

Durée : 4 h 00 (1 h 30 + 2 h 30)

Coefficient: 6

Toutes les calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques, dont la surface de base ne dépasse pas 21 cm de long et 15 cm de large, sont autorisées à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimantes.

## CHIMIE MINÉRALE

Quatre parties indépendantes à traiter obligatoirement.

Les données nécessaires à la résolution de chaque exercice sont à choisir parmi celles fournies page 3.

### 1 - ÉLABORATION DU ZINC : DIAGRAMME D'ELLINGHAM

#### 1.1 Construction du diagramme d'Ellingham

On considère l'intervalle de température 300 K, 2 000 K. On applique l'hypothèse d'Ellingham ( $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  sont supposés indépendants de la température).

1.1.1. Établir les expressions de la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta_f G_1^0(T)$  de formation de l'oxyde de zinc, pour la réaction de référence mettant en jeu une mole de dioxygène.

1.1.2. Etablir l'expression de la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta_f G_1^0(T)$  de formation du monoxyde de carbone, pour la réaction de référence mettant en jeu une mole de dioxygène.

1.1.3. Représenter sur le même graphe  $\Delta_f G_1^0(T)$  et  $\Delta_f G_1^0(T)$ .

Echelles :    abscisses                    1 cm →    100 K  
                  Ordonnées                    1 cm →    40 kJ.mol<sup>-1</sup>

#### 1.2 Application

1.2.1. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre correspondant à la réaction entre C et ZnO, à 1 000°C (1273 K).

1.2.2. Dans une enceinte de volume invariable dans laquelle on a fait préalablement le vide, on introduit du carbone et de l'oxyde de zinc en quantités suffisantes pour qu'à l'équilibre ces deux espèces soient encore présentes. L'enceinte est thermostatée et la température d'équilibre est fixée à 1 000°C.

Quelles seront les pressions partielles de zinc, de monoxyde de carbone à l'équilibre ?  
Quelle sera la pression totale à l'équilibre ?

1.2.3. Que se passerait-il si on laissait réagir à 1 000°C un mélange de carbone et d'oxyde de zinc dans un récipient dont on maintiendrait la pression constante et égale à la pression atmosphérique de 1 bar ?

## 2 - PRÉCIPITATION DU SULFURE DE ZINC EN SOLUTION AQUEUSE

2.1. On fait barboter du sulfure d'hydrogène gazeux dans l'eau, sous une pression de 1 bar, à 20°C, jusqu'à l'obtention d'une solution saturée en H<sub>2</sub>S. La solubilité de H<sub>2</sub>S dans l'eau est alors 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Déterminer le pH de cette solution, ainsi que les concentrations molaires de toutes les espèces en solution.

2.2. À un litre de la solution précédente, on ajoute (sans variation de volume) 10<sup>-2</sup> mole de nitrate de zinc. Y a-t-il précipitation de sulfure de zinc ?

2.3. On peut faire varier le pH de la solution du paragraphe 2.2 (par addition d'acide fort ou de base forte) tout en maintenant la saturation de H<sub>2</sub>S (on admet donc que la concentration molaire en H<sub>2</sub>S reste égale à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>).

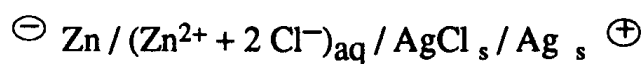
Dans quel domaine de pH doit-on maintenir la solution pour que 99,9 % du zinc au moins soit précipité sous forme de sulfure ?

2.4. On place maintenant 10<sup>-2</sup> mole de sulfure de zinc solide dans un litre de solution tampon à pH = 10.

Quelle est l'espèce soufrée prédominante à ce pH ? (SH<sub>2</sub> ? , SH<sup>-</sup> ? , S<sup>2-</sup> ?) Quelle est la quantité de sulfure de zinc qui se dissout ?

## 3 - ÉTUDE D'UNE PILE

On réalise la pile électrochimique suivante :



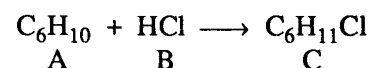
La f.é.m. de cette pile est E = 1,053 V à 298 K sous 1 bar. La concentration de la solution de chlorure de zinc est égale à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

3.1. Écrire les réactions intervenant aux électrodes et la réaction globale dans la pile.

