Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2001, filière PC

Chimie 1

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie I, A : la chimie à petite échelle
- Partie I, B : synthèse de composés azoïques
- Partie II, A et B : les éléments magnésium et zinc, l'alliage MgZn2
- Partie II, C : magnésium et zinc en solution
- Partie II, D : étude développée du zinc

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/pc/2001/chimie1

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

CHIMIE 1

DURÉE : 4 heures

Distribuer aux candidats deux feuilles de papier millimétré

L'usage des calculatrices programmables et alphanumériques n'est pas autorisé.

Mise en garde

Toute démonstration illisible ou incompréhensible sera considérée comme fausse.

Les parties I et II sont indépendantes

PARTIE I

Synthèses en série aromatique

Données

• Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: H : 1 C : 12 N : 14 O : 16

• Données spectroscopiques de RMN

Déplacements chimiques (en ppm) de quelques protons caractéristiques (le proton ou groupe de protons concerné est en gras)	
$(CH_3)_4Si$	0
$R-CH_3$	0,8 à 1,5
$R_2C=CHR'$	5,2 à 5,7
$R-C\equiv C-H$	2,5 à 3,1
ROH	1,0 à 5,5
$R-C(=O)-CH_3$	2,0 à 2,6
$R-NH-C(=O)-R'$	5,0 à 8,5
$HC(=O)-NR_2$	7,8 à 8,2
$Ar-CH_3$	2,0 à 2,5
$Ar-H$	6,0 à 9,5

A - La Chimie à miniéchelle

La chimie à miniéchelle (ou "minichimie") utilise très peu de réactifs, ce qui présente des gains évidents en coût et en temps. Par contre, un soin méticuleux est indispensable lors des manipulations. Dans cette partie, nous allons étudier quelques réactions ainsi réalisées.

Le réactif initial est la 4-méthylaniline **A** ou *para*-toluidine. On réalise deux synthèses successives.

1 - Première synthèse : obtention du composé C à partir de la *para*-toluidine

Le protocole opératoire de la première étape est le suivant :

*- Obtention du composé **B** brut*

Dans un miniballon, dissoudre 107 mg de **A** dans 0,2 mL d'acide sulfurique concentré. Agiter jusqu'à complète dissolution du solide, puis refroidir dans la glace. Verser ensuite, goutte à goutte et avec précaution, 0,4 mL d'une solution obtenue en mélangeant 0,3 mL d'acide nitrique concentré et 0,1 mL d'acide sulfurique concentré. Maintenir la température en dessous de 5 °C. Une fois

l'addition terminée, laisser reposer 15 minutes à température ambiante. Verser le mélange réactionnel dans 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 40 %, refroidie dans de la glace. Agiter brièvement, filtrer sur entonnoir à verre fritté. Laver le solide avec 10 mL d'eau froide puis le laisser sécher. Le résidu solide ainsi obtenu fond à 75 °C.

- *Purification de* ***B***

Placer le solide dans un tube à essais et ajouter 2 mL d'éthanol à 95 %. Porter le mélange à ébullition pour dissoudre le solide. Si tout le solide n'est pas dissous, ajouter progressivement de l'éthanol tout en maintenant l'ébullition, et ce, jusqu'à dissolution complète du solide (le volume total d'éthanol ne doit pas dépasser 3 mL). Goutte à goutte, ajouter de l'eau dans la solution bouillante d'éthanol jusqu'à ce que la solution devienne légèrement trouble. Laisser refroidir à température ambiante, puis dans un bain de glace. Filtrer les cristaux jaunes à l'aide d'un entonnoir à verre fritté. Laisser sécher à l'air. Peser. On obtient 102 mg d'un produit **B** fondant à 79 °C.

