

SESSION DE 2006

**concours externe
de recrutement de professeurs certifiés
et concours d'accès à des listes d'aptitude (CAFEP)
et troisième concours**

section : physique et chimie

composition de chimie avec applications

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche – y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout document et tout autre matériel électronique est interdit.

Les candidats doivent reporter sur leur copie, devant leurs réponses, la numération complète (chiffres et lettres) des questions de l'énoncé.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant la raison des initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.

N.B. : *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

Conversions d'énergie et chimie

Cette épreuve est consacrée aux processus d'échanges et de conversion d'énergie en chimie. Elle est constituée de cinq parties totalement indépendantes les unes des autres.

- A. Transformation d'énergie chimique en énergie mécanique : étude de quelques explosifs
- B. Transformation d'énergie chimique en énergie optique : absorption de la lumière par un indicateur coloré, application à un titrage acidobasique
- C. Transformation d'énergie optique en énergie chimique : mécanisme simplifié de la vision, synthèse du rétinol
- D. Transformation d'énergie chimique en énergie électrique : électrolyse et pile « bouton »
- E. Transformation d'énergie chimique en énergie thermique : combustion du méthane

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

- (s) solide
- (liq) liquide
- (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Dans toutes les questions, les gaz sont considérés comme parfaits.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de PLANCK : $h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$

Constante de FARADAY : $F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,60.10^{-19} \text{ C}$

Célérité de la lumière : $c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Numéros atomiques (Z) et masses atomiques (M), exprimées en g.mol^{-1} :

Élément	H	C	N	O	P	Zn	Hg
Z	1	6	7	8	15	30	80
$M / \text{g.mol}^{-1}$	1,0	12,0	14,0	16,0	31,0	65,4	200,6

D'autres données numériques utiles sont données au cours ou en fin des différentes parties.

A. Quelques aspects de la chimie des explosifs

A.1. Introduction à la notion d'explosif

Extrait d'un article récent du mensuel *L'actualité chimique* :

« Les molécules explosives n'empruntent pas l'oxygène nécessaire à leur « combustion » au milieu extérieur. Elles portent souvent des fonctions chimiques riches en oxygène telles que $-NO_2$ ou $-O-NO_2$ qui permettent l'oxydation partielle ou totale des autres atomes de la molécule. Un explosif est dit suroxygéné ou à combustion complète lorsque sa structure chimique comporte plus d'atomes d'oxygène qu'il n'est nécessaire pour assurer l'oxydation totale des atomes de carbone et d'hydrogène le constituant (nitroglycérine, nitrate d'ammonium).

Un calcul élémentaire permet de déterminer si une substance est sur- ou sous-oxygénée. Soit un explosif de formule brute $C_xH_yO_zN_u$:

– si $z \geq 2x + y/2$, l'explosif est suroxygéné

– si $z < 2x + y/2$, l'explosif est sous-oxygéné

Les explosifs modernes possèdent une balance en oxygène équilibrée ou légèrement positive. Une balance fortement positive augmente la quantité de NO_x dans les fumées de tir mais un léger excès réduit de façon marquée la quantité de CO formée.

Ceci conduit à la question que tout chimiste s'est un jour posée au cours de ses expérimentations : « Comment savoir, a priori, si la molécule ou le mélange que je manipule présente un caractère explosif ? »

Un mélange de substances à caractères redox fortement antagonistes doit toujours être considéré comme potentiellement explosif. Il en va de même des composés où coexistent des entités oxydante et réductrice. Les exemples les plus courants sont les oxosels d'ammonium et d'hydrazinium en général et de métaux-ammines $[M(NH_3)_y]^{X+}$ en particulier. On peut également citer certains sels d'ammonium tels que $(NH_4)_2Cr_2O_7$; NH_4MnO_4 ou NH_4NO_2 . »

(*L'actualité chimique*, juillet-août 2000, Étude synoptique des explosifs, par Hervé FUZELIER et Marc COMET)

A.1.1. Combustion d'hydrocarbures

A.1.1.1. Écrire l'équation de la réaction de combustion complète d'un hydrocarbure de formule brute C_xH_y dans le dioxygène.

A.1.1.2. Que deviennent probablement les atomes d'azote contenus dans une molécule organique à l'issue de la combustion de celle-ci ?

A.1.1.3. Retrouver la condition entre x , y et z pour qu'un explosif soit « suroxygéné ».

