

Corrigé de la composition de chimie du CAPES de sciences physiques année 2012

Ce corrigé est proposé par Martin Vérot. Si vous voyez une erreur, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un # à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible. Merci à Joelle Guéry pour quelques corrections dans la partie A.1.1. et à Aline Laurent pour une coquille à la question D.3.4.6.

Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 non transposé.

La chimie et la mer

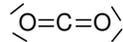
A. Les gaz et l'océan

A.1. L'océan : une pompe à CO₂

A.1.1. Échanges de dioxyde de carbone avec l'atmosphère

A.1.1.1. Structure de la molécule de dioxyde de carbone

A.1.1.1.1. La molécule de dioxyde de carbone a une structure linéaire. (géométrie de type AX₂)



A.1.1.1.2. La molécule de dioxyde de carbone est apolaire. Son moment dipolaire est nul par symétrie. Le moment dipolaire vaut donc 0 D.

A.1.1.2. Étude de l'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone gazeux en phase aqueuse

A.1.1.2.1. $\mu_G = \mu_G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \right)$

A.1.1.2.2. $\mu_L = \mu_L^\circ + RT \ln \left(\frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{C^\circ} \right)$

A.1.1.2.3.

A.1.1.2.3.1. À l'équilibre il y a égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_G = \mu_L$$

A.1.1.2.3.2. On en déduit :

$$\mu_G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \right) = \mu_L^\circ + RT \ln \left(\frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{C^\circ} \right)$$

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = C^\circ \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \exp \left(\frac{\mu_G^\circ - \mu_L^\circ}{RT} \right) = C^\circ \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \times K_{(1)}^\circ$$

A.1.1.2.3.3. $\Delta_r G_{(1)}^\circ = \mu_L^\circ - \mu_G^\circ$

A.1.1.2.3.4. A.N. : $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 360 \cdot 10^{-6} \times 2,83 \cdot 10^{-2} = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

A.1.1.2.4. Il faut évaluer la valeur de $\Delta_r H^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{aq})) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -413,8 + 393,5 = -20,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique. D'après la loi de Van't Hoff, une augmentation de température favorise le sens endothermique, ici, le sens indirect est favorisé. On diminue la solubilité de CO_2 avec la température.

A.1.1.2.5. On en déduit que les pôles sont les zones où le stockage de dioxyde de carbone va être la plus importante.

Remarque : Il faut voir la portée qualitative du raisonnement : on prend ici en compte une température de surface qui n'est pas la plus représentative de la température d'un océan. Ce raisonnement va également dans le sens d'une aggravation de l'effet de serre.

A.1.1.2.6. Si on augmente la pression partielle en dioxyde de carbone, on déplace l'équilibre dans le sens direct. (Loi de Le Chatelier)

A.1.1.3. Solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau

A.1.1.3.1. La solubilité d'une espèce est la concentration à saturation dans un solvant ne contenant que cette espèce.

A.1.1.3.2.

A.1.1.3.2.1. La présence de diatomée ne change pas l'équilibre, par contre, il y a consommation de dioxyde de carbone.

A.1.1.3.2.2. En consommant le dioxyde de carbone, les diatomées permettent de stocker du dioxyde de carbone dans les océans. Ce stockage est d'origine biologique.

A.1.1.3.3.

A.1.1.3.3.1. $s = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] + [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$

On a les 3 équilibres suivants :

$$K_{(1)} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})] P^\circ}{P_{\text{CO}_2} C^\circ} \quad K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] [\text{H}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})] C^\circ} \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] C^\circ}$$

On en déduit : $[\text{CO}_2(\text{aq})] = C^\circ \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \times K_{(1)}^\circ$

$$[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] = K_{a1} [\text{CO}_2(\text{aq})] \frac{C^\circ}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] = K_{a2} \frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] C^\circ}{[\text{H}^+]} = [\text{CO}_2(\text{aq})] \frac{K_{a1} K_{a2} C^\circ{}^2}{[\text{H}^+]^2}$$

On en déduit : $A = K_{(1)}^\circ \frac{C^\circ}{P^\circ} \quad B = K_{a1} C^\circ \quad C = K_{a1} K_{a2} C^\circ{}^2$

A.1.1.3.3.2. La différence de pK_a sont suffisamment importantes pour considérer les deux équilibre comme indépendants à la frontière. Pour

$[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$, on a au moins 10% de cette espèce tant que $\text{pH} \leq \text{p}K_{a1} + 1$. On a au moins 10% de $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ pour $\text{pH} \geq \text{p}K_{a2} - 1$. On a au moins 10% de $\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}$ pour $\text{p}K_{a1} - 1 \geq \text{pH} \leq \text{p}K_{a2} + 1$

A.1.1.3.3.3. Lorsque CO_2 prédomine ($\text{pH} \leq 5,4$) :

$$\log s \approx \log \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \right) \approx \log \left(P_{\text{CO}_2} \frac{K_{(1)}^\circ C^\circ}{P^\circ} \right)$$