1.1 - Quel est le rôle de l'acide sulfurique concentré ?
1.2 - Pourquoi maintient-on la température en dessous de 5 °C lors de l'addition du mélange sulfonitrique ?
1.3 - Quel est le rôle de la solution d'hydroxyde de sodium ?
1.4 - Proposer un mécanisme de formation de **B** en précisant quel est l'électrophile utilisé dans cette réaction et son mode d'obtention.
1.5 - Justifier succinctement la régiosélectivité de la réaction.
1.6 - Calculer le rendement de la synthèse.
1.7 - En quelques lignes, indiquer comment est mesurée une température de fusion.
1.8 - Quel est le nom de l'opération effectuée lors de la purification de **B** ? Expliquer le rôle de l'eau et le trouble observé lors de son addition à chaud.

- *Obtention du composé* ***C*** *à partir du composé* ***B***

Dissoudre 100 mg de **B** dans 0,5 mL d'acide éthanoïque pur, puis ajouter 0,2 mL d'anhydride éthanoïque. Porter à ébullition durant 15 min. Verser le mélange réactionnel dans 5 mL d'eau glacée. Le solide obtenu est filtré puis purifié. On isole ainsi le solide **C**.

Son spectre RMN du proton réalisé dans un mélange de chloroforme et de DMSO deutériés présente les signaux suivants :

δ = 2,2 ppm, singulet, intégration 3 H,
δ = 2,5 ppm, singulet, intégration 3 H,
δ = 7,3 ppm, doublet, intégration 1 H,
δ = 7,5 ppm, doublet, intégration 1 H,
δ = 8,0 ppm, singulet, intégration 1 H,
δ = 8,14 ppm, large singulet, intégration 1 H.

1.9 - Ecrire la formule semi-développée de **C**.
1.10 - Attribuer, dans la mesure du possible, les signaux de RMN aux différents groupes de protons de **C**. Expliquer pourquoi on observe un singulet large à 8,14 ppm.
1.11 - Donner le mécanisme de formation de **C**.
1.12 - Pourquoi utilise-t-on l'anhydride éthanoïque de préférence à l'acide éthanoïque ? Quel autre réactif aurait-on pu également utiliser ? Indiquer le mode d'obtention de ce réactif et de l'anhydride éthanoïque à partir de l'acide éthanoïque.

Tournez la page S.V.P.

2 - Deuxième synthèse : obtention du composé F à partir de la *para*-toluidine

*- Obtention du composé **D** à partir du composé **A***

A réagit avec l'anhydride éthanoïque en solution dans de l'acide éthanoïque. On obtient le composé **D** dont le spectre RMN du proton réalisé dans du chloroforme deutérié présente les signaux suivants :

δ = 2,12 ppm, singulet, intégration 3 H,
δ = 2,30 ppm, singulet, intégration 3 H,
δ = 7,15 ppm, doublet, intégration 2 H,
δ = 7,35 ppm, doublet, intégration 2 H,
δ = 8,14 ppm, large singulet, intégration 1 H.

2.1 - Ecrire la formule semi-développée de **D**.
2.2 - Attribuer les signaux de RMN aux différents groupes de protons de **D**.

*- Obtention du composé **E** à partir du composé **D***

D réagit avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés. On obtient le produit **E**.

2.3 - Ecrire la formule semi-développée de **E**.
2.4 - Justifier soigneusement la régiosélectivité de la réaction de passage de **D** à **E**.

*- Obtention du composé **F***

E subit une hydrolyse basique pour conduire au produit **F**.

2.5 - Ecrire la formule semi-développée de **F**.
2.6 - Proposer un mécanisme réactionnel pour le passage de **E** à **F**.

3 - Conclusion

Après avoir comparé **B** et **F**, indiquer comment on pourrait distinguer ces deux composés en RMN du proton.

B - <u>Synthèse de composés azoïques</u>

Les composés azoïques peuvent selon les cas être utilisés comme indicateurs colorés mais aussi comme colorants.

Nous envisagerons la synthèse d'un tel composé à partir du composé **B** précédent et de phénol.