A.1.1.4. Expliquer brièvement pourquoi un excès d'oxygène augmente la quantité de NO_x .

A.1.1.5. Expliquer brièvement pourquoi un excès d'oxygène diminue la quantité de CO formée.

A.1.2. Mélange oxydant-réducteur

A.1.2.1. Définir les termes « oxydant » et « réducteur ».

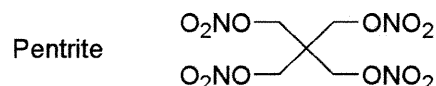
Tournez la page S.V.P.

A.1.2.2. Montrer par l'écriture de demi-équations d'oxydoréduction qu'un complexe métal-ammine tel que $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ peut être interprété comme une espèce où coexistent un oxydant et un réducteur (on ne cherchera pas à écrire un bilan global).

A.1.2.3. Écrire l'équation de la réaction de décomposition du nitrite d'ammonium NH_4NO_2 (s).

A.2. Synthèse de la pentrite

La pentrite, de structure donnée ci-dessous, est un explosif utilisé dans les cordons détonants ou les cartouches-relais. Cette molécule est également employée en pharmacologie comme anti-angineux (sous le nom de Nitrodex®).



A.2.1. La pentrite est-elle sur- ou sous- oxygénée au sens de l'extrait de *L'actualité chimique* cité ci-dessus ?

A.2.2. Montrer que les atomes d'hydrogène du groupe $-\text{CH}_3$ de l'éthanal possèdent des propriétés acides.

A.2.3. Donner la formule semi-développée du produit de formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ obtenu par réaction entre l'éthanal et le méthanal en milieu basique. Comment s'appelle cette réaction ? Proposer un mécanisme.

A.2.4. En déduire la formule semi-développée du produit de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$, que l'on notera **A**, obtenu par réaction entre un équivalent d'éthanal et trois équivalents de méthanal en milieu basique.

A.2.5. À quelle catégorie de réactions appartient la transformation représentée par l'équation (1) ? Justifier brièvement.



A.2.6. Passage à la pentrite

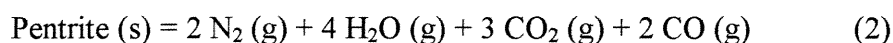
A.2.6.1. Écrire l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'acide nitrique.

A.2.6.2. Quel est le cation obtenu lorsque l'acide conjugué de l'acide nitrique perd une molécule d'eau ? Quel est son nom ?

A.2.6.3. Le pentaérythrytol ($\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$), traité par de l'acide nitrique fumant, conduit à la pentrite. Proposer un schéma réactionnel (mécanisme) pour cette transformation. On ne considèrera que la transformation d'un seul groupe caractéristique.

A.3. Explosion de la pentrite

Lors de son explosion, la pentrite se décompose de façon totale selon l'équation (2) :



Dans un réacteur de volume fixe $V = 1,0 \text{ L}$, initialement vide, on introduit $m = 100 \text{ g}$ de pentrite à $T_{\text{init}} = 300 \text{ K}$. Par un raisonnement sur l'énergie interne de la réaction (2), on peut calculer que la température atteinte par le mélange à l'issue de la réaction (2) conduite dans des conditions adiabatiques est $T_{\text{exp}} = 4\,600 \text{ K}$.

A.3.1. Calculer la pression d'explosion p_{exp} dans le réacteur à l'issue de la réaction (2) à la température T_{exp} .

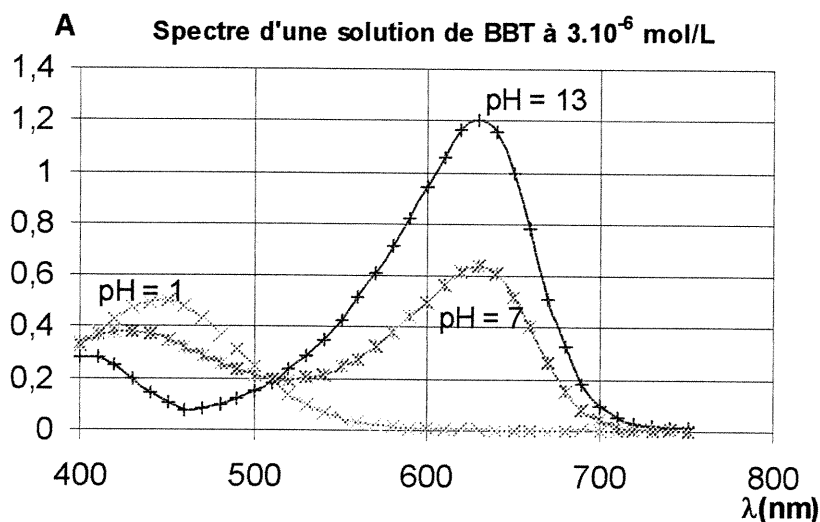
A.3.2. Commenter les valeurs de T_{exp} et p_{exp} . Vous paraissent-elles raisonnables ?

