

## CONCOURS ARTS ET MÉTIERS ParisTech - ESTP - POLYTECH

### Épreuve de Chimie PC

Durée 3 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

---

**L'usage de calculatrices est autorisé.**

#### AVERTISSEMENT

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que

- les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation au même titre que les calculs ;
- les résultats numériques sans unité ou avec une unité fautive ne seront pas comptabilisés ;
- les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés par un chiffre écrit entre crochets et en caractères gras : **[1]**, par exemple. Pour alléger l'écriture, les candidat(e)s peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie « utile » qui intervient dans la réaction considérée ;
- les données numériques ainsi que les informations relatives aux spectres IR et aux spectres R.M.N. sont répertoriées en fin d'épreuve ;
- **le document-réponse (recto-verso) devra être complété puis remis avec la copie.**

Le **zinc** est un métal de couleur bleu-gris très utilisé dans l'industrie. Une grande moitié de la production mondiale est utilisée pour protéger l'acier de la corrosion. Il entre aussi dans la constitution de générateurs électrochimiques ou d'alliages (par exemple le laiton).

## PREMIERE PARTIE L'OXYDE DE ZINC ZnO

Parmi les différents composés du zinc utilisés dans l'industrie, on peut trouver l'oxyde de zinc ZnO. Sous forme d'une poudre blanche, il est largement utilisé comme additif dans de nombreux matériaux (utilisé comme pigment appelé « blanc de zinc »), dans les piles « boutons », dans les crèmes solaires comme filtre UV ...

### PARTIE A : ETUDE DU CRISTAL ZnO

ZnO est un cristal ionique qui peut exister selon la pression, sous trois structures cristallines différentes : l'hexagonale Würtzite stable à pression atmosphérique, la cubique Blende existant à des pressions élevées et la cubique Rocksalt existant à des pressions très élevées.

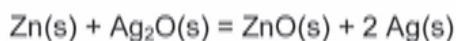
On s'intéresse par la suite à la structure Rocksalt :

- les ions oxyde  $O^{2-}$  occupent les sommets du cube et le centre de chaque face ;
- les ions zinc (II)  $Zn^{2+}$  occupent tous les sites octaédriques du cube.

- A1.** En utilisant les figures dessinées sur le document-réponse A, compléter la maille élémentaire de ZnO (vue en perspective et vue d'une face, en faisant apparaître sur cette dernière les éventuels contacts entre ions).
- A2.** Déterminer le nombre d'ions  $Zn^{2+}$  et  $O^{2-}$  contenus dans une maille élémentaire.
- A3.** A l'aide des rayons ioniques, déterminer le paramètre de maille  $a$ .
- A4.** Déterminer la masse volumique de l'édifice en  $g.cm^{-3}$ .

### PARTIE B : DETERMINATION DE GRANDEURS THERMODYNAMIQUES A L'AIDE D'UNE PILE

On souhaite déterminer expérimentalement les valeurs des grandeurs énergétiques relatives à la réaction de fonctionnement d'une pile bouton « oxyde d'argent - oxyde de zinc ».  
L'équation chimique de la réaction de fonctionnement de cette pile est :