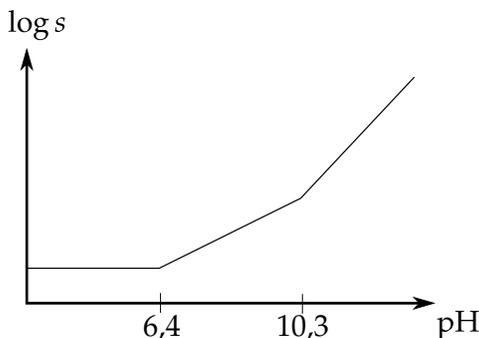
Lorsque HCO_3^{-} prédomine ($7,4 \leq \text{pH} \leq 9,3$) :

$$\log s \approx \log (ABP_{\text{CO}_2}) + \text{pH} = \log \left(C^{\circ 2} \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} K_{a1} K_{(1)}^\circ \right) + \text{pH}$$

Lorsque CO_3^{2-} prédomine ($\text{pH} \geq 11,3$) :

$$\log s \approx \log (ACP_{\text{CO}_2}) + 2 \text{pH} = \log \left(K_{(1)}^\circ K_{a1} K_{a2} C^{\circ 3} \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \right) + 2 \text{pH}$$

A.1.1.3.3.4.



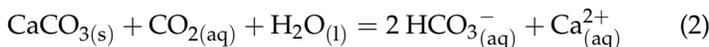
A.1.1.3.3.5. La solubilité est la plus élevée lorsque l'on est en milieu basique, dans le domaine de prédominance de CO_3^{2-} .

A.1.2. Influence du dioxyde de carbone sur la solubilité des carbonates

A.1.2.1. L'eau de chaux est une solution saturée en hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

A.1.2.2.

A.1.2.2.1.



A.1.2.2.2. $K_{(2)} = \frac{[\text{HCO}_3^{-}]^2 [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CO}_2] C^{\circ 2}}$

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

On en déduit $K_{(2)} = \frac{K_s K_{a1}}{K_{a2} C^{\circ 2}}$

A.N. : $K_{(2)} = \frac{10^{-8,3} \times 10^{-6,4}}{10^{-10,3}} = 10^{-4,4}$

A.1.2.3. La présence de dioxyde de carbone dissous va redissoudre partiellement la coquille de ces organismes, ce qui va les fragiliser.

A.1.3. L'alcalinité totale de l'eau de mer

A.1.3.1. $AT + [Cl^-] - [Na^+] = 0$

A.1.3.2.

A.1.3.2.1. On utilise l'électroneutralité de la solution :

$$[Na^+] + [H^+] = [Cl^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

On a $[Na^+] = [Cl^-]$ et on suppose que l'espèce prédominante est CO_2 , la relation précédente donne alors : $[HCO_3^-] = [H^+]$.

On suppose que l'équilibre prépondérant est donc celui correspondant à la première acidité : $K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2]C^\circ} = \frac{[H^+]^2}{[CO_2]C^\circ}$

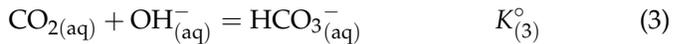
On en déduit $pH = \frac{1}{2}pK_{a1} - \log[CO_2] \approx 3,2 - \frac{1}{2} \log 2 \cdot 10^{-3} = 4,55$

On a bien un pH dans la zone de prédominance de CO_2 ce qui confirme nos hypothèses.

A.1.3.2.2. $AT_{S_0} = [Na^+] - [Cl^-] = 0$

A.1.3.3.

A.1.3.3.1.



$$K_{(3)}^\circ = \frac{[HCO_3^-]C^\circ}{[CO_2][OH^-]} = \frac{K_{a1}}{K_e} = \frac{10^{-6,4}}{10^{-14}} = 10^{7,6} \gg 1$$

A.1.3.3.2. On a ajouté des ions Na^+ en ajustant le pH. On en déduit que la solution aura une alcalinité positive.

A.1.3.3.3. On note C_0 la concentration initiale en ion Na^+ dans la solution S_0 et V_0 le volume de la solution S_0 .

$$AT_{S_1} = [Na^+]_{S_1} - [Cl^-]_{S_1} = \frac{C_0 V_0}{V_1} + \frac{C_b V_b}{V_1} - \frac{C_0 V_0}{V_1} = \frac{C_b V_b}{V_1}$$

Seul l'ajout d'ions sodium contribue à l'alcalinité de la solution.

A.1.3.3.4. Il faut ajouter une quantité n_2 égale à n_1 pour avoir une alcalinité nulle de manière à avoir égalité des concentrations en Na^+ et Cl^- .

A.1.3.4.

A.1.3.4.1. On a une électrode de référence dont le potentiel est fixé de manière à avoir une référence de potentiel (électrode au calomel saturé, électrode standard à hydrogène, électrode $Ag/AgCl$) et une électrode de verre qui mesure le potentiel de membrane dû à la différence de pH entre la solution interne et la solution externe.