1 - Préparation du composé M à partir du phénol

1.1 - Le phénol étant un acide faible dans l'eau, l'action d'une base forte, telle que l'hydroxyde de sodium, suffit à former l'ion phénolate. Le phénolate de sodium, quant à lui, réagit aisément avec l'iodométhane pour donner l'éther-oxyde correspondant **G**. Ecrire l'équation-bilan de la réaction permettant de passer du phénol au phénolate de sodium, puis celle conduisant du phénolate au composé **G**.

1.2 - L'action du dibrome en présence de $FeBr_3$ sur **G** donne un mélange de deux isomères, **J** et **K**. Ce mélange de **J** et **K** est traité avec du magnésium dans l'éther anhydre, puis avec du CO_2 solide (carboglace). Après hydrolyse, on isole deux composés, **L** et **M**, résultant respectivement de **J** et **K**. Dans le composé **M** les deux groupes portés par le cycle aromatique sont en position *ortho* et, en outre, **M** a une température d'ébullition inférieure à celle de **L**, ce qui permet de séparer assez aisément ces deux composés par distillation.

1.2.1 - Comment expliquer cette différence entre les températures d'ébullition de **L** et **M** ?

1.2.2 - Décrire succinctement les conditions opératoires d'une synthèse magnésienne à partir de **J** (ou de **K**).

1.2.3 - Ecrire les formules semi-développées de **J**, **K**, **L** et **M**.

1.2.4 - Connaissant les potentiels standard des couples I_2 / I^- et $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$:

$$E°(I_2 / I^-) = + 0{,}54 \text{ V et } E°(S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) = + 0{,}08 \text{ V},$$

on se propose d'effectuer le dosage de l'organomagnésien obtenu à partir de 0,1 mole de **J** (ou de **K**). On considère qu'après réaction, on obtient 80 mL d'un mélange réactionnel dont on prélève 0,5 mL que l'on ajoute à 10 mL d'une solution de diiode dans le benzène.

Il faut, après réaction, 17,5 mL d'une solution aqueuse de $S_2O_3^{2-}$ à 0,1 $mol.L^{-1}$ pour décolorer le diiode en excès, au lieu des 25 mL nécessaires si l'on ne met pas 0,5 mL de mélange réactionnel en présence de diiode.

1.2.4.1 - Donner les équations-bilans des réactions ayant lieu au cours du dosage envisagé. Pourquoi peut-on parler de dosage de l'organomagnésien à propos de la manipulation ainsi décrite ?

1.2.4.2 - Pourquoi n'utilise-t-on pas une solution aqueuse de diiode ? Expliquer succinctement pourquoi I_2 est soluble dans le benzène.

1.2.4.3 - Pourquoi, enfin, lors du dosage, est-il nécessaire d'opérer lentement tout en agitant vigoureusement ?

2 - Préparation du composé azoïque P

2.1 - Ecrire l'équation-bilan de l'action du nitrite de sodium sur **B** en présence d'acide chlorhydrique. Donner la formule du composé **N** obtenu .

2.2 - L'action d'une solution d'hydroxyde de sodium sur **M** conduit au composé **P**. **N** réagit ensuite avec **P** pour donner le produit **R** attendu.

2.2.1 - Ecrire la formule semi-développée de **P**.

2.2.2 - Ecrire l'équation-bilan de la réaction conduisant à **R**. Donner la formule de ce composé et justifier le résultat final.

2.3 - Expliquer pourquoi les composés azoïques peuvent être classés parmi les colorants ou parmi les indicateurs colorés.

Tournez la page S.V.P.

