



On peut résumer en un tableau :

Nombre de masse	64	66	67	68	70
Nombre de proton	30				
Nombre de neutron	34	36	37	38	40

Ils ont tous le même nombre de proton, donc d'électron. Ainsi leur configuration électronique est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

I.2 Préciser le(s) ion(s) stable(s) attendu(s) du zinc et donner leur configuration électronique.

On peut s'attendre à  $Zn^{2+}$  de configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$  car on vide complètement la 4s.

I.3 Donner la position du zinc dans la classification périodique.

La dernière couche en cours de remplissage du vanadium est pour  $n=4$ , il est donc dans la 4e période. De plus, la dernière sous-couche en cours de remplissage est une d avec 10 électrons. Il est donc dans la 10e colonne du bloc d, soit la 12e colonne de la classification périodique.

I.4 Déterminer la masse molaire moyenne du zinc.

On sait que la masse atomique moyenne d'un atome de zinc vaut, en négligeant les électrons :

$$m_{Zn} = \%_{64}m_{64} + \%_{66}m_{66} + \%_{67}m_{67} + \%_{68}m_{68} + \%_{70}m_{70}$$

$$= 65,409 \text{ ua}$$

On a de plus par définition :

$$M_{Zn} = m_{Zn} \mathcal{N}_A$$

Et d'après la définition de l'unité de masse atomique, il n'y a pas de changement de valeur numérique. On a donc :

$$M_{Zn} = 65,409 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I.5 Justifier que l'énergie du dernier niveau électronique du zinc soit négative et commenter sa valeur.

Il s'agit d'une énergie négative car elle correspond à la stabilisation des électrons qui sont dans ce niveau par le noyau. L'attraction du noyau est plus forte que la répulsion électronique. Sa valeur reste cohérente avec la valeur de référence de 13,6 eV, associée à l'atome d'hydrogène.

I.6 Déterminer la longueur d'onde du rayonnement permettant d'effectuer la première ionisation du zinc.

On sait que :

$$E_i = E_\infty - E_{max} = -E_{max}$$

De plus d'après la formule de Planck :

$$E_i = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

On obtient donc :

$$\lambda = \frac{hc}{-E_{max}} = 132,0 \text{ nm}$$

## I.2 Etude de la pile

On considère une pile Leclanché telle que schématisée ci-contre. Les couples impliqués sont  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  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  $\text{Zn}(\text{s})$ .

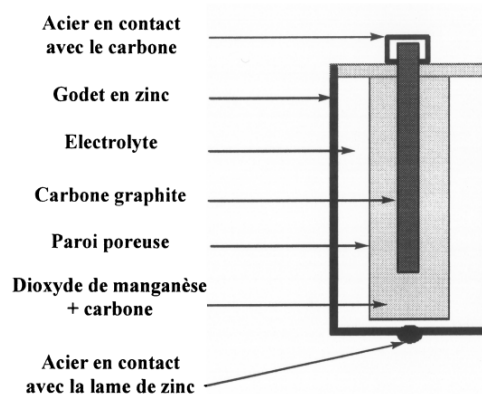
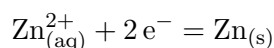


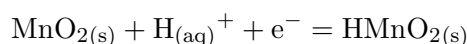
Schéma de la pile Leclanché

I.7 Ecrire la demi-équation associée à chaque électrode.

On a du côté de l'électrode de zinc :

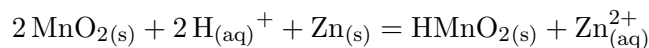


Et pour le couple du manganèse :



I.8 En déduire l'équation de la pile et calculer sa constante de réaction.

On constate que  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^\circ(\text{MnO}_2/\text{HMnO}_2)$  donc c'est la réaction de  $\text{MnO}_2$  avec  $\text{Zn}$ . On a donc :

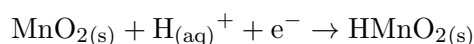


On peut calculer la constante :

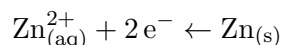
$$K^\circ = 10^{\frac{e_0}{2}(E^\circ(\text{MnO}_2/\text{HMnO}_2) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}))} = 2,2 \times 10^{75}$$

I.9 En déduire les réactions se produisant aux électrodes ainsi que la cathode et l'anode.