B. Indicateurs colorés - pH

Toutes les études de cette partie **B.** sont conduites à $T = 298 \text{ K}$.

B.1. Absorbance d'un indicateur coloré : le bleu de bromothymol

L'absorbance d'une solution de bleu de bromothymol à différents pH est donnée par le diagramme suivant :



B.1.1. Loi de BEER-LAMBERT

B.1.1.1. Définir l'absorbance d'une solution.

B.1.1.2. Rappeler l'expression de la loi de BEER-LAMBERT.

B.1.1.3. La cuve utilisée a une longueur $\ell = 1 \text{ cm}$; calculer le coefficient d'absorption molaire du bleu de bromothymol à $\text{pH} = 13$ pour une longueur d'onde de 630 nm (correspondant au maximum d'absorption).

B.1.2. Prévoir la couleur des deux formes du bleu de bromothymol à $\text{pH} 1$ et 13 connaissant leurs longueurs d'onde d'absorption maximale : respectivement 450 nm et 630 nm .

B.1.3. On étudie le maximum d'absorption à 630 nm .

B.1.3.1 Quel est le phénomène physique mis en jeu lors de l'absorption d'un photon de longueur d'onde 630 nm par la forme basique ?

B.1.3.2 Calculer, en joules et en électron-volts, l'énergie de ce photon.

B.2. Dosage d'une solution d'acétate de sodium (ou éthanoate de sodium), suivi pH-métrique et colorimétrique

On envisage d'utiliser un indicateur coloré pour le dosage d'une solution d'acétate de sodium de volume $V_b = 200 \text{ mL}$ et de concentration $c_b = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 1,60 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

B.2.1. Donner l'équation de la réaction de dosage.

Tournez la page S.V.P.

B.2.2. Définir l'équivalence d'un dosage en général et calculer le volume équivalent dans le dosage considéré ici.

B.2.3. Déterminer le pH initial de la solution d'acétate de sodium de concentration c_b .

B.2.4. Donner la valeur du pH à la demi-équivalence en justifiant brièvement.

B.2.5. Déterminer la valeur du pH à l'équivalence du dosage.

B.2.6. Tracer l'allure de la courbe donnant l'évolution du pH en fonction du volume V_a d'acide fort versé.

B.2.7. Peut on utiliser le bleu de bromothymol pour repérer l'équivalence de ce dosage ? Pourquoi ?

B.2.8. Peut on utiliser l'hélianthine pour repérer l'équivalence de ce dosage ? Pourquoi ?

B.3. Dosage d'une solution d'acétate de sodium, suivi conductimétrique

On se propose de réaliser le même dosage par une méthode conductimétrique : dosage de $V_b = 200$ mL d'une solution d'acétate de sodium et de concentration $c_b = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 1,60 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

B.3.1. Quel type de matériel faut il utiliser pour ce dosage ?

B.3.2. Les mesures donnent la conductivité de la solution. Préciser l'unité de cette grandeur.

B.3.3. Donner littéralement puis numériquement l'équation de la courbe donnant la conductivité en fonction du volume V_a d'acide versé et de données utiles :

B.3.3.1. avant l'équivalence.

B.3.3.2. après l'équivalence.

B.3.4. Représenter l'allure de la courbe de dosage conductimétrique donnant la conductivité σ en fonction du volume V_a d'acide versé, en faisant apparaître le volume à l'équivalence. Pourquoi n'est-il pas nécessaire de représenter la conductivité corrigée $\sigma \cdot (V_b + V_a)$ en fonction de V_a pour ce dosage ?

B.3.5. Ce dosage est il préférable au dosage colorimétrique ? Pourquoi ?