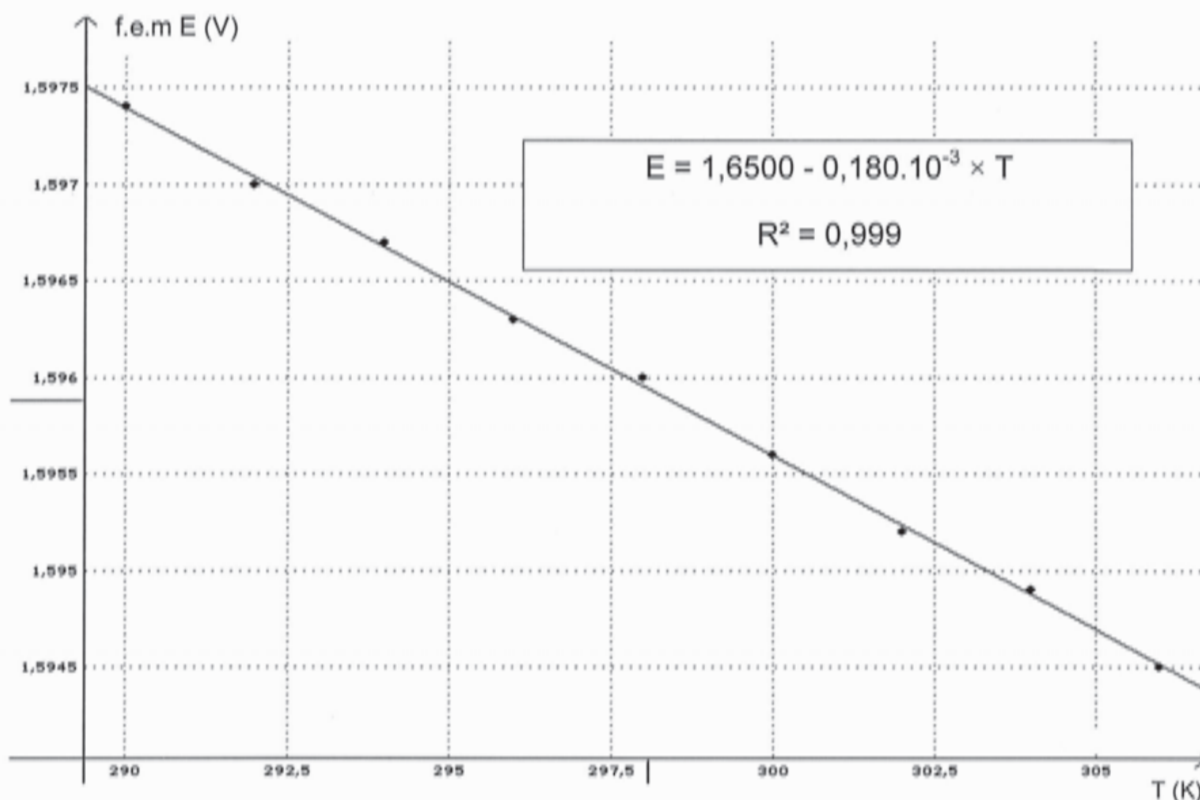


Toutes les espèces chimiques intervenant dans l'équation chimique sont dans leur état standard.

Pour étudier la variation de la f.e.m  $E$  aux bornes de la pile en fonction de la température, on place la pile bouton, reliée à un voltmètre, dans un bécher rempli de paraffine dans laquelle est placé un thermomètre. La paraffine est chauffée jusqu'à  $40^\circ C$ , puis on laisse refroidir lentement le système. A partir de  $33^\circ C$  (306 K) on mesure la f.e.m  $E$  de la pile à différentes températures jusqu'à une température de  $17^\circ C$  (290 K).

Les valeurs mesurées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous et illustrées par le graphique ci-après :

<b>T (K)</b>	306	304	302	300	298	296	294	292	290
<b>E (V)</b>	1,5945	1,5949	1,5952	1,5956	1,5960	1,5963	1,5967	1,5970	1,5974



- B1.** Ecrire les demi-équations électroniques en milieu basique relatives à chaque couple d'oxydo-réduction, permettant de retrouver l'équation chimique de la réaction de fonctionnement de la pile étudiée.
- B2.** Rappeler la relation entre la f.e.m E et l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$ .
- B3.** En supposant les conditions d'Ellingham vérifiées, déterminer les valeurs expérimentales de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de réaction  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$ .
- B4.** Calculer les valeurs théoriques des grandeurs standard  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  à l'aide des données fournies. Comparer aux valeurs expérimentales déterminées ci-avant, à l'aide d'un calcul d'écart relatif.

## DEUXIEME PARTIE LE ZINC EN SOLUTION AQUEUSE

*Le zinc métallique, utilisé pour protéger de la corrosion le fer contenu dans l'acier, peut être déposé en une couche protectrice par électrolyse (électrozingage) ou utilisé comme anode sacrificielle.*

### PARTIE C : DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR DE ZINC DÉPOSÉ SUR UNE RONDELLE

*On souhaite évaluer expérimentalement l'épaisseur d'une couche de zinc déposé sur une rondelle en acier.*

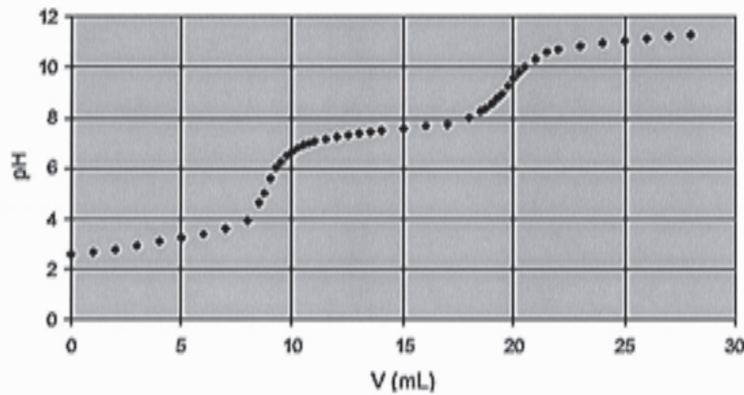
*La surface métallique  $S = 9,6 \pm 0,4 \text{ cm}^2$  de la rondelle en acier zingué est dans un premier temps oxydée par l'acide nitrique ( $\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ ) concentré pour dissoudre tout le zinc et une partie du fer en ions solubles  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .*

*Le titrage pH-métrique simultané des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , suivi du titrage redox des ions  $\text{Fe}^{2+}$  permet d'accéder à la quantité totale de zinc, puis à l'épaisseur « e » de zinc déposé sur la surface de la rondelle.*



Le traitement de la rondelle par l'acide conduit à l'obtention d'une solution  $S_0$  d'un volume total  $V_0 = 100 \text{ mL}$  contenant tous les ions cités ci-avant.