On voit donc que la réaction côté manganèse se fait dans le sens :



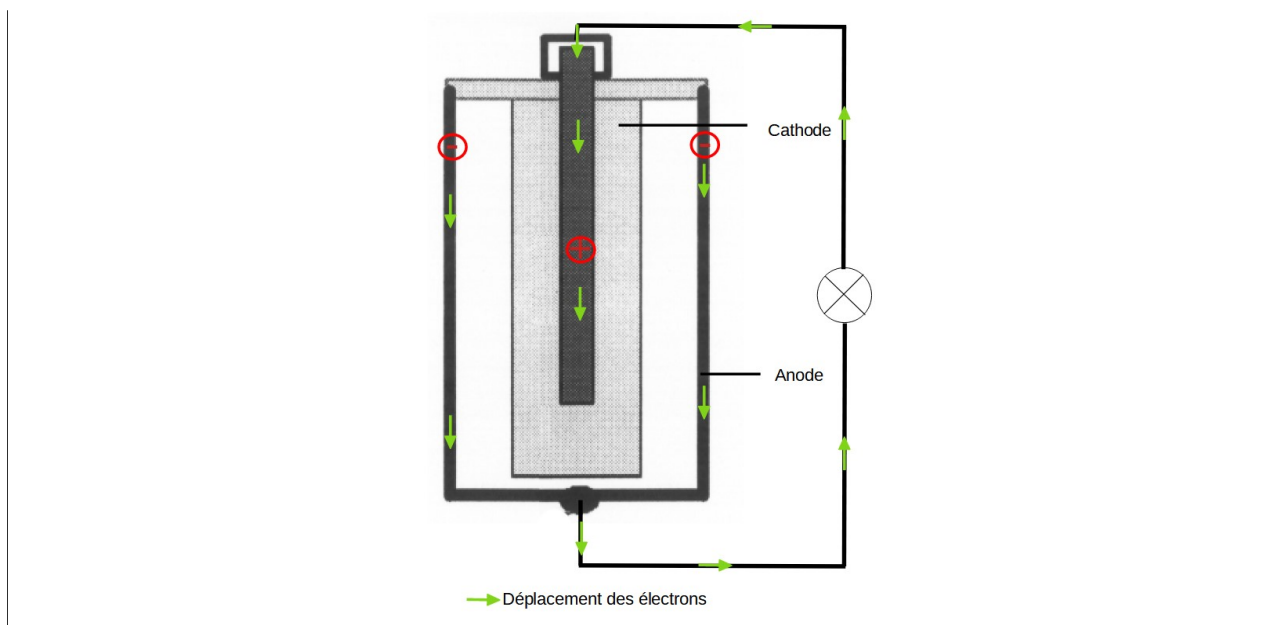
C'est donc une réduction. Il s'agit de la cathode. Et côté du zinc on a :



C'est une oxydation, c'est donc l'anode.

I.10 Schématiser la pile en fonctionnement et indiquer le sens du courant et des électrons.

La difficulté ici est de bien comprendre la géométrie particulière de la pile. On a :



I.11 Quel est le rôle de l'électrolyte ?

Le rôle de l'électrolyte est d'assurer la jonction entre les deux électrodes et de permettre l'électroneutralité.

I.12 Calculer la fem de la pile dans les conditions décrites.

On applique la formule de Nernst à chaque électrode. Toutes les activités étant égales à 1, on a :

$$E_{Zn} = E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[Zn^{2+}]}{C^{\circ}} \right) = -0,76 \text{ V}$$

$$E_{Mn} = E^{\circ}(MnO_2/HMnO_2) + \frac{RT}{5\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[H^+]^8}{C^{\circ 8}} \right) = 1,1 \text{ V}$$

On a donc :

$$e = E_{Mn} - E_{Zn} = 1,8 \text{ V}$$

I.13 On considère que cette pile débite comme un générateur idéal de courant continu dans un circuit constitué d'une résistance de  $10 \Omega$ .

a) Déterminer l'intensité dans le circuit.

On applique la loi d'Ohm :

$$U = R \times I$$

On a donc :

$$I = \frac{U}{R} = 0,18 \text{ A}$$

b) Déterminer la charge maximale que la pile peut débiter.

Déterminons le réactif limitant. Si Zn est limitant, alors on a :

$$\xi_{max} = \frac{n_{Zn}}{1} = \frac{m_{Zn}}{M_{Zn}} = 306 \text{ mmol}$$

Et si  $MnO_2$  est limitant :

$$\xi_{max} = \frac{n_{MnO_2}}{2} = \frac{m_{MnO_2}}{2M_{MnO_2}} = 5,6 \text{ mmol}$$

C'est donc le dioxyde de manganèse qui est limitant. On a :

$$Q = 2 \times \mathcal{F} \times \xi_{max} = 1080 \text{ C}$$

c) En déduire la durée maximale pendant laquelle la pile peut débiter.