Données numériques complémentaires, à 298 K :

Constantes d'acidité : pK_A

- couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$: 4,8

- bleu de bromothymol : 7,3

- hélianthine : 3,5

Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14,0$

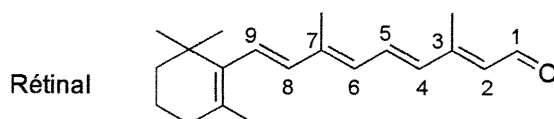
Conductivités molaires ioniques à dilution infinie, λ° , exprimées en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$:

ion	H_3O^+	HO^-	Cl^-	Na^+	CH_3COO^-
$\lambda^\circ / \text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$	35,0	19,8	7,6	5,0	4,1

On négligera l'influence de la concentration sur la conductivité molaire ionique.

C. Synthèse du rétinol

Le rétinol est une molécule essentielle dans le processus de la vision : lorsqu'une cellule oculaire reçoit de l'énergie lumineuse sous forme d'un photon, il se produit une cascade de réactions permettant l'envoi d'un signal électrique au cerveau, traduisant la détection du photon par l'œil.



C.1. On s'intéresse dans cette question aux configurations des doubles liaisons éthyléniques 2-3, 4-5, 6-7 et 8-9 du rétinol, avec la numérotation indiquée ci-dessus.

C.1.1. Quelle est la configuration (en nomenclature officielle) de ces quatre doubles liaisons C=C dans la molécule de rétinol représentée ci-dessus ?

C.1.2. Quel est le nombre total d'isomères de configuration du rétinol ?

C.1.3. Représenter l'isomère du rétinol dans lequel seule la double liaison 4-5 est de configuration Z.

Les questions **C.2.** à **C.8.** sont consacrées à la synthèse du rétinol.

C.2. Le chlorure de vinylmagnésium ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{MgCl}$) réagit avec la propanone pour donner, après hydrolyse, le composé que l'on notera **A**.

C.2.1. Le chlorure de vinyle est le monomère d'un polymère d'usage très courant, le PVC.

C.2.1.1. Représenter le motif de ce polymère.

C.2.1.2. Citer deux autres polymères linéaires courants dont le monomère est un dérivé substitué de l'éthène.

C.2.2. Synthèse du chlorure de vinylmagnésium

C.2.2.1. Citer le nom du chimiste français célèbre pour avoir développé les réactifs organomagnésiens. Parmi les années suivantes, au cours de laquelle a-t-il obtenu le prix NOBEL : 1632 ; 1672 ; 1712 ; 1752 ; 1792 ; 1832 ; 1872 ; 1912 ; 1952 ; 1992 ?

C.2.2.2. Écrire l'équation de la réaction de synthèse du chlorure de vinylmagnésium.

C.2.2.3. Dessiner un schéma légendé du montage permettant la préparation d'un organomagnésien.

C.2.2.4. Proposer deux solvants pour conduire ce type de synthèse.

C.2.2.5. Écrire l'équation de la réaction (indésirable !) entre le chlorure de vinylmagnésium et l'eau.

C.2.3. Donner la structure semi-développée du produit **A** et rappeler le mécanisme de sa formation par réaction entre chlorure de vinylmagnésium et la propanone. Préciser le rôle de l'hydrolyse.

Tournez la page S.V.P.

C.2.4. Traitement du milieu réactionnel : après l'hydrolyse, le mélange réactionnel est décanté, la phase aqueuse est extraite par deux portions de 15 mL de solvant de la réaction, les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de sodium anhydre, filtrées, puis évaporées : on isole ainsi le produit **A** sous forme d'une huile.

C.2.4.1. Qu'entend-on par « le mélange réactionnel est décanté » ? Nommer et représenter sommairement la verrerie utilisée pour cette opération.

C.2.4.2. Que signifie « extraire la phase aqueuse par un solvant organique » ? Quel est ici l'intérêt de cette opération ? Pourquoi utiliser deux portions de 15 mL de solvant plutôt qu'une portion de 30 mL ?

C.2.4.3. Que signifie « sécher la phase organique sur sulfate de sodium anhydre » ?

C.2.4.4. Quel appareil utilise-t-on couramment au laboratoire de chimie organique pour évaporer un solvant volatil ? (on ne demande pas de représenter cet appareil).

C.3. Traité par du bromure d'hydrogène, **A** conduit au 1-bromo-3-méthylbut-2-ène, noté **B**.