A.1.3.4.2. On commence avec la solution S_1 , le point correspondant est donc pour $V_a = 0$. De même, on a vu qu'une solution d'alcalinité nulle avait un pH de 4,55. La solution S_2 est donc obtenue lorsque le pH vaut 4,55.

A.1.3.4.3. Le volume équivalent nous permet de remonter à la valeur de l'alcalinité totale.

$$AT_{S_1} = \frac{n_2}{V_1} = \frac{C_a \times V_{a,eq}}{V_1} = \frac{0,3 \times 1,4}{200} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

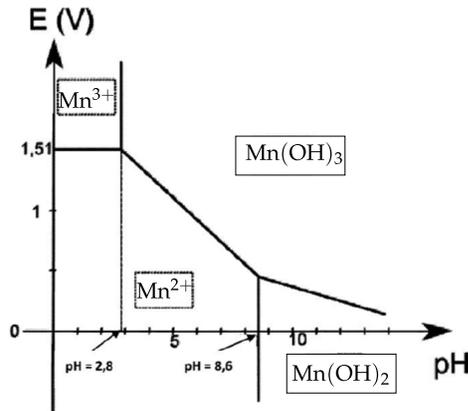
A.1.3.4.4. On peut utiliser un indicateur coloré. On veut un indicateur dont la zone de virage comprend le pH de 4,55. C'est donc le vert de bromocrésol qui est l'indicateur coloré approprié.

A.2. Le dioxygène et la vie marine

A.2.1. Diagramme potentiel pH du manganèse

A.2.1.1. $Mn^{2+} : Mn(II), Mn^{3+} : Mn(III), Mn(OH)_{2(s)} : Mn(II), Mn(OH)_{3(s)} : Mn(III)$.

A.2.1.2. Les espèces les plus oxydées sont en haut du diagramme et les espèces les plus basiques sont à droite du diagramme.



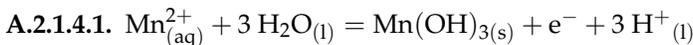
A.2.1.3. Sur la frontière : $K_s (Mn(OH)_{3(s)}) = C_0 [OH^-]^3$

$$\text{On en déduit : } [OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s (Mn(OH)_{3(s)})}{C_0}}$$

$$pH = 14 + \log[OH^-] = 14 + \frac{1}{3} \log \frac{10^{-35,6}}{10^{-2}} = 14 - 11,2 = 2,8$$

La frontière calculée est en accord avec celle donnée dans le diagramme.

A.2.1.4.

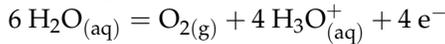
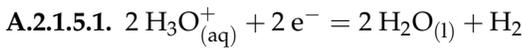


A.2.1.4.2.

$$\begin{aligned} E &= E^\circ_{Mn^{2+}/Mn(OH)_3} + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[H^+]^3}{[Mn^{2+}]} \right) \\ &= E^\circ_{Mn^{2+}/Mn(OH)_3} - 0,06 \log ([Mn^{2+}]) - 0,18 \text{ pH} \end{aligned}$$

La pente est donc de $-0,18$.

A.2.1.5.



A.2.1.5.2. $E_{\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+} = E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+} - 0,06\text{pH} - 0,03 \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \right)$

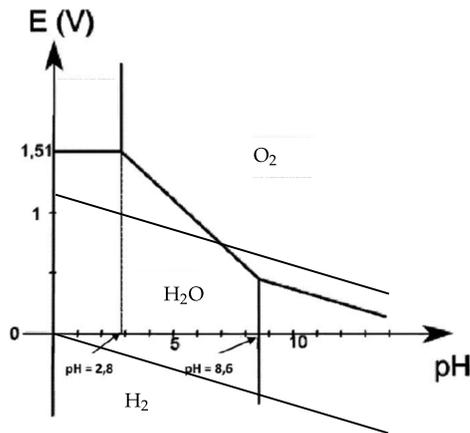
$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right)$$

A.2.1.5.3. Si on prend les pressions partielles égales à 1 bar :

$$E_{\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+} = E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+} - 0,06\text{pH}$$

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} - 0,06\text{pH}$$

A.2.1.5.4.



A.2.1.5.5. Les espèces stables du manganèse sont celles qui ont un domaine joint avec celui de l'eau : Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et $\text{Mn}(\text{OH})_3$ pour $\text{pH} > 8,3$.

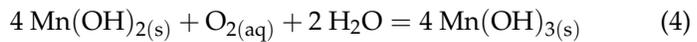
A.2.2. Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

A.2.2.1. Formation du précipité : $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{aq})} = \text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$

A.2.2.2.

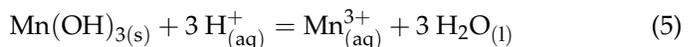
A.2.2.2.1. Ce précipité n'est pas stable en présence de dioxygène car les deux domaines sont disjoints.