PARTIE II

Le Magnésium et le Zinc

Données

• Données atomistiques

Numéros atomiques : du magnésium, Z = 12 du zinc, Z = 30

Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: Mg : 24,3 S : 32,1 Cl : 35,5 Zn : 65,4

Rayons atomiques en nm : r_{Mg} : 0,160 r_{Zn} : 0,138

Paramètres de la maille de magnésium en nm : a = 0,32 c = 0,52

Paramètres de la maille du zinc en nm : a = 0,27 c = 0,49

Règles de Slater pour le calcul des facteurs d'écrans $\sigma_{j \to i}$:

électron *i* / électron *j*	1*s*	n*s*, n*p*	n*d*, n*f*
n' < n – 1	–	1	1
n' = n – 1	–	0,85	1
n' = n	0,30	0,35	0,35 (*)
n' > n	0	0	0

(*) sauf si l'électron qui fait écran appartient à une O.A *s* ou *p* de même n, auquel cas $\sigma_{j \to i} = 1$.

Energie de l'électron 1*s* pour l'atome d'hydrogène, $\varepsilon_{1s}(H) = -13,6$ eV.

• Données thermodynamiques à 298 K

Pour As : $T_{fus} = 1090$ K

Pour H_2 : $S° = 130,6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Pour $H^+(aq)$: $S° = 0\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Pour $O_2(g)$: $S° = 205\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Pour $S^{2-}(g)$: $\Delta_f H° = 611\ kJ.mol^{-1}$

Pour Zn : $T_{fus} = 692$ K $\Delta_{fus} H° = 7,4\ kJ.mol^{-1}$

$T_{eb} = 1180$ K $\Delta_{eb} H° = 115,3\ kJ.mol^{-1}$

Pour Zn(s) : $S° = 41,6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Pour $Zn^{2+}(aq)$: $\Delta_f H° = -153,9\ kJ.mol^{-1}$ $S° = -112,1\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Pour $Zn^{2+}(g)$ $\Delta_f H° = 2783\ kJ.mol^{-1}$

Pour ZnO : $T_{fus} = 2248$ K

Pour ZnO(s) : $\Delta_f H° = -348,3\ kJ.mol^{-1}$ $S° = 43,6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Pour ZnS blende : $\Delta_f H° = -206\ kJ.mol^{-1}$

$E°(H_3O^+/H_2) = 0$ V ; $E°(O_2/H_2O) = +1{,}23$ V

Produit de solubilité de $Zn(OH)_2$: $K_s = 10^{-17}$

Pour l'équilibre : $Zn(OH)_2(s) + 2\ OH^- = Zn(OH)_4^{2-}$, la constante d'équilibre est égale à $10^{-1,5}$
Pour l'équilibre : $2\ H_2O = H_3O^+ + OH^-$, $K_e = 10^{-14}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
Constante de Faraday : $F = 96500\ C.mol^{-1}$
Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$

• Données à prendre en compte pour les calculs
$2{,}3\ RT/F = 0{,}06$ V
$\pi = 3{,}14$
$\sqrt{2} = 1{,}4$; $\sqrt{3} = 1{,}7$; $\sqrt{3/2} = 1{,}2$.

A - <u>Les Eléments</u>

1 - Leur place dans le tableau périodique

1.1 - Ecrire les structures électroniques du magnésium et du zinc dans leur niveau fondamental et rappeler les règles habituellement utilisées pour parvenir à ce résultat.

1.2 - A quelle famille d'éléments de la classification périodique appartiennent le magnésium et le zinc ?

1.3 - Envisager et expliquer les différentes possibilités de formation d'ions à partir du magnésium et du zinc.

1.4 - Calculer à partir du modèle de Slater les énergies de 1ère et de 2ème ionisation du magnésium et du zinc.

1.5 - Comparer l'énergie de 1ère ionisation du magnésium à celle de l'élément qui le suit dans la classification périodique. Le résultat est-il en accord avec la théorie de Slater ?

2 - Leur structure cristalline

2.1 - Faire un schéma de chacune des mailles définissant un assemblage compact d'atomes. Indiquer en la justifiant la coordinence dans chacun des cas.