C.3.1. Montrer à l'aide d'un mécanisme qu'en milieu acide, après départ d'une molécule d'eau, **A** peut conduire à un carbocation relativement stable.

C.3.2. Proposer un mécanisme pour la formation de **B**.

C.3.3. Quel isomère de position de **B** serait susceptible de se former au cours de cette réaction entre **A** et le bromure d'hydrogène ?

C.3.4. En supposant que cette réaction soit sous contrôle thermodynamique, justifier que **B** soit le produit majoritairement obtenu.

C.4. Proposer un enchaînement réactionnel (sans préciser les mécanismes) permettant d'obtenir le 5-chloro-2-méthylpent-2-ène, noté **C**, à partir de **B**.

C.5. Par réaction avec le chlorure d'acétyle (ou chlorure d'éthanoyle) à basse température ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), l'organomagnésien issu de **C** peut conduire, avec un rendement modeste, à la 6-méthylhept-5-èn-2-one, notée **D**.

C.5.1. Quel réactif utiliser pour préparer le chlorure d'acétyle à partir d'acide acétique ? Donner l'équation de la réaction correspondante.

C.5.2. Quel(s) est (sont) l'(les) avantage(s) d'un chlorure d'acide sur un acide carboxylique dans le cadre d'une réaction au programme de Terminale S ?

C.5.3. Proposer un mécanisme pour la formation de **D** par réaction entre le chlorure d'acétyle et l'organomagnésien issu de **C**.

C.5.4. Difficultés liées à cette réaction

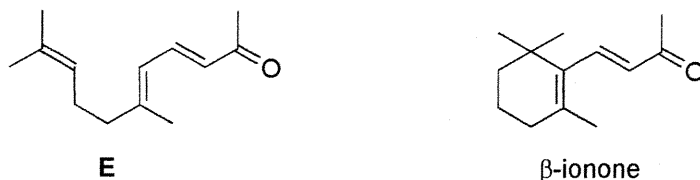
C.5.4.1. Justifier que le rendement de la synthèse de **D** par cette méthode soit faible.

C.5.4.2. Pour obtenir le produit **D**, vaut-il mieux verser lentement le chlorure d'acétyle sur un excès d'organomagnésien ou, inversement, verser lentement l'organomagnésien sur un excès de chlorure d'acétyle ? Justifier la réponse.

C.5.4.3. Quel est l'intérêt de procéder à basse température ? En pratique, comment obtenir une température de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour conduire une réaction au laboratoire ?

C.5.5. Sur quel substrat pourrait-on faire réagir l'organomagnésien issu de **C** pour espérer obtenir **D** avec un meilleur rendement ?

C.6. La cétone **D** est ensuite transformée en produit **E**, de structure indiquée ci-dessous. Par quel type de réaction classique de la chimie du groupe carbonyle cette transformation peut-elle être conduite ? (on ne demande ni les réactifs exacts ni les mécanismes)



C.7. Obtention de la β-ionone

C.7.1. En milieu acide, **E** s'isomérise en β-ionone, de structure indiquée ci-dessus. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

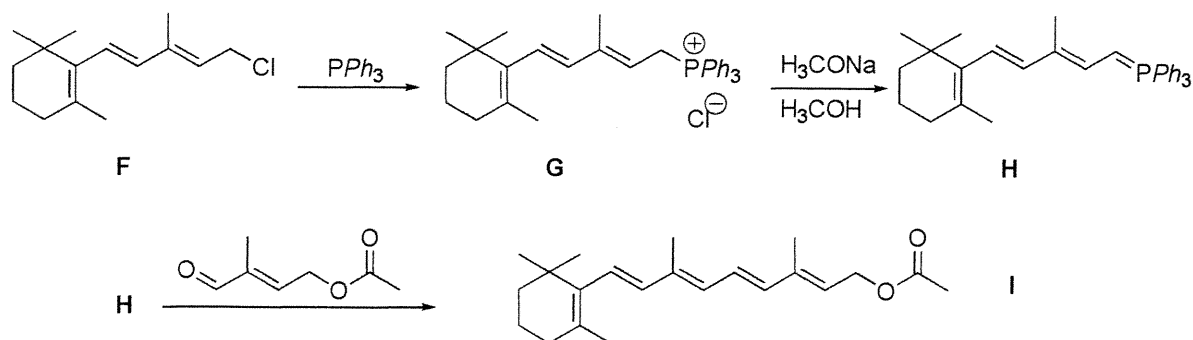
C.7.2. La température d'ébullition de la β-ionone est 128 °C sous une pression de 12 mm de mercure.