Dans un premier temps, on titre par pH-métrie un volume  $V_1 = 50,0 \pm 0,1 \text{ mL}$  de  $S_0$  par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire  $C = 0,050 \pm 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ . La courbe pH-métrique obtenue montre deux sauts :



- le premier saut pour un volume versé  $Ve_{q1} = 8,8 \pm 0,1 \text{ mL}$  correspond au titrage simultané des ions  $H^+$  et  $Fe^{3+}$  selon les équations chimiques :



- le second saut pour un volume versé  $Ve_{q2} = 19,8 \pm 0,1 \text{ mL}$  correspond au titrage simultané des ions  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  selon les équations chimiques :



Tous les résultats numériques seront présentés avec un nombre de chiffres significatifs pertinents et l'incertitude absolue correspondante.

- C1.** Rappeler le nom et le rôle des électrodes nécessaires à un titrage pH-métrique.
- C2.** Justifier que les ions  $H^+$  et  $Fe^{3+}$  soient titrés simultanément, et avant les ions  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ .
- C3.** Déterminer la quantité de matière totale en ions  $Zn^{2+}$  et ions  $Fe^{2+}$  dans les 100 mL de solution  $S_0$ .
- C4.** Une fois le titrage terminé, peut-on verser le contenu du bécher à l'évier ?

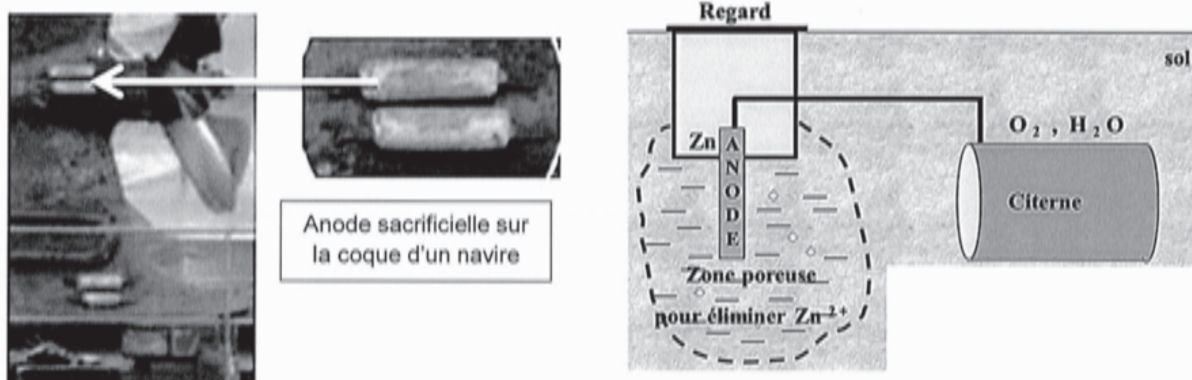
Dans un second temps, on titre en présence d'un indicateur coloré rédox (ferroïne) un volume  $V_2 = 10,0 \pm 0,1 \text{ mL}$  de la solution  $S_0$  par une solution de sulfate cérique ( $Ce^{4+} + SO_4^{2-}$ ) à la concentration  $C' = (2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Seuls les ions  $Fe^{2+}$  réagissent selon l'équation :  $Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$   
Le volume versé à l'équivalence vaut  $Ve_{q3} = 18,3 \pm 0,1 \text{ mL}$ .

- C5.** Déterminer la quantité de matière en ions  $Fe^{2+}$  dans les 100 mL de solution  $S_0$ .
- C6.** En déduire la quantité de matière en ions  $Zn^{2+}$  dans les 100 mL de solution  $S_0$ .
- C7.** En déduire l'épaisseur « e » de zinc déposé sur la rondelle en  $\mu\text{m}$ .

## PARTIE D : INTERET DU ZINC UTILISE COMME ANODE SACRIFICIELLE

La lutte contre la corrosion, permet de rallonger la durée de vie des objets en acier. On peut relier un morceau de zinc à l'objet en acier à protéger, comme dans le cas d'une plaque de zinc fixée sur la coque des navires ou d'une tige de zinc reliée à une citerne ou à une canalisation enterrée.



