.

III.2 Déterminer la composition et le pH d'une solution contenant initialement des ions carbonates à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

III.2 Etude de la solubilité en fonction du pH

III.3 Exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des espèces en solution. Deux relations sont attendues.

III.4 Déterminer chacune des concentrations en H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction des constantes de réaction nécessaire ainsi que des concentrations en H_3O^+ et Ca^{2+} .

III.5 En déduire l'expression de la solubilité en fonction du pH.

III.6 Faire l'application numérique pour $\text{pH} = 8,0$ et $\text{pH} = 10,0$.

FIN DE L'ÉNONCÉ