3.2 Déterminer le potentiel rédox standard du couple AgCl<sub>s</sub> / Ag<sub>s</sub> à 298 K.

## 4 - ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'HYDROCHLORATION DU CYCLOHEXÈNE

Le chlorure d'hydrogène (B) réagit sur le cyclohexène (A) avec formation de chlorocyclohexane (C), selon la réaction :



On réalise une série d'expériences à 25°C, où l'on mesure la vitesse initiale v<sub>0</sub> de la réaction en fonction des concentrations molaires initiales [A]<sub>0</sub> en cyclohexène et [B]<sub>0</sub> en chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Les diverses espèces sont dans un solvant approprié et le volume réactionnel est constant et égal à 1 litre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Expérience	1	2	3	4
[A] <sub>0</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	0,470	0,470	0,470	0,313
[B] <sub>0</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	0,235	0,328	0,448	0,448
V <sub>0</sub> (mol.s <sup>-1</sup> )	15,7.10 <sup>-9</sup>	30,6.10 <sup>-9</sup>	57,1.10 <sup>-9</sup>	38,0.10 <sup>-9</sup>

4.1. On désigne respectivement par  $p$  et  $q$  les ordres partiels initiaux de la réaction par rapport au cyclohexène A et au chlorure d'hydrogène B. Exprimer la loi de vitesse initiale de cette réaction en fonction de  $p$  et  $q$ .

4.2. Déterminer  $p$

4.3. Déterminer  $q$ , puis l'ordre global de la réaction.

4.4. Calculer la constante de vitesse de la réaction.

4.5. On réalise dans les conditions précédentes (volume réactionnel constant de 1 litre) un mélange contenant 0,470 mol.L<sup>-1</sup> de cyclohexène et 0,470 mol.L<sup>-1</sup> de chlorure d'hydrogène.

Si l'ordre global de la réaction est égal à 3, établir la loi de vitesse de la réaction en fonction de la concentration molaire [A] en cyclohexène à la date  $t$ , et l'intégrer.

En déduire le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  (calcul littéral puis application numérique).

#### DONNÉES :

	Zn solide	ZnO solide	O <sub>2</sub> gaz	C graphite	CO gaz
(kJ.mol <sup>-1</sup> )		- 348,3			- 110,5
S <sub>(298)</sub> <sup>0</sup> (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	41,6	43,6	205	5,7	197,6

$\Delta_f H_{fus}^0$ (Zn)	= 6,7 kJ.mol <sup>-1</sup>
$\Delta_f H_{vap}^0$ (Zn)	= 114,8 kJ.mol <sup>-1</sup>
température de fusion : $t_f$ (Zn)	= 420°C (693 K)
température d'ébullition : $t_E$ (Zn)	= 907°C (1180 K)
$t_f$ (ZnO)	= 1975°C (2248 K)
$pK_{A1}(H_2S/HS^-) = 7,0$	$pK_{A2}(HS^-/S^{2-}) = 13,0$
$pK_S(ZnS)$	= 22,8 (à 298 K)
R	= 8,315 J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
F	= 96485 C.mol <sup>-1</sup>
$E^0(Zn_{aq}^{2+}/Zn_s)$	= - 0,76 V (à 298 K)
$\frac{RT}{F} \ln x$	= 0,059 log $x$ (à 298 K)

## I - La substitution nucléophile

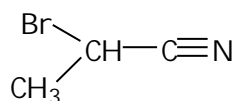
Proposer une explication détaillée pour chacune des observations expérimentales suivantes :

1 - Dans les mêmes conditions expérimentales (T,P, concentrations), le 1-bromobutane réagit beaucoup plus vite que le bromure de tertibutyle (2-bromo-2-méthylpropane) avec l'iodure de sodium dans l'acétone anhydre, mais le bromure de tertibutyle réagit plus vite que le 1-bromobutane avec le nitrate d'argent dans l'éthanol.

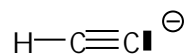
2 - Le bromométhoxyméthane donne plus facilement une substitution  $S_N1$  que le bromométhane.

3 - Le butan-1-ol ne réagit pas avec NaBr dans l'eau, mais donne du 1-bromobutane si on rajoute un peu d'acide bromhydrique dans la solution aqueuse.