A.2.2.2.2. L'apparition du précipité brun correspond à la formation de l'oxyde de manganèse(III) :



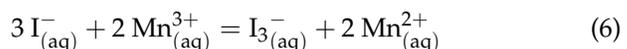
A.2.2.2.3. L'équilibre est hétérogène, il est donc lent.

A.2.2.3. Il y a redissolution de l'oxyde de manganèse :

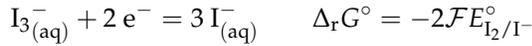


A.2.2.4.

A.2.2.4.1. Il y a ensuite oxydation des ions iodures en diiode :



A.2.2.4.2. L'équilibre (6) est une combinaison linéaire des deux demi-couples suivants :



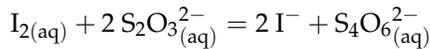
On en déduit :

$$\Delta_r G_6^\circ = -2\mathcal{F}E_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}}^\circ + 2\mathcal{F}E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ = 2\mathcal{F}(0,62 - 1,51)$$

$$K_6^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_6^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 96500(1,51 - 0,62)}{8,314 \times 298}\right) = 1,29 \cdot 10^{30}$$

A.2.2.5.

A.2.2.5.1.



Il y a disparition de la coloration jaune à l'équivalence mais pour faciliter la détection de l'équivalence on peut ajouter un peu d'empois d'amidon lorsque l'on est proche de l'équivalence (pas avant car la diffusion du diode dans l'empois d'amidon est lente). On observera alors la disparition de la coloration violette.

A.2.2.5.2. Pour remonter à la quantité en dioxygène dissous, on va procéder par étapes :

$$\text{Pour le dosage de } \text{I}_2 : \frac{C_1 V_{\text{éq}}}{2} = n_{\text{I}_2}$$

$$\text{L'équilibre (6) permet de voir que } n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{Mn}^{3+}}}{2}$$

$$\text{L'équilibre (4) permet de voir que } n_{\text{Mn}^{3+}} = 4n_{\text{O}_2}$$

$$\text{On a donc } n_{\text{O}_2} = \frac{C_1 V_{\text{éq}}}{4} \text{ et } [\text{O}_2] = \frac{C_1 V_{\text{éq}}}{4V_0}$$

$$\text{A.2.2.5.3. A.N. : } [\text{O}_2] = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \times 9,1}{4 \times 50,0} = 2,275 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

A.2.2.6.

A.2.2.6.1. La solubilité du dioxygène diminue quand la température augmente. On peut mettre de l'eau oxygénée sous une cloche et suivre l'évolution de la pression quand la température augmente.

Remarque : C'est un des facteurs importants pour le refroidissement des centrales nucléaires en été ainsi que pour le développement des algues vertes en Méditerranée.

$$\text{A.2.2.6.2. A.N. : } \Theta = \frac{2,275 \cdot 10^{-4}}{207 \cdot 10^{-6}} = 1,1$$

A.2.2.6.3. À priori, les micro-organismes contenus dans l'eau peuvent produire du dioxygène.

B. Des ressources minérales au fond des mers

B.1. Structure de l'étain

B.1.1.

B.1.1.1. La classification périodique est attribuée à Mendeleiev. Il a eu l'idée de passer des triades d'éléments à une vision périodique.

B.1.1.2. On utilise la règle de Klechkowsky pour $Z(\text{Sn}) = 50$:

$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)^2(5p)^2$. Il est dans la colonne des cristallogènes : C, Si, Ge, Pb.

Remarque : Dans cette colonne, l'élément Uuq ou l'ununquadium est en phase de s'appeler le Flerovium.

B.1.2.

B.1.2.1. L'étain α peut être décrit comme une maille de type CFC ou la moitié des sites tétraédriques est occupée.

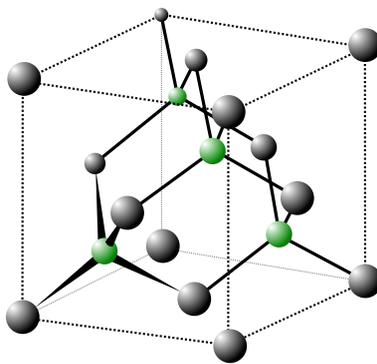


Figure 1 – Maille de type diamant, les atomes occupant des positions tétraédriques sont en vert. L'image est issue de celle produite par Anton pour Wikipédia.

B.1.2.2. Par grand froid, l'étain β se convertit en étain α . Le changement de phase se traduit par une forte variation de la densité ainsi qu'un changement de couleur. Cela altère durablement les propriétés mécaniques et on voit le matériau s'émietter.

B.1.3.

B.1.3.1. Il y a : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ atomes par maille.

B.1.3.2. $\rho_\alpha = \frac{8M(\text{Sn})}{N_A a^3} = \frac{8 \times 118,7 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (650 \cdot 10^{-12})^3} = 5,74 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ En prenant la valeur proposée, on obtient la valeur expérimentale.

B.1.3.3. Il faut projeter sur la grande diagonale du cube : $\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2r_{\text{Sn}}$.

On en déduit : $r_{\text{Sn}} = \frac{650\sqrt{3}}{8} = 141 \text{ pm}$.