C.7.2.1. Prévoir si la température d'ébullition de la β-ionone sous pression atmosphérique est supérieure, égale ou inférieure à 128 °C.

C.7.2.2. La β-ionone peut être purifiée par distillation fractionnée sous pression réduite. Quel est l'intérêt de procéder ainsi plutôt que sous pression atmosphérique ?

C.7.2.3. Dessiner un montage légendé de la distillation fractionnée sous pression atmosphérique.

C.8. La β-ionone est transformée en dérivé chloré **F** par une méthode que l'on n'étudiera pas ici. Puis la synthèse se poursuit de la façon suivante (procédé de préparation de la vitamine A par la firme BASF) :



C.8.1. À quel type de réaction appartient la transformation de **F** en **G** ? Quel est ici le rôle de la triphénylphosphine PPh_3 (Ph représente le groupe phényle) ? Justifier.

C.8.2. À quel type de réaction appartient la transformation de **G** en **H** ? Quel est ici le rôle du méthanolate de sodium H_3CONa ?

C.8.3. Comment appelle-t-on la transformation de **H** en **I** ?

Tournez la page S.V.P.

C.8.4. Traité par de la soude aqueuse, **I** conduit à la vitamine A, de formule brute $C_{20}H_{30}O$. Donner sa formule semi-développée et rappeler le mécanisme de sa formation à partir de **I**, que l'on pourra noter de façon abrégée, de façon à ne faire apparaître que le groupe réactif au cours de cette transformation.

C.8.5. Traitée par le dioxyde de manganèse MnO_2 , la vitamine A conduit au rétinol (dessiné en début de cette partie). Quel est le rôle du dioxyde de manganèse dans cette transformation ?

C.8.6. Inversement, proposer un réactif efficace permettant de transformer le rétinol en vitamine A.

C.9. Mécanisme simplifié de la vision

Une enzyme, la *rétinal isomérase*, catalyse la transformation du rétinol (dessiné en début de cette partie) en son isomère où seule la double liaison 4-5 est de configuration Z. On appelle (4-5)*cis*-rétinal cette dernière molécule, que l'on abrègera R-CHO.

Le (4-5)*cis*-rétinal réagit avec l'opsine, une protéine présente dans les cellules oculaires que l'on notera R'-NH₂, pour donner la rhodopsine après départ d'une molécule d'eau.

Lorsqu'elle reçoit un photon, la rhodopsine s'isomériser selon la réaction inverse de celle catalysée par la *rétinal isomérase*, occasionnant un important changement dans la géométrie de cette protéine et un message électrique est alors envoyé au cerveau.

C.9.1. Qu'est-ce qu'une protéine ?

C.9.2. Définir le terme « catalyseur ».

C.9.3. En adoptant les notations R-CHO et R'-NH₂ respectivement pour le (4-5)*cis*-rétinal et l'opsine, indiquer la structure de la rhodopsine.

D. Pile « bouton »

On se propose d'étudier les échanges énergétiques mis en jeu lors du fonctionnement d'une pile « bouton », ou « pile au mercure ».

Avant d'envisager les échanges énergétiques dans cette pile, on envisage quelques propriétés du zinc, du mercure, et de leurs composés.

Dans cette partie **D.**, toutes les études sont conduites à $T = 298 \text{ K}$ et on prendra :

$$\ln(10).RT/F = 0,060 \text{ V}$$

D.1. On attribue à l'hydroxyde de zinc (II) des propriétés amphotères.

D.1.1. Justifier cette affirmation par l'écriture d'équations de réactions.

D.1.2. Exprimer la solubilité de l'hydroxyde de zinc dans l'eau pure :

D.1.2.1. en fonction des concentrations des espèces dissoutes ;

D.1.2.2. en fonction de la concentration en ions hydrogène, $[\text{H}^+]$.

D.1.3. Déterminer à quel pH cette solubilité est minimale.

D.2. À partir d'une solution d'ions zinc Zn^{2+} de concentration $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ préalablement acidifiée, on ajoute progressivement des pastilles de soude, sans variation de volume.