En régime permanent, on peut écrire :

$$I = \frac{Q}{\Delta t}$$

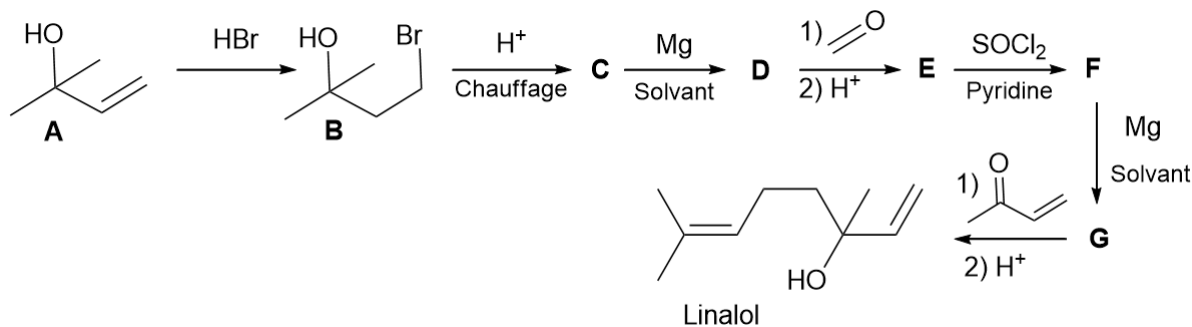
On a donc :

$$\Delta t = \frac{Q}{I} = 6000 \text{ s}$$

## 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 :



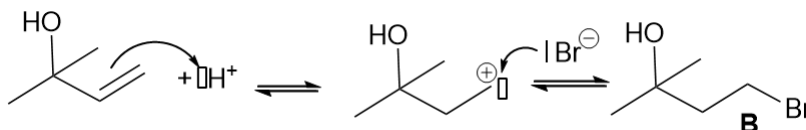
II.1 Nommer la molécule A.

Il s'agit du 2-methylbut-3-èn-2-ol.

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.

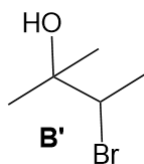
On peut proposer :



La première étape est une étape acido-basique, la 2e est une étape d'addition. Le carbocation proposé est primaire, il est très peu stable.

b) Identifier alors un sous produit **B'** possible et justifier son existence. Préciser le produit majoritaire attendu entre **B** et **B'**.

On aurait également pu proposer la formation du carbocation sur l'autre atome de carbone de la double liaison. Celui-ci est secondaire et donc plus stable. On aurait alors obtenu **B'** :



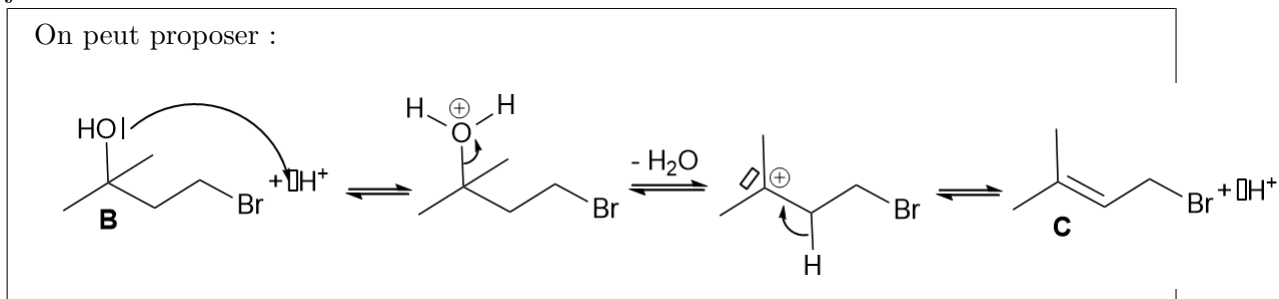
Comme le carbocation secondaire est plus stable que le carbocation primaire, on s'attendrait à obtenir **B'** de manière majoritaire. Ce n'est pas le cas.

c) Que peut-on en conclure sur le mécanisme proposé ?