2.2 - Calculer les compacités dans chaque cas.

2.3 - Les éléments magnésium et zinc cristallisent dans une maille hexagonale. Pour chaque élément, les mesures cristallographiques conduisent aux valeurs des paramètres a et c fournies dans les données. S'agit-il de structures hexagonales compactes ? Les réponses seront justifiées.

Tournez la page S.V.P.

B - L'alliage $MgZn_2$

1.1 - Citer les deux types de sites interstitiels existant dans une structure hexagonale compacte.

1.2 - Pour chaque site, calculer le rayon maximal r_{max} d'un atome susceptible de s'y insérer en fonction du rayon r de l'atome définissant la structure hexagonale compacte.

1.3 - L'alliage $MgZn_2$ peut être décrit à partir de l'empilement compact d'atomes de zinc. Pensez-vous que cet alliage soit un alliage d'insertion ou de substitution ? Argumenter votre réponse.

C - Le magnésium et le zinc en solution : deux exemples

1 - Le magnésium : complexation des ions Mg^{2+}

L'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) est un tétraacide H_4Y dont les constantes d'acidité sont :

$pK_{A1}(H_4Y / H_3Y^-) = 2,0$ $\quad pK_{A2}(H_3Y^- / H_2Y^{2-}) = 2,7$
$pK_{A3}(H_2Y^{2-} / HY^{3-}) = 6,2$ $\quad pK_{A4}(HY^{3-} / Y^{4-}) = 10,3.$

Le noir Eriochrome T (NET) est un triacide organique de formule H_3A. Il est commercialisé sous la forme d'un sel de sodium de formule NaH_2A dont les deux acidités sont faibles et caractérisées par les valeurs suivantes : $pK_{A2}(H_2A^- / HA^{2-}) = 6,2$ et $pK_{A3}(HA^{2-} / A^{3-}) = 11,6$. L'ion H_2A^- est rose, l'ion HA^{2-} est bleu et l'ion A^{3-} est orangé.

L'EDTA donne un complexe incolore avec l'ion Mg^{2+}, de formule $[MgY]^{2-}$, dont la constante globale de formation β est donnée par la relation : $\log \beta = 8,7$.
Le NET donne également avec l'ion Mg^{2+} un complexe rouge, de formule $[MgA]^-$, dont la constante globale de formation β' est donnée par la relation : $\log \beta' = 7,1$.

1.1 - Tracer les diagrammes de prédominance de l'EDTA et du NET en fonction du pH ainsi que les diagrammes de prédominance des complexes et des ions en fonction du pMg.

On effectue le dosage d'un volume $V_0 = 20,0$ mL d'une solution d'ions Mg^{2+} tamponnée à pH = 10,3 par une solution d'EDTA de concentration $C_1 = 0,010$ mol.L^{-1} en présence de NET comme indicateur. Le virage de l'indicateur a lieu pour un volume versé $V_e(EDTA) = 14,0$ mL.

1.2 - Ecrire les équations-bilans de toutes les réactions qui se déroulent en solution et interpréter le virage observé. Pourquoi est-il nécessaire de tamponner le milieu ?

1.3 - Déterminer la concentration initiale de la solution d'ions Mg^{2+}.

1.4 - Etablir les expressions $pY = f(x)$ avec $pY = -\log([Y^{4-}])$ et $x = V/V_e$
1.4.1 - pour $0 < V < V_e$,
1.4.2 - pour $V > V_e$.

1.5 - Donner l'ordre de grandeur de pY lorsque $V = V_e$.

2 - Le zinc : étude électrochimique du couple Zn (II) / Zn

2.1 - Potentiel standard d'oxydoréduction

Dans un solvant donné, le potentiel standard d'un couple rédox est évalué par rapport au potentiel standard de l'électrode normale à hydrogène (pris comme zéro conventionnel), fonctionnant dans ce même solvant.
Vérifier que le potentiel standard $E°(Zn^{2+} / Zn)$ du couple Zn^{2+} / Zn en solution aqueuse à 25 °C est égal à – 0,76 V.