B.1.3.4. La compacité vaut :

$$\frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{Sn}}^3}{a^3} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{8} \right)^3}{a^3} = \pi \frac{\sqrt{3}}{16} \approx 0,34 < \underbrace{\frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74}_{\text{Compacité CFC}}$$

B.2. Le minéral

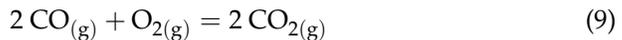
B.2.1. La gangue est l'ensemble des composés non valorisables contenus dans le minéral. (silicates par exemple)

B.2.2. Dans la cassitérite, l'étain est au degré (IV).

B.2.3. $w(\text{SnO}_2) = M(\text{SnO}_2) \times \frac{w(\text{Sn})}{M(\text{Sn})} = (118,7 + 32) \frac{0,75}{118,7} = 0,95$ Il y a 95% en masse de cassitérite.

B.3. Le système du carbone et de ses oxydes

B.3.1.



B.3.2. $\Delta_r H_7^\circ = 2 \times \Delta_f H^\circ (\text{CO}_{(g)}) = -221 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_7^\circ &= 2S^\circ (\text{CO}_{(g)}) - S^\circ (\text{O}_{2(g)}) - 2S^\circ (\text{C}_{(s)}) \\ &= 2 \times 197,7 - 205,2 - 2 \times 5,7 = 178,8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta_r H_8^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_8^\circ &= S^\circ (\text{CO}_{2(g)}) - S^\circ (\text{O}_{2(g)}) - S^\circ (\text{C}_{(s)}) \\ &= 213 - 205,2 - 5,7 = 2,1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta_r H_9^\circ = 2\Delta_f H^\circ (\text{CO}_{2(g)}) - 2\Delta_f H^\circ (\text{CO}_{(g)}) = -566 \text{ kJ.mol}^{-1}$

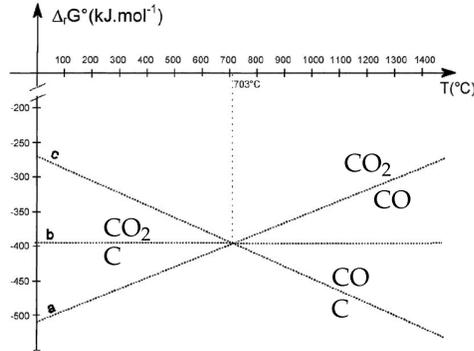
$$\begin{aligned} \Delta_r S_9^\circ &= 2S^\circ (\text{CO}_{2(g)}) - S^\circ (\text{O}_{2(g)}) - 2S^\circ (\text{CO}_{(g)}) \\ &= 2 \times 213 - 205,2 - 2 \times 197,7 = -174,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

B.3.3.

B.3.3.1. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$

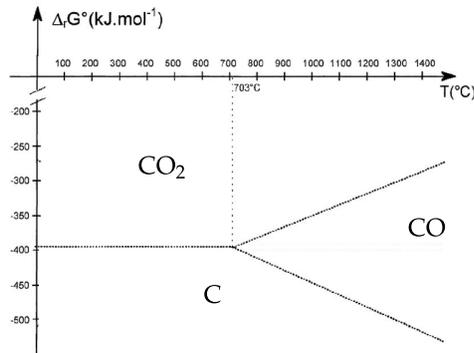
B.3.3.2. Si $\int \Delta_r C_p^\circ dT$ est négligeable devant $\Delta_r H^\circ$ et si $\int \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT$ est négligeable devant $\Delta_r S^\circ$. On travaille alors dans l'approximation d'Ellingham.

B.3.4. Pour l'attribution, le plus simple est de regarder le signe de la pente des droites.



B.3.5. Pour $T_d < 703$ °C, il y a dismutation du monoxyde de carbone.

B.3.6.

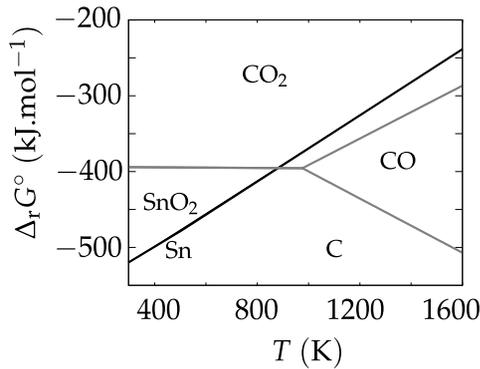


B.4. Réduction de la cassitérite

B.4.1. L'enthalpie libre standard de fusion de l'étain correspond à $\Delta_r G_4^\circ - \Delta_r G_5^\circ$.
L'enthalpie de fusion de l'étain correspond à la valeur à l'origine de cette différence soit $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Sn}) = 7,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

B.4.2.

B.4.2.1.