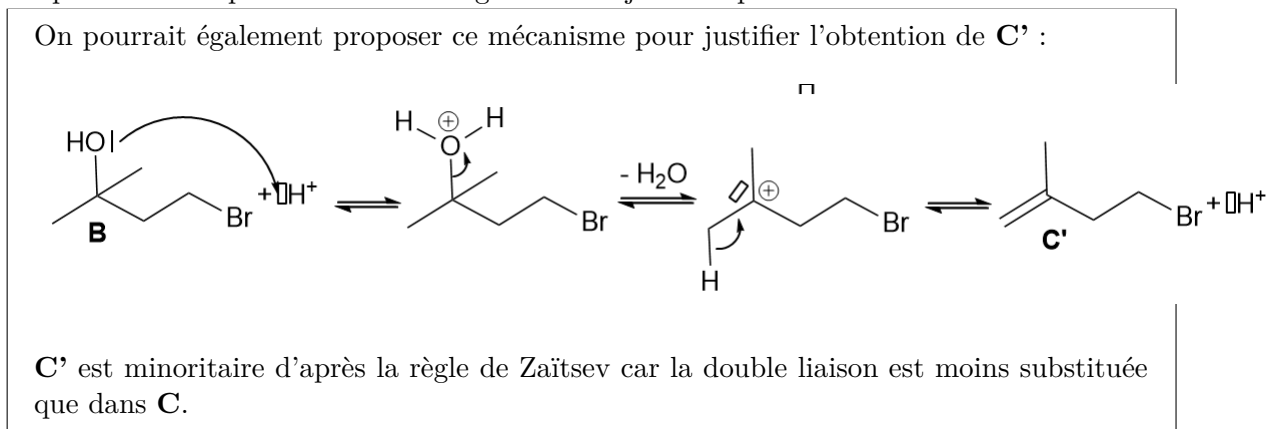
Non seulement le carbocation primaire est peu crédible mais en plus le produit majoritaire n'est pas le bon. Le mécanisme doit être différent de celui proposé.

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'isomérisie entre **C** et **C'** et préciser la sélectivité de cette étape.

**C** et **C'** sont isomères de position (ou régioisomères) et cette étape est régiosélective.

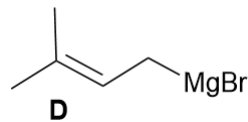
iv. Préciser si le choix de l'eau comme solvant est judicieux pour des raisons thermodynamiques.

L'eau est un produit de la réaction. Ainsi, le mettre en excès risque de déplacer l'équilibre de la réaction en sens indirect et donc cela serait peu judicieux.

II.3 On étudie l'étape 3.

a) Identifier la structure de **D**.

**D** est :

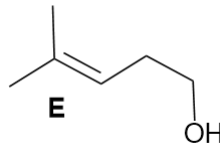


- b) Proposer un solvant adapté à cette étape et préciser les précautions expérimentales à mettre en place.

Il s'agit d'une étape de synthèse magnésienne. On peut donc proposer d'utiliser un étheroxyde comme l'éther diéthylique  $\text{Et}_2\text{O}$  ou le tétrahydrofurane THF. La synthèse doit être réalisée à l'abri de l'eau, du dioxyde de carbone et de l'oxygène. On utilise donc une verrerie sèche, un solvant anhydre et une garde à  $\text{CaCl}_2$  en haut du montage à reflux.

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

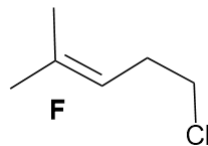
**E** est :



Le mécanisme est celui de l'addition d'un organomagnésien sur un aldéhyde, comme décrit dans le cours.

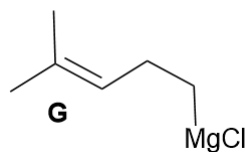
- II.5 Identifier la structure de **F**.

**F** a pour structure, d'après la réaction de l'énoncé :



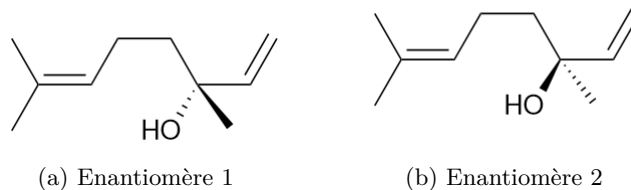
- II.6 Identifier la structure de **G**.

**G** a pour structure, d'après la réaction de l'énoncé :



- 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 ?

On obtient en réalité deux énantiomères puisqu'il y a création d'un carbone asymétrique :



Ces deux énantiomères sont obtenus en même proportion et c'est donc un mélange racémique.