Pour comprendre le rôle d'une anode sacrificielle en zinc posée sur la coque d'un bateau, on réalise une série d'expériences au cours desquelles un clou en fer est immergé dans une solution saline concentrée dite aérée, solution qui simule le milieu marin.

On verse, avec précautions, dans deux boîtes de Pétri, une solution chaude contenant du chlorure de sodium, de l'agar-agar (gélifiant), de l'hexacyanoferrate de potassium  $K_3Fe(CN)_6$  et quelques millilitres de phénolphthaléine.

La première boîte de Pétri contient un clou en fer préalablement décapé. La deuxième, un clou en fer décapé et entouré en son centre d'un fil de zinc.

Après plusieurs heures, la solution étant gélifiée, on observe :

- dans la première boîte de Pétri une coloration bleue sur une partie du clou et une coloration rose sur le reste du clou.
- dans la seconde boîte, un précipité blanc autour de la partie entourée de zinc et une coloration rose sur le reste du clou.

Pour expliquer les phénomènes observés, les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples d'oxydo-réduction, sont reproduites sur le document-réponse B.

- D1.** Interpréter les observations faites pour les deux boîtes. Ecrire les équations chimiques des réactions d'oxydo-réduction ayant lieu dans chaque cas.
- D2.** Faire un schéma légendé du montage expérimental à trois électrodes permettant de tracer la courbe intensité-potentiel relative au couple  $Fe^{2+}/Fe$ .
- D3.** A l'aide des courbes intensité-potentiel fournies sur le document-réponse B, expliquer comment la présence de l'anode sacrificielle en zinc sur la coque d'un bateau, permet de la protéger de la corrosion.



## TROISIEME PARTIE

### SYNTHESE ET UTILISATION DES ORGANOZINCIQUES EN CHIMIE ORGANIQUE

Frankland a découvert les organozinciques en 1849, mais seuls les organomagnésiens et les organolithiens, beaucoup plus réactifs, ont connu un fort essor au XX<sup>e</sup> siècle. Depuis quelques années, ils font l'objet de nombreuses synthèses pour la création de liaisons C-C ; leur faible réactivité permet, en effet d'envisager une chimiosélectivité.

L'une des réactions emblématiques des organozinciques est la réaction de Réformatsky. Mise au point en 1887, elle consiste en la synthèse de  $\beta$ -hydroxyesters à partir d' $\alpha$ -haloacétate d'éthyle et d'aldéhyde en présence de zinc métallique.

Dès 1977, Negishi, Prix Nobel en 2010, oriente ses recherches dans cette direction. Depuis, de récentes études ont permis de montrer que l'utilisation d'un ligand chiral ou d'une catalyse homogène par un complexe d'un métal de transition permet d'augmenter la stéréosélectivité de cette réaction. Par ailleurs, elle est également utilisée dans des synthèses de molécules biologiquement actives telles que l'hinécol.

#### PARTIE E : PRESENTATION ET SYNTHESE DES ORGANOZINCIQUES

A l'heure actuelle, il y a deux grandes méthodes chimiques pour préparer les organozinciques.

La plus directe, analogue à la réaction des organomagnésiens dite de Grignard, met en jeu la réaction d'un halogénure organique RX avec du zinc activé, appelée réaction (1).

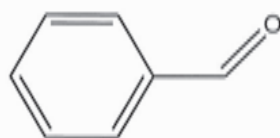
La deuxième consiste d'abord à former un organométallique usuel (magnésien ou lithien) RM (M = Mg ou Li) auquel on fait subir une réaction de transmétallation par un sel de zinc, comme décrit par le schéma suivant :



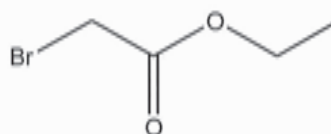
- E1.** Par analogie avec la synthèse d'un organomagnésien, donner l'équation de la réaction (1) de formation d'un organozincique. Préciser les conditions expérimentales requises lors de la synthèse d'un organomagnésien. L'un des solvants utilisés est le tétrahydrofurane (THF). Justifier ce choix dans le cas de la synthèse des organomagnésiens.
- E2.** Préciser la polarité des atomes de carbone et de zinc et justifier la plus faible réactivité des organozinciques comparées à celles des organomagnésiens et lithiens.
- E3.** Justifier le fait que le métal M puisse se substituer facilement à l'élément zinc dans la réaction (2). Quel est le principal inconvénient de la réaction (2) ?