4 - Si on traite le (S)-2-bromopropanonitrile :



par l'ion acétylure ,



la loi de vitesse est du type :

$$v = k. [\text{RBr}] \left[ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} \ominus \right]$$

et la configuration du produit final de formule brute  $C_5H_5N$  est encore (S).

5 - L'hydrolyse de type  $S_N1$  du 3-chloro-3-méthylpent-1-ène fournit un alcool primaire en plus de l'alcool normalement attendu.

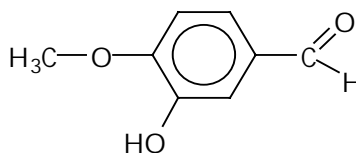
## II - Problème :

Synthèse de l'hespéritine

*Les parties 1-, 2- et 3- sont indépendantes.*

L'hespéritine est un principe actif qui diminue la résistance des capillaires. Cette synthèse fait intervenir une réaction de condensation entre deux produits A et B dont nous détaillons l'obtention.

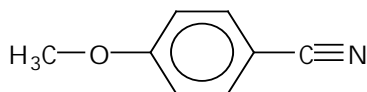
### 1 - Obtention de A



1 - 1 L'action de l'acide nitrique sur le méthoxybenzène forme un mélange  $A_1$  et  $A'_1$ . Donner les structures de  $A_1$  et  $A'_1$  et le mécanisme de cette réaction.

1 - 2 Par réduction de l'un des deux composés précédents on obtient la 4-méthoxyaniline sur laquelle on fait réagir à basse température l'acide nitreux : on obtient le composé A<sub>2</sub>. Quelle est la structure de A<sub>2</sub> ?

1 - 3 Comment peut-on obtenir, à partir de A<sub>2</sub>, le composé A<sub>3</sub> de formule :



1 - 4 L'hydrolyse acide de A<sub>3</sub> conduit à A<sub>4</sub>. L'action de l'acide nitrique sur A<sub>4</sub> permet d'obtenir A<sub>5</sub>. Donner la structure de A<sub>5</sub> et justifier l'orientation de la réaction.

1 - 5 On réalise successivement :

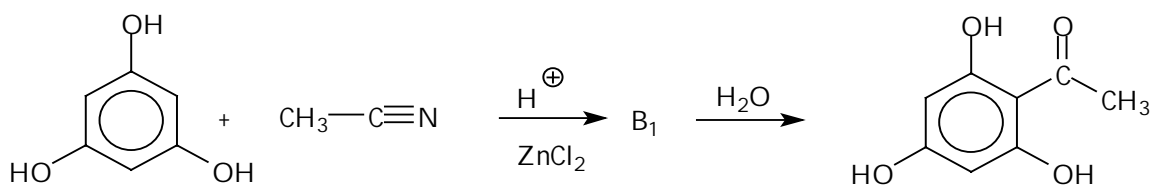
- la réduction de A<sub>5</sub> en A<sub>6</sub> (les conditions expérimentales sont telles que la fonction acide n'est pas altérée) ;

- l'action de l'acide nitreux sur A<sub>6</sub>, suivie d'une hydrolyse conduisant à A<sub>7</sub>

Donner les structures de A<sub>6</sub> et A<sub>7</sub>

1 - 6 On transforme A<sub>7</sub> en chlorure d'acide : proposer un agent chlorurant ; comment passer de ce chlorure d'acide au composé A ?

## 2 - Obtention de B :



B est obtenu par action du phloroglucinol sur l'acétonitrile, suivie d'une hydrolyse:

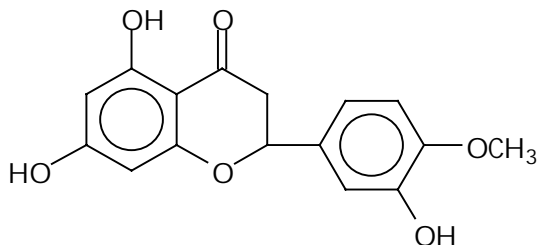
Donner la structure de B<sub>1</sub> sachant que ce produit contient une fonction imine.

## 3 - Condensation

La condensation des produits A et B en milieu basique suivie d'une déshydratation conduit à une chalcone C.

3 - 1 Donner la structure de C et détailler le mécanisme d'obtention.

3 - 2 En milieu acide sulfurique à 100°C, C se cyclise en hespéritine :



Proposer un mécanisme pour cette réaction.