2.2 - Diagramme potentiel-pH du zinc en solution aqueuse

2.2.1 - Tracer le diagramme potentiel-pH du zinc en solution aqueuse pour une concentration maximale en espèces dissoutes égale à 10^{-3} mol.L^{-1} en précisant les domaines d'existence ou de prédominance de Zn^{2+}, $Zn(OH)_2$,, $Zn(OH)_4^{2-}$ et Zn(s).

Echelles : En abscisse : 1 cm par unité de pH ; En ordonnée : 1 cm pour 0,2 V.

2.2.2 - En écrivant les réactions mises en jeu dans chaque cas, expliquer les possibilités d'attaque du zinc par une solution d'acide fort à 1 mol.L^{-1} puis par une solution de base forte à 1 mol.L^{-1}.

2.2.3 - Sachant que le potentiel standard du couple Fe^{3+} / Fe^{2+} vaut + 0,77 V et que celui du couple $Fe^{3+} / Fe(s)$ vaut – 0,037 V, calculer le potentiel standard du couple $Fe^{2+} / Fe(s)$.

2.2.4 - En tenant compte des valeurs calculées aux questions C.2.1 et C.2.2.3 et sachant que le potentiel standard du couple $Ni^{2+} / Ni(s)$ vaut – 0,25 V, utilisera-t-on du nickel ou du zinc pour protéger le fer d'une éventuelle corrosion ? Justifier le choix.

D - <u>Etude développée du zinc</u>

1 - Etude de quelques composés du zinc

1.1 - Etude du binaire Zn-As

Le diagramme de cristallisation du binaire zinc-arsenic, sous une pression de 1 bar, donné à la *figure* 1 *page* 10, montre l'existence de deux composés définis de fraction molaire en As :

$$x_1 = 0,40 \text{ et } x_2 = 0,67.$$

1.1.1 - Quelle est la formule des composés correspondant aux fractions molaires x_1 et x_2 ?

1.1.2 - Donner la nature des phases et leur contenu dans les domaines numérotés de ① à ⑨ sur la figure.

1.1.3 - En considérant que la pression n'est pas ici un facteur d'équilibre, déterminer la variance aux points notés **B**, **C**, **E** et **F**.

1.1.4 - On introduit dans une enceinte maintenue à une température constante de 400 °C un liquide dont la fraction molaire en As est égale à 0,85 et la température égale à 1000 °C. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique, en précisant la nature des phases en présence.

Tournez la page S.V.P.