D.2.1. Décrire les phénomènes observés au fur et à mesure de l'ajout de soude.

D.2.2. Déterminer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de zinc.

D.2.3. Déterminer le pH de fin de redissolution du précipité d'hydroxyde de zinc.

D.3. Le zinc est préparé industriellement par dépôt électrolytique du métal sur une cathode en aluminium à partir d'une solution aqueuse de sulfate de zinc (II) et d'acide sulfurique. L'anode est une électrode de plomb recouverte d'oxyde de plomb $\text{PbO}_2 (\text{s})$. On considérera que l'ion sulfate n'intervient dans aucune réaction d'oxydoréduction dans les conditions de l'électrolyse.

D.3.1. Quelles réactions électrochimiques peut-on attendre lors cette électrolyse à chaque électrode ?

D.3.2. Sachant que sur l'aluminium la surtension de réduction de l'ion H^+ est de l'ordre de -1 V et que la surtension de réduction de l'ion zinc Zn^{2+} est très faible, justifier l'emploi de métal aluminium pour former la cathode.

D.3.3. Courbes intensité-potentiel

D.3.3.1. Quelle caractéristique d'une réaction d'oxydoréduction peut être étudiée par les courbes intensité-potentiel ? Pourquoi indique-t-on l'intensité (ou la densité de courant) sur l'un des axes ?

D.3.3.2. Dessiner l'allure des courbes intensité-potentiel correspondant aux différentes réactions envisagées.

D.3.3.3. Conclure sur les réactions mises en jeu aux deux électrodes.

D.3.3.4. Le courant anodique peut-il présenter un palier de diffusion ? Le courant cathodique peut-il présenter un palier de diffusion ? Justifier l'éventuelle existence d'un tel palier.

Tournez la page S.V.P.

D.3.3.5. Justifier que la tension appliquée ne doit pas être trop importante. Que se passerait-il si on appliquait par exemple une tension de l'ordre de 5 V ?

D.3.4. Dans les conditions industrielles, la surface totale de la cathode en aluminium est $S = 3,2 \text{ m}^2$. Un courant d'intensité $I = 115\,000 \text{ A}$ parcourt le bain d'électrolyse pendant $\Delta t = 24 \text{ h}$. Déterminer la masse de zinc déposée et l'épaisseur de la couche de zinc obtenue.

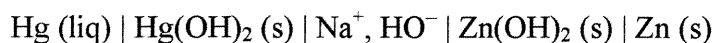
D.4. On considère une solution de nitrate de mercure (I), contenant l'ion mercure (I) Hg_2^{2+} . L'ion mercure (I) peut jouer le rôle d'oxydant et de réducteur dans deux couples oxydoréducteurs.

D.4.1. Écrire les demi-équations relatives aux couples $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}(\text{liq})$.

D.4.2. Écrire l'équation de la réaction de dismutation de l'ion mercure (I). Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K. L'ion mercure (I) Hg_2^{2+} est-il stable en solution aqueuse ?

D.4.3. Déterminer le potentiel standard E_6° du couple $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}(\text{liq})$.

D.5. Le schéma de fonctionnement de la pile au mercure s'écrit :



D.5.1. À partir du potentiel standard E_3° , du produit de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ et éventuellement du produit ionique de l'eau déterminer le potentiel standard $E_3^{\circ'}$ du couple $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) / \text{Zn}(\text{s})$ à $\text{pH} = 0$.

D.5.2. Déterminer le pôle positif et le pôle négatif de la pile.

D.5.3. Quelle électrode constitue la cathode ? l'anode ? Justifier la réponse.

D.5.4. Écrire les demi-équations mises en jeu à chaque électrode ainsi que l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

D.5.5. Montrer que la force électromotrice de la pile est indépendante de la concentration en électrolyte Na^+, HO^- . Déterminer sa valeur.

D.5.6. La pile débite une intensité constante $i = 0,30 \text{ A}$ pendant $\Delta t' = 1,0 \text{ h}$. Quelle énergie électrique a été consommée ?