#### PARTIE F : UTILISATION DES ORGANOZINCIQUES : REACTION DE REFORMATSKY

Le but de cette manipulation est de former le 3-hydroxy-3-phénylpropanoate d'éthyle ( $M = 194 \text{ g.mol}^{-1}$ ) à partir de benzaldéhyde ( $M = 106 \text{ g.mol}^{-1}$ ), de bromoacétate d'éthyle ( $M = 167 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et de zinc.



benzaldéhyde



bromoacétate d'éthyle

## Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 250 mL, muni d'un système d'agitation et de chauffage, d'un réfrigérant à boules surmonté d'une garde contenant du chlorure de calcium anhydre, d'une ampoule de coulée isobare contenant 16,7 g de bromoacétate d'éthyle et 13,1 g de benzaldéhyde dans 16 mL de toluène et 5,0 mL d'éther diéthylique, sont introduits 8,08 g de zinc. Le contenu de l'ampoule est additionné au milieu réactionnel en maintenant un léger reflux à l'aide d'un chauffe-ballon.

Une fois l'addition terminée, le tout est chauffé 30 min au reflux.

Le ballon est ensuite refroidi dans un bain de glace puis 50 mL d'acide sulfurique à 10% sont ajoutés au mélange sous agitation.

Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans une ampoule à décanter et 20 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium sont ajoutés. La phase aqueuse est éliminée.

La phase organique est lavée successivement avec 2 fois 30 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium puis avec 2 fois 30 mL d'eau.

La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. La masse du produit recueilli est 6,64 g.

- F1.** Les organozinciques réagissent de la même manière que les organomagnésiens. A l'aide de la théorie des orbitales frontières et d'un diagramme énergétique, justifier le fait que l'organozincique réagisse préférentiellement avec le groupe carbonyle de l'aldéhyde et non pas avec le groupe ester.
- F2.** Par analogie avec la réaction d'un organomagnésien sur un aldéhyde, proposer un mécanisme justifiant la formation du 3-hydroxy-3-phénylpropanoate d'éthyle. Le produit obtenu présente-t-il un centre stéréogène ? La réaction est-elle stéréosélective ? Justifier.
- F3.** Représenter un schéma annoté du montage précédent.
- F4.** Expliquer le rôle des différents lavages dans l'ampoule à décanter : chlorure de sodium, hydrogénocarbonate de sodium et eau.
- F5.** Expliquer comment procéder au séchage d'une phase organique. Quel intérêt présente l'utilisation d'un évaporateur rotatif sur une distillation simple ?
- F6.** Calculer le rendement de la synthèse en explicitant le raisonnement.

*Le produit obtenu est analysé par des méthodes spectroscopiques.*

*Le spectre RMN du proton présente les signaux suivants :*

- un triplet intégrant pour 3H à  $\delta = 1,27$  ppm
- un doublet intégrant pour 2H à  $\delta = 2,88$  ppm
- un singulet intégrant pour 1H à  $\delta = 3,50$  ppm
- un quadruplet intégrant pour 2H à  $\delta = 4,19$  ppm
- un triplet intégrant pour 1H à  $\delta = 4,99$  ppm
- un multiplet intégrant pour 5H à  $\delta \approx 7,2-7,4$  ppm

*Le spectre IR donne entre autres les pics d'absorption suivants : une bande large et intense vers  $3445\text{ cm}^{-1}$ , une bande fine et intense à  $2982\text{ cm}^{-1}$ , une bande fine et intense à  $1715\text{ cm}^{-1}$ , des bandes fines et peu intenses entre  $1603$  et  $1495\text{ cm}^{-1}$ .*

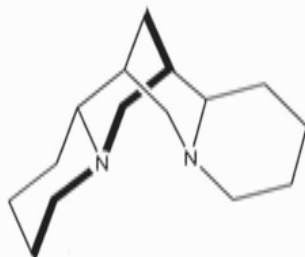
- F7.** Interpréter toutes les données spectroscopiques fournies en attribuant les différents signaux.
- F8.** Proposer un schéma réactionnel permettant d'obtenir le 3-hydroxy-3-phénylpropanoate d'éthyle par analogie avec une réaction d'aldolisation-cétolisation dirigée. Les choix des réactifs et les conditions opératoires devront être correctement justifiés.