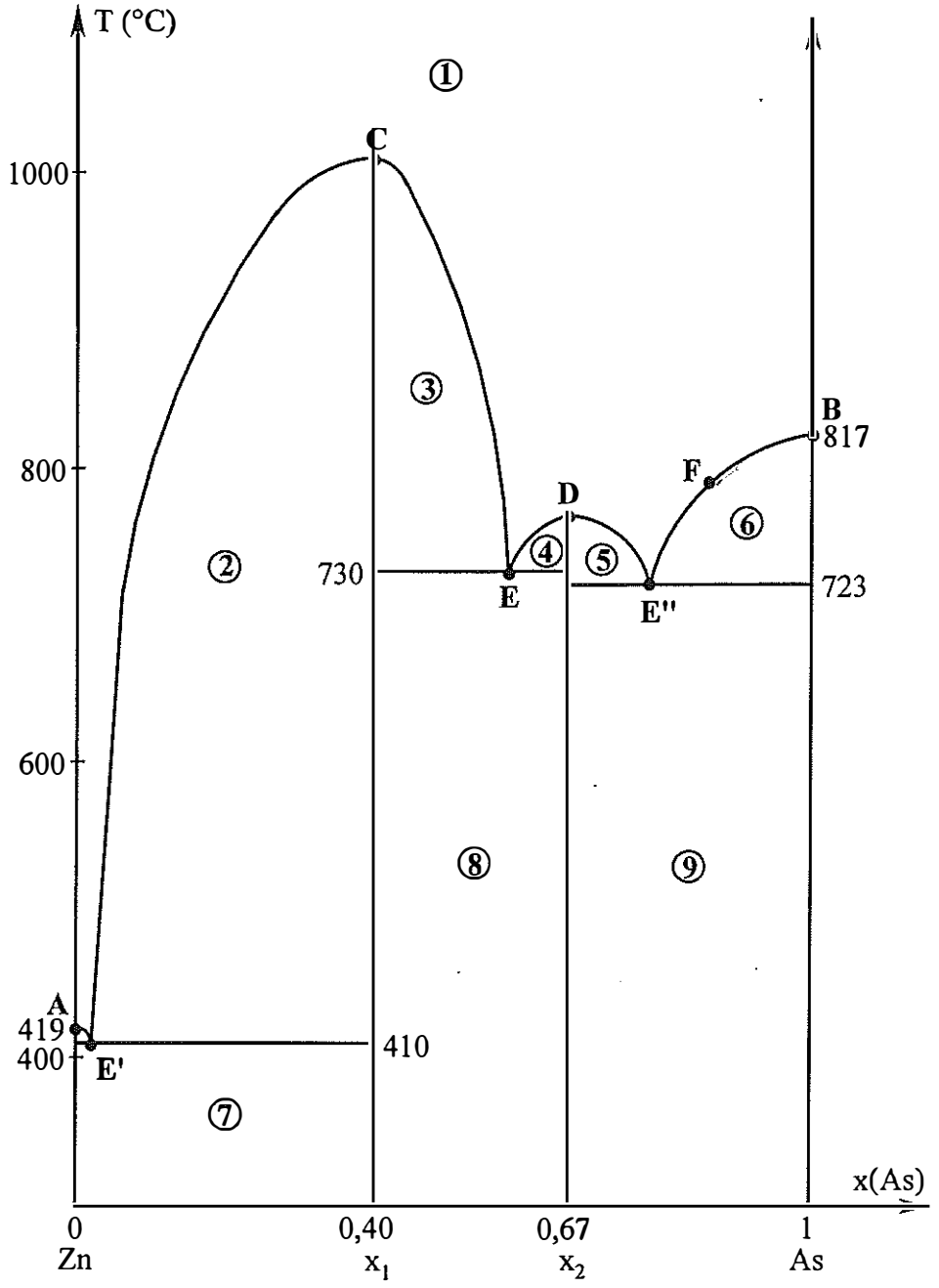


Figure 1. Diagramme binaire solide-liquide zinc-arsenic

1.2 - Le sulfure de zinc ZnS dans sa forme blende

1.2.1 - Faire un schéma de la maille élémentaire de la blende. Déterminer le nombre de motifs par maille.

1.2.2 - Calculer l'énergie réticulaire E_{ret} de la blende, définie comme l'énergie du processus de constitution du cristal à partir de ses ions gazeux infiniment éloignés les uns des autres.

1.2.3 - La masse volumique de la blende est égale à 4080 $kg.m^{-3}$. Donner la relation permettant le calcul du paramètre a de la maille de ZnS.

1.2.4 - Les rayons ioniques du Zn^{2+} et du S^{2-} sont respectivement égaux à 0,074 nm et 0,184 nm ; les rayons covalents du zinc et du soufre sont respectivement égaux à 0,131 nm et 0,104 nm. Sachant que pour la blende le paramètre a est de 0,541 nm, que peut-on conclure pour la liaison Zn–S dans la blende ?