B.4.2.2. On voit qualitativement que l'intersection a lieu avec le couple C/CO₂ pour une température proche de 900 K. On veut T_i tel que

$$\Delta_r G_5^\circ = \Delta_r G_8^\circ \iff -587,8 + 218,3 \cdot 10^{-3} T_c = -393,5 - 2,1 \cdot 10^{-3} T_c$$

$$T_c = \frac{-587,8 + 393,5}{(-2,1 - 218,3) \times 10^{-3}} = 881,6 \text{ K}$$

B.4.2.3. Pour $T_i < T < T_d$: $\text{SnO}_{2(l)} + \text{C}_{(s)} = \text{CO}_{2(g)} + \text{Sn}_{(l)}$

Pour $T > T_d$: $\text{SnO}_{2(l)} + 2 \text{C}_{(s)} = 2 \text{CO}_{(g)} + \text{Sn}_{(l)}$

$\text{SnO}_{2(l)} + 2 \text{CO}_{(g)} = 2 \text{CO}_{2(g)} + \text{Sn}_{(l)}$

B.4.2.4. T_i est la température d'inversion, valeur pour laquelle $K = 1$

B.4.3. À cette température, on est au delà de T_d et de la température de fusion de l'étain. On a donc de l'étain liquide seul dans sa phase, de plus on peut réduire avec le monoxyde de carbone gazeux ce qui permet de faciliter la cinétique de la réaction.

B.5. Raffinage électrolytique

B.5.1.

B.5.1.1.

B.5.1.1.1. À l'anode, il peut y avoir oxydation de l'argent, l'eau, l'étain ou du fer.

B.5.1.1.2. Au potentiel imposé, il peut y avoir uniquement oxydation de l'étain ou du fer.

B.5.1.2.

B.5.1.2.1. À la cathode, on peut réduire l'étain, l'argent, le fer, les ions hydrogène.

B.5.1.2.2. Vu la tension imposée, on peut réduire l'argent et l'étain.

B.5.2.

B.5.2.1. On récupère le fer sous forme de fer(II) en solution.

B.5.2.2. On récupère l'argent sous forme solide dans une boue au fond de la cuve.

B.5.3. On oxyde le métal à l'anode pour ensuite le réduire à la cathode. On solubilise donc l'anode. Ce procédé est également utilisé pour le cuivre.

B.5.4. La surtension est de l'ordre de 1 V. On a un système lent.

B.5.5. La charge ayant traversé le circuit et ayant servi à former de l'étain est :
 $Q_{\text{utile}} = 0,88 \times jS\Delta t$, il faut $2\mathcal{F}$ C pour former une mole d'étain.

On forme donc :

$$m(\text{Sn}) = \frac{Q_{\text{utile}}}{2\mathcal{F}} \times M(\text{Sn}) = \frac{0,88 \times 100 \times 2 \times 3 \times 15 \times 60}{2 \times 96500} \times 118,7 = 292 \text{ g}$$

B.5.6. On passive l'électrode car la couche de dépôt altère les propriétés électrolytiques de l'électrode et la rend inactive ou passive.

C. Des ressources animales marines

C.1. Un catalyseur est une espèce qui accélère la cinétique d'une réaction sans en modifier les grandeurs de réaction.

C.2. $v = k_3[\text{ES}']$

C.3. Il n'y a pas d'accumulation de ES' donc : $\frac{d[\text{ES}']}{dt} = 0 = k_2[\text{ES}] - k_3[\text{ES}']$

C.4. $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{ES}']$

C.5. La question précédente donne :

$$[\text{ES}] = \frac{k_3}{k_2} [\text{ES}']$$

De plus l'écriture du pré-équilibre rapide donne :

$$[\text{E}] = \frac{[\text{ES}]C^\circ}{[\text{S}]K_s} = \frac{k_3}{k_2} \frac{C^\circ}{[\text{S}]K_s} [\text{ES}']$$

On en déduit $[\text{E}]_0 = [\text{ES}'] \left(\frac{k_3}{k_2} \frac{C^\circ}{[\text{S}]K_s} + \frac{k_3}{k_2} + 1 \right)$

$$v = k_3[\text{ES}'] = k_3[\text{E}]_0 \frac{1}{\frac{k_3}{k_2} \frac{C^\circ}{[\text{S}]K_s} + \frac{k_3}{k_2} + 1} = \frac{k_2 k_3 [\text{E}]_0 [\text{S}]}{\frac{k_3 C^\circ}{K_s} + (k_3 + k_2) [\text{S}]}$$

$$v = \frac{\frac{k_2 k_3 [\text{E}]_0}{k_3 + k_2} [\text{S}]}{\frac{k_3 C^\circ}{K_s (k_3 + k_2)} + [\text{S}]} \quad A = \frac{k_2 k_3 [\text{E}]_0}{k_3 + k_2} \quad B = \frac{k_3 C^\circ}{K_s (k_3 + k_2)}$$

C.6.