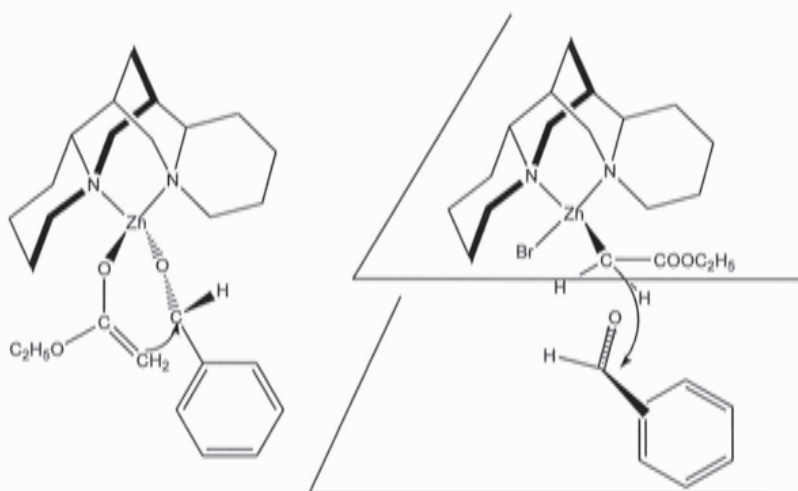
L'ajout d'un ligand chiral : la (-)-spartéine permet d'obtenir préférentiellement l'un des énantiomères du 3-hydroxy-3-phénylpropanoate d'éthyle avec une pureté optique  $po = 92\%$ .

**F9.** Le bromoester est placé en milieu basique. Par analogie avec l'acidité des dérivés carbonylés, écrire l'équilibre de tautomérie ainsi réalisé.

La (-)-spartéine a la structure suivante :



Elle est susceptible de former les deux états de transition suivants selon qu'elle se complexe avec la forme énolate ou carbéniate du bromoester :



**F10.** Sachant qu'il se forme majoritairement l'énantiomère S, indiquer la forme majoritaire de l'état de transition en justifiant la réponse.

La pureté optique est définie par la relation suivante :  $po = \left| \frac{\alpha}{\alpha_{max}} \right|$

On note  $\alpha_{max}$  le pouvoir rotatoire d'une solution contenant un énantiomère pur d'une substance chirale à concentration massique  $C_m$  donnée et  $\alpha$  le pouvoir rotatoire d'un mélange de deux énantiomères d'un même couple dont la somme des deux concentrations massiques est égale à  $C_m$ .

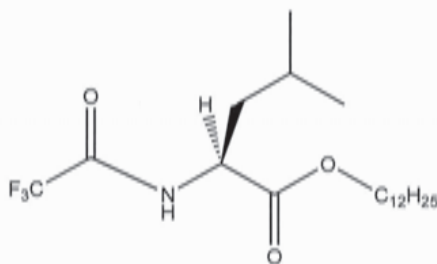
**F11.** Avec quel appareil mesure-t-on le pouvoir rotatoire ? Décrire succinctement son fonctionnement.

La mesure du pouvoir rotatoire est relativement peu précise, il est préférable de quantifier la proportion des deux énantiomères à l'aide d'un chromatogramme en phase gaz, appelé CPG.

Il s'agit d'une chromatographie de partage entre une phase stationnaire : colonne renfermant des granulés poreux imprégnés d'un liquide peu volatil et entre une phase mobile : gaz vecteur ou porteur ( $N_2$ , He ou  $H_2$ ...)



Dans cette analyse, la phase stationnaire est recouverte d'un dérivé d'isoleucine représentée ci-dessous :

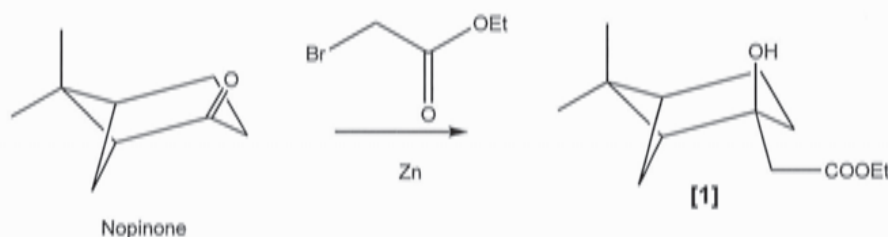


**F12.** Par analogie avec la technique de la « résolution optique », expliquer en quelques lignes comment cette chromatographie de partage permet la séparation des énantiomères.

### PARTIE G : APPLICATION DANS L'INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE : SYNTHÈSE DE L'HINESOL

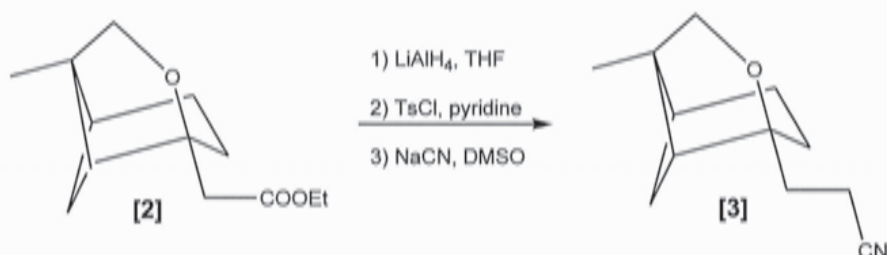
L'hinésol est une molécule de la famille des terpènes ayant des propriétés pharmacologiques en particulier dans le domaine antispasmodique.