Pour séparer ce mélange, il faut procéder par dédoublement racémique.

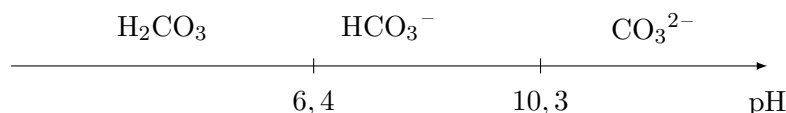
### III A propos du carbonate de calcium

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

#### III.1 Etude des propriétés acido-basiques

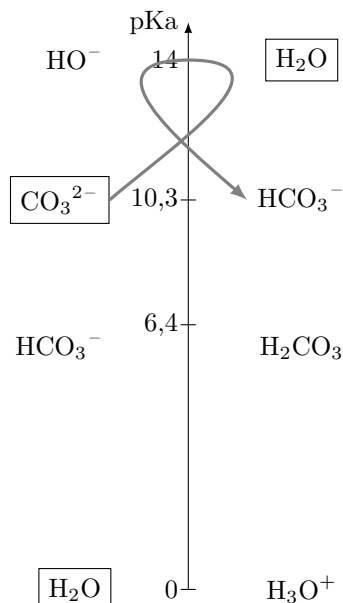
III.1 Dresser le diagramme de prédominance associé aux couples acido-basiques considérés.

$\text{CO}_3^{2-}$  peut former les espèces  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . On peut dresser le diagramme de prédominance :

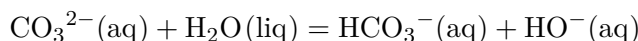


III.2 Déterminer la composition et le pH d'une solution contenant initialement des ions carbonates à  $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'état initial a pour espèce active uniquement les ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  à  $C_o = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On peut dresser le diagramme des pKa et déterminer la RP avec la règle du gamma.



La RP est donc la réaction :



Il s'agit d'un EC de constante  $K^o = 10^{-(14-10,3)} = 10^{-3,7}$ . On peut alors déterminer l'état final avec la loi d'action des masses :

$$K^o = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{HO}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]C^o} = \frac{x_f^2}{[\text{CO}_3^{2-}]_o - x_f}$$

On peut alors résoudre cette équation à l'aide de la calculatrice et trouver  $x_f = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On a finalement :

EF	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{HO}^-$
C ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$

On peut finalement calculer le pH par deux méthodes :

$$pH = pK_e + \log([\text{HO}^-]) = 14 + \log(1,3 \cdot 10^{-2}) = 11,1$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}\right) = 11,1$$

#### 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.

On a pas de réaction simultanée avec les ions calcium mais les ions carbonates sont une polybase donc on a :

$$s = [\text{Ca}^{2+}]$$

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

III.4 Déterminer chacune des concentrations en  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  en fonction des constantes de réaction nécessaire ainsi que des concentrations en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ .

On a donc :

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Pour un système à l'équilibre, c'est-à-dire une solution saturée, on a :

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{C^o}$$

Donc :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s C^o}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

Par ailleurs, peut écrire les équilibres acido-basiques et en déduire les relations suivantes :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] C^o}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-] C^o}$$

On en déduit :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2} C^o} = \frac{K_s C^o [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ca}^{2+}] K_{a2}}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1} C^o} = \frac{K_s C^o \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2} [\text{Ca}^{2+}]}$$

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

D'après les relations de la question précédente :

$$\begin{aligned} s &= [\text{CO}_3^{2-}] \times \left( 1 + \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{CO}_3^{2-}]} \right) \\ &= \frac{K_s C^o}{[\text{Ca}^{2+}]} \times \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2} C^o} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2} C^o} \right) \\ &= \frac{K_s C^o}{s} \times \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2} C^o} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2} C^o} \right) \end{aligned}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{K_s C^o \times \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2} C^o} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2} C^o} \right)} \\ &= \sqrt{K_s C^o \times \left( 1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a2}} + \frac{10^{-2pH}}{K_{a1} K_{a2}} \right)} \\ &= \sqrt{K_s C^o \times (1 + 10^{pK_{a2} - pH} + 10^{pK_{a1} + pK_{a2} - 2pH})} \end{aligned}$$

III.6 Faire l'application numérique pour pH = 8,0 et pH = 10,0.

On peut faire l'application numérique pour pH = 8,0 :

$$s = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et pour  $\text{pH} = 10,0$  :

$$s' = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

FIN DE L'ÉNONCÉ