C.6.1. $v_m = A = \frac{k_2 k_3 [\text{E}]_0}{k_3 + k_2}$

C.6.2. $\frac{[\text{E}]_0}{[\text{ES}']} = \frac{k_3}{k_2} \frac{C^\circ}{[\text{S}]K_s} + \frac{k_3}{k_2} + 1 = (k_3 + k_2) \underbrace{\frac{B}{[\text{S}]}}_{\ll 1} + \frac{k_3 + k_2}{k_2} \approx \frac{k_3 + k_2}{k_2}$

C.7.

C.7.1. On peut tracer $\frac{[\text{S}]}{v} = f([\text{S}])$, on a alors une droite d'ordonnée à l'origine

$$\frac{B}{A} \text{ et de pente } \frac{1}{A}.$$

C.7.2. On a $v_m = \frac{k_3 + k_2}{k_2} = 2,44$

$$\frac{A}{[E]_0} = \frac{k_2 k_3}{k_3 + k_2} = \frac{k_3}{v_m} = 0,096$$

La résolution de ce système d'équation donne :

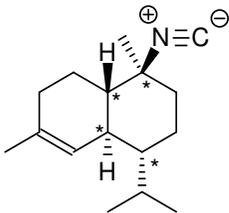
$$k_3 = 0,096 \times 2,44 = 0,23 \text{ s}^{-1} \quad k_2 = \frac{k_3}{1,44} = 0,16 \text{ s}^{-1}$$

On peut ensuite remonter à l'expression de K_s :

$$B = \frac{k_3 C^\circ}{K_s (k_3 + k_2)} \implies K_s = \frac{0,23}{2,62(0,16 + 0,23)} = 0,22$$

D. Synthèse énantiosélective d'un agent « antifouling » naturel

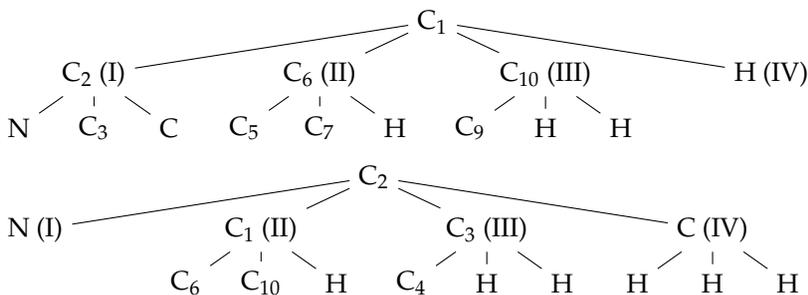
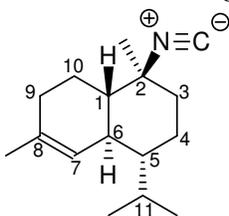
D.1. Aspect stéréochimique

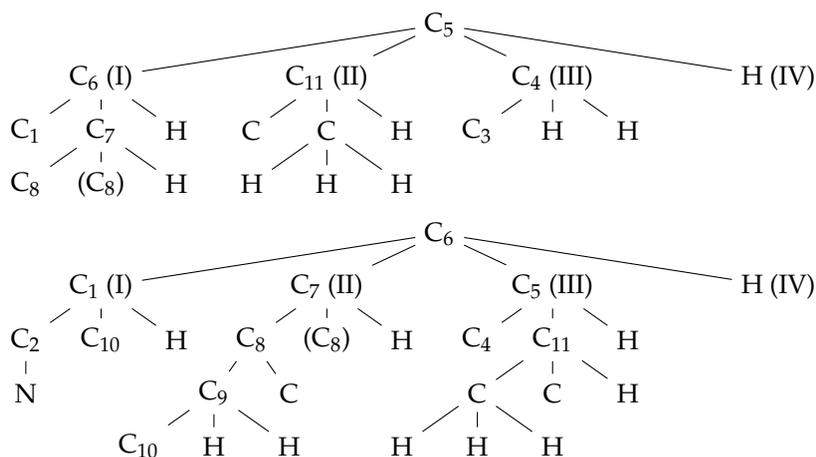


D.1.1.

D.1.2. Il y a 4 atomes de carbone asymétrique et une double liaison donc au plus 2^5 isomères mais ici la double liaison ne peut avoir qu'une seule conformation pour la double liaison, de plus il y a deux carbones asymétriques adjacents qui sont reliés topologiquement donc seulement 3 conformation possibles pour ces deux centres stéréogènes. On a donc au plus $3 \times 4 = 12$ isomères possibles.

D.1.3. On utilise les règles de Cahn-Ingold et Prelog :



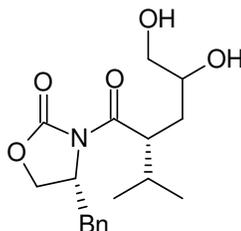


C₁ : S ; C₂ : S ; C₅ : R ; C₆ : S ;

D.1.4. Le (+) indique le pouvoir rotatoire de la molécule, ici, on a une molécule dextrogyre qui fait tourner la polarisation vers la droite quand on regarde vers la source de lumière polarisée.

D.2. Formation du composé (5)

D.2.1. Structure du composé 3 :



On a effectué une dihydroxylation en syn.