La première étape met en jeu une réaction de Réformatsky selon le schéma réactionnel suivant :



**G1.** Le groupe hydroxyle se fixe majoritairement au dessus du plan moyen de la molécule. Expliquer la stéréosélectivité de la réaction.

Par une étape non étudiée ici, le composé **[1]** se cyclise puis est soumis au traitement suivant :

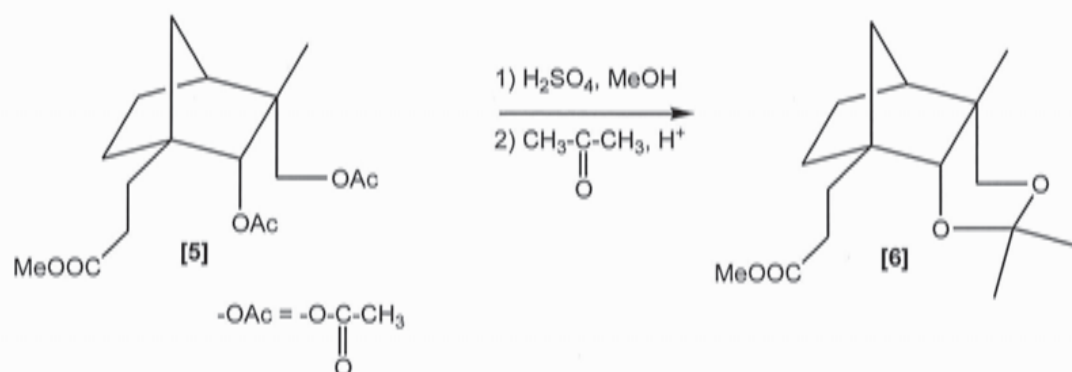


**G2.** Sachant que le réactif  $\text{LiAlH}_4$  est un donneur d'hydrure et que la molécule notée  $\text{TsCl}$  est le chlorure de tosyloxy, expliciter le mécanisme des trois étapes précédentes. Expliquer le rôle de l'étape impliquant le chlorure de tosyloxy.

La fonction nitrile du produit **[3]** est hydrolysée en acide carboxylique. Du méthanol est ensuite additionné en milieu acide, on obtient le produit **[4]**.

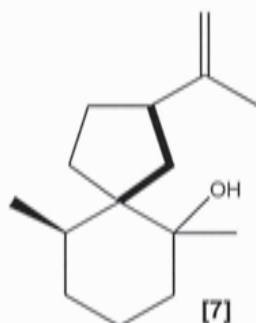
**G3.** Donner la structure du produit **[4]** ainsi formé en explicitant le mécanisme de la réaction entre l'acide carboxylique et le méthanol. Quel est le rôle du milieu acide ? Donner deux possibilités permettant d'augmenter le rendement de cette réaction.

Par une étape non étudiée, la molécule [5] est synthétisée à partir de la molécule [4]. Elle est ensuite soumise au traitement ci-dessous :



**G4.** Quel est le rôle de la première étape ? Qu'aurait-on obtenu sans le méthanol ? Quelle est la fonction créée dans la molécule [6] ? Schématiser un montage réactionnel permettant d'augmenter le rendement de la deuxième étape.

Par une suite de réactions non décrites, il se forme la molécule [7] ci-dessous, qui est ensuite traitée par de l'acide métachloroperbenzoïque (ou MCBPA) en milieu hydrogénocarbonate. On obtient la molécule [8].



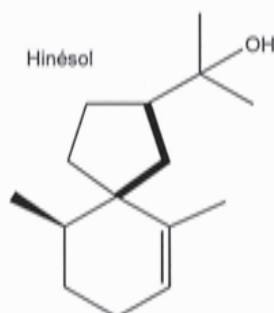
**G5.** Représenter la molécule [8]. A quelle famille appartient-elle ? Quel est le rôle de l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  ?

La molécule [8] est ensuite chauffée à chaud en milieu acide. Le spectre IR montre la disparition d'une bande large située autour de  $3300 \text{ cm}^{-1}$  et l'apparition d'une bande fine à  $1650 \text{ cm}^{-1}$ .

**G6.** Donner la structure de la molécule [9] ainsi obtenue en explicitant le mécanisme de cette réaction. Justifier les données IR.

La dernière étape permet d'obtenir la molécule d'hinésol par réaction avec l'aluminohydrure de lithium  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther diéthylique sur [9], suivi d'une hydrolyse.