Données numériques complémentaires, à 298 K :

Masse volumique du zinc métallique $\text{Zn}(\text{s})$: $\rho = 7,14 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Potentiels standard d'oxydoréduction à $\text{pH} = 0$:

$\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$: $E_1^\circ = 0,00 \text{ V}$

$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{liq})$: $E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$

$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}(\text{s})$: $E_3^\circ = -0,76 \text{ V}$

$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$: $E_4^\circ = 0,92 \text{ V}$

$\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}(\text{liq})$: $E_5^\circ = 0,80 \text{ V}$

$\text{Hg}(\text{OH})_2 / \text{Hg}(\text{liq})$: $E_6^{\circ'} = 0,93 \text{ V}$

Produits de solubilité :

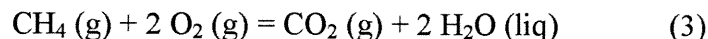
$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$: $\text{p}K_{\text{S1}} = 17,2$

On donne pour la réaction : $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2 \text{H}^+$ $\text{p}K_{\text{S2}} = 29,5$

Produit ionique de l'eau : $\text{p}K_e = 14,0$

E. Thermodynamique de la combustion du gaz naturel

On s'intéresse dans cette partie à la réaction de combustion du gaz naturel (assimilé à du méthane pur) dans le dioxygène, d'équation (3) :



E.1. Structures moléculaires

E.1.1. Indiquer les configurations électroniques des atomes H, C et O.

E.1.2. Proposer des formules de LEWIS pour les molécules d'eau, de dioxyde de carbone et de méthane.

E.1.3. En déduire la géométrie de ces trois molécules dans le cadre de la méthode VSEPR (dite aussi de GILLESPIE).

E.2. Aspects thermodynamiques

On donne dans le tableau ci-dessous les enthalpies standard de formation à 298 K, notées $\Delta_f H^\circ$ (298 K) des constituants physicochimiques impliqués dans la réaction (3), exprimées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Constituant physicochimique	$\text{CH}_4 (\text{g})$	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{liq})$
$\Delta_f H^\circ$ (298 K) / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	- 74,4	0	- 393,5	- 285,8

E.2.1. Justifier précisément le fait que l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux à 298 K soit nulle.

E.2.2. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (3) à 298 K, notée $\Delta_r H_3^\circ$ (298 K).

E.2.3. On considère une enceinte de volume $V = 1,00 \text{ m}^3$ de gaz naturel, assimilé à du méthane pur, gaz parfait, pris à $T = 298 \text{ K}$ sous une pression $p = p^\circ = 1,00 \text{ bar}$.

E.2.3.1. Calculer la quantité n de méthane contenu dans cette enceinte.

E.2.3.2. Calculer l'énergie libérée (variation d'enthalpie) par la combustion totale de cette quantité n de méthane à $T = 298 \text{ K}$ fixée, sous pression $p = p^\circ = 1,00 \text{ bar}$ fixée.

E.2.3.3. Combustion dans l'air

E.2.3.3.1. Rappeler les trois principaux (en proportions molaires) constituants de l'air atmosphérique sec, par ordre décroissant de quantité.

E.2.3.3.2. Calculer le volume d'air (considéré comme un mélange de gaz parfaits contenant 20 % de dioxygène) nécessaire à la combustion de cette quantité n de méthane, à température $T = 298 \text{ K}$ et sous pression $p = p^\circ = 1,00 \text{ bar}$.

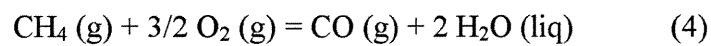
E.2.4. On appelle « tep » (tonne équivalent pétrole) l'unité correspondant à l'énergie libérée (variation d'enthalpie) par la combustion d'une tonne de pétrole à $T = 298 \text{ K}$ sous $p = p^\circ = 1,00 \text{ bar}$. On mesure : $1 \text{ tep} = 42 \cdot 10^9 \text{ J}$.

E.2.4.1. Calculer la masse m de méthane dont la combustion dans les mêmes conditions peut libérer une énergie (variation d'enthalpie) de 1 tep.

Tournez la page S.V.P.

E.2.4.2. À masse égale, le méthane est-il un combustible plus ou moins efficace que le pétrole ?

E.2.5. La réaction de combustion du méthane peut également s'effectuer selon la réaction de « combustion incomplète » traduite par l'équation (4) :



On donne l'enthalpie standard $\Delta_r H_4^\circ$ (298 K) de cette réaction (4) à 298 K :

$$\Delta_r H_4^\circ (298 \text{ K}) = - 533,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Citer deux inconvénients importants de cette réaction par rapport à la réaction (3).