1.3 - L'oxyde de zinc non stœchiométrique

1.3.1 - Les calculs relatifs à l'oxyde de zinc montrent que celui-ci n'est pas rigoureusement stœchiométrique et que sa formule, dans certaines conditions de pression partielle de dioxygène, peut s'écrire ZnO_{1-x}.
En quoi consiste cette non-stœchiométrie de l'oxyde de zinc ? Quels paramètres vont être modifiés par rapport à ceux du cristal parfait ZnO ?

1.3.2 - En considérant que les défauts en oxygène peuvent se traduire par l'équilibre

(1) $O^{2-} = 1/2\ O_2 + 2e^-$,

quelle propriété électrique pourra-t-on attendre pour ZnO_{1-x} ?

1.3.3 - γ étant la conductivité du cristal, l'expérience montre que :

$\ln \gamma = A - 1/4 \ln P_{O_2}$.

Retrouver cette relation à partir de l'équilibre **(1)** mis en jeu précédemment.

2 - La métallurgie du zinc

Le zinc est préparé par réduction de son oxyde ZnO(s). On se propose d'effectuer l'étude thermodynamique de la réaction en supposant que dans les domaines de température où il ne se produit pas de changement de phase, les enthalpies de formation $\Delta_f H°$ sont indépendantes de la température.

2.1 - Etude de l'oxydation du zinc

Considérons la réaction :

(2) $2\ Zn + O_2 = 2\ ZnO$

2.1.1 - Pour des températures variant de 500 K à 2000 K, établir les expressions de la variation d'enthalpie libre standard de la réaction **(2)** notée $\Delta_r G_2^0$ en fonction de T. Préciser, pour chaque formule établie, le domaine de température dans lequel elle s'applique.

Tournez la page S.V.P.

2.1.2 - Représenter sur un graphique les variations de $\Delta_r G_2^\circ$ en fonction de la température
Echelles : En abscisse : 10 cm pour 1000 K ; En ordonnée : 5 cm pour 100 kJ.

2.2 - Etude de l'oxydation du carbone

L'oxydation du carbone donne lieu aux équilibres **(3)** et **(4)** ci-après pour lesquels les variations d'enthalpies libres standard, $\Delta_r G_3^\circ$ et $\Delta_r G_4^\circ$, sont indiquées :

(3) $C + O_2 = CO_2$ $\Delta_r G_3^\circ = -393300 - 3\,T$ $J.mol^{-1}$

(4) $2\,C + O_2 = 2\,CO$ $\Delta_r G_4^\circ = -220900 - 179\,T$ $J.mol^{-1}$.

2.2.1 - En déduire l'expression de $\Delta_r G_5^\circ$, variation de l'enthalpie libre standard de la réaction **(5)**, qui intervient également au cours de l'oxydation du carbone :

(5) $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ $\Delta_r G_5^\circ$

2.2.2 - Représenter sur le graphique précédent les variations des enthalpies libres standard pour les réactions **(3)**, **(4)** et **(5)** (mêmes échelles en abscisse et en ordonnée que précédemment).

2.2.3 - Préciser sur le graphique les domaines de prédominance du carbone, du monoxyde de carbone et enfin du dioxyde de carbone, en présence de dioxygène.

2.3 - Réduction de ZnO

2.3.1 - Combien de points d'intersection existe-t-il entre les courbes relatives à $\Delta_r G_4^\circ$ et $\Delta_r G_5^\circ$ et celle relative à $\Delta_r G_2^\circ$?
Déterminer à partir du diagramme la température correspondant à ce(s) point(s) de rencontre.

2.3.2 - Expliquer comment, par simple lecture du graphique, il est possible de déterminer les domaines de température dans lesquels l'oxyde de zinc est réductible :
2.3.2.1 - par le carbone,
2.3.2.2 - par le monoxyde de carbone.

2.3.3 - Proposer une méthode pour la préparation industrielle du zinc à partir de son oxyde.

Fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Titrages et dosages
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Diagrammes potentiel-pH
- Réactions acide-base
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/pc