**G7.** Proposer un mécanisme permettant de justifier la formation de la molécule d'hinésol.



## DONNEES NUMERIQUES

### Données numériques générales

- Masses molaires atomiques ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : Zn : 65,4 ; O : 16,0
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Rayons ioniques :  $r(\text{Zn}^{2+}) = 72 \text{ pm}$  ;  $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$
- Masse volumique du zinc :  $\rho(\text{Zn}) = 7,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

### Données électrochimiques

- Couples d'oxydo-réduction :  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) / \text{Ag}(\text{s})$   
 $\text{ZnO}(\text{s}) / \text{Zn}(\text{s})$   
 $\text{O}_2(\text{g}) / \text{HO}^-(\text{aq})$   
 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$   
 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$
- Constante de Faraday :  $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

### Données thermodynamiques

	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ à 298K en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Entropie molaire standard absolue $S^0$ à 298K en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ag(s)</b>	0	42,7
<b>Ag<sub>2</sub>O(s)</b>	-30,6	121,7
<b>Zn(s)</b>	0	41,6
<b>ZnO(s)</b>	-348,1	43,9

- $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq}) = \text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-}(\text{aq})$  Complexe bleu
- $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  Précipité blanc
- Zone de virage de la phénolphtaléine :  $8,0 < \text{pH} < 9,8$  (Incolore / Rose clair / Rose foncé)

### Calculs d'incertitude

L'incertitude absolue  $U(A)$  (encore notée  $\Delta A$ ) sur une grandeur  $A$  peut se calculer à l'aide des formules :

- $U(A) = A \times \sqrt{\left(\frac{U(X)}{X}\right)^2 + \left(\frac{U(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{U(Z)}{Z}\right)^2}$  si  $A = \frac{X \times Y}{Z}$
- $U(A) = \sqrt{U(X)^2 + U(Y)^2}$  si  $A = X + Y$

### Données atomistiques

Elément	Li	C	Mg	Zn	F	Cl	Br	I
Electronégativité, $\chi$ (échelle de Pauling)	1,0	2,6	1,3	1,7	4,0	3,2	3,0	2,7



### Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

C<sub>tet</sub> : C tétragonal

C<sub>tri</sub> : C trigonal >C=

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
			F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F ; large
C <sub>tet</sub> -H	Élongation	2850-2990	F
C=O ester	Élongation	1715-1750	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	3 ou 4 bandes

### Spectroscopie de RMN du proton

Domaines de déplacements chimiques des protons  
des groupes M (méthyle CH<sub>3</sub>, méthylène CH<sub>2</sub> et méthyne CH)  
en α ou en β de groupes caractéristiques.  
(Ar : cycle benzénique ; R : chaîne alkyle)

Type de proton	δ en ppm	Type de proton	δ en ppm
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-O-CO-R	1,2-1,8
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-CO-OR	1,8-2,6		

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

Type de proton	δ en ppm	Type de proton	δ en ppm
Ar-H	7,0-9,0	R-OH	0,5-5,5

Remarque : l'influence de groupements voisins peut éventuellement élargir certains domaines.

**FIN DE L'ÉPREUVE**











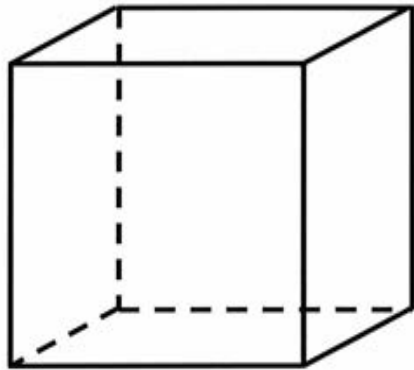
DANS CE CADRE  
NE RIEN ÉCRIRE

Académie : \_\_\_\_\_ Session : \_\_\_\_\_ Modèle EN. \_\_\_\_\_  
Examen ou Concours : \_\_\_\_\_ Série\* : \_\_\_\_\_  
Spécialité/option : \_\_\_\_\_ Repère de l'épreuve : \_\_\_\_\_  
Épreuve/sous-épreuve : \_\_\_\_\_  
NOM : \_\_\_\_\_  
*(en majuscules, suivi, s'il y a lieu, du nom d'épouse)*  
Prénoms : \_\_\_\_\_ N° du candidat   
Né(e) le \_\_\_\_\_ *(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)*

020

Document réponse A à compléter et à rendre avec la copie.

Structure cristallographique Rocksalt de ZnO



Vue en perspective



Vue d'une face

Tournez la page S.V.P.

(B)

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.



NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

Document réponse B à compléter et à rendre avec la copie.

Courbes intensité-potentiel