D.2.2. Le composé 4 possède une fonction ester (c'est une lactone) et une fonction alcool.

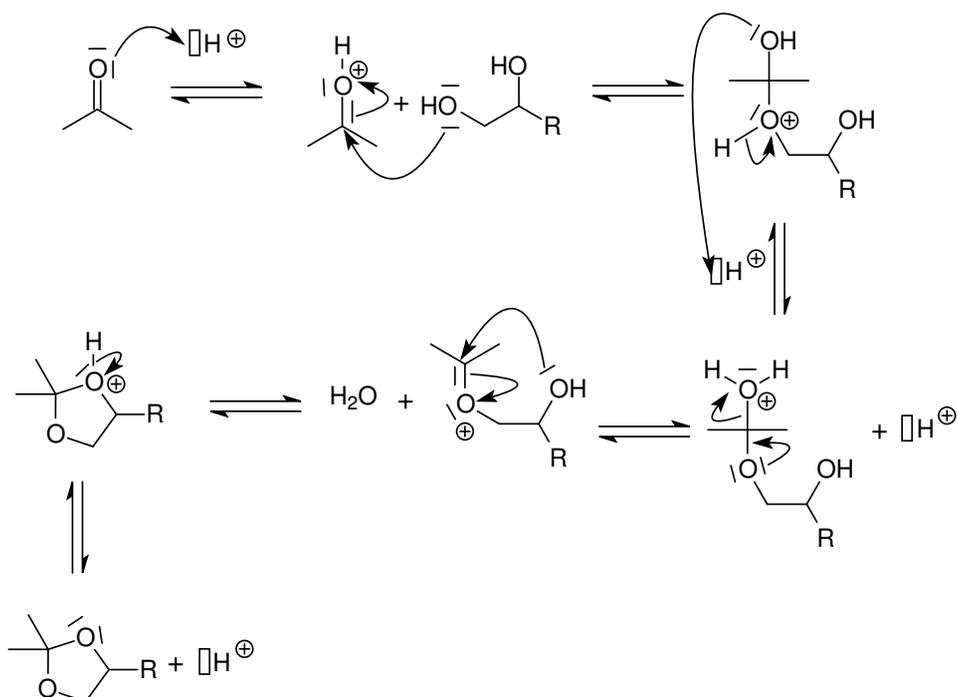
D.3. Formation du composé (10)

D.3.1. On effectue une réduction avec des hydrures.

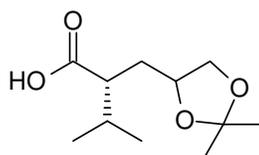
D.3.2.

D.3.2.1. On effectue une acétalisation. On peut travailler dans le THF en présence d'acétone en présence d'acide paratoluènesulfonique.

D.3.2.2. Le mécanisme de l'acétalisation est le suivant :

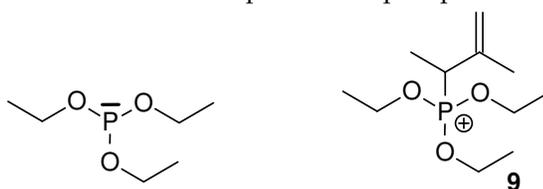


D.3.3. On obtiendrait le composé suroxydé suivant :



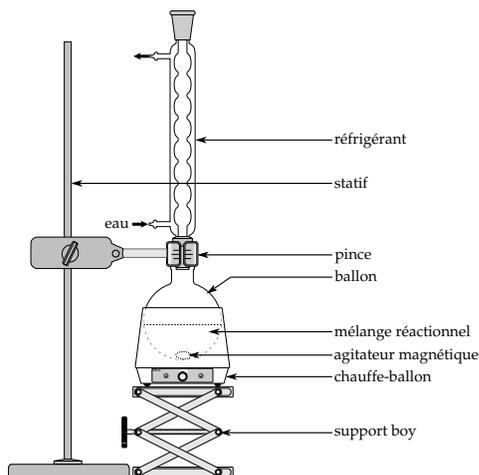
D.3.4.

D.3.4.1. Il y a un doublet non liant nucléophile sur le phosphore :

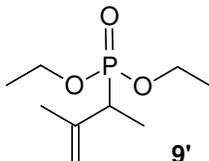


D.3.4.2. Un chauffage à reflux permet d'accélérer la cinétique d'une réaction en se plaçant au point d'ébullition du solvant.

D.3.4.3. L'image est adapté à partir des images wikipédia créés par Roland1952 et Yassine Mrabet.



D.3.4.4. On effectue une réaction d'Arbuzov :



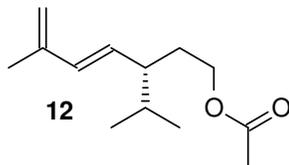
D.3.4.5. On a une séquence réactionnelle proche de celle de la réaction de Wittig.

D.3.4.6. La liaison est de configuration (*E*). La réaction est diastéréospécifique car on ne forme qu'un seul diastéréoisomère sur les deux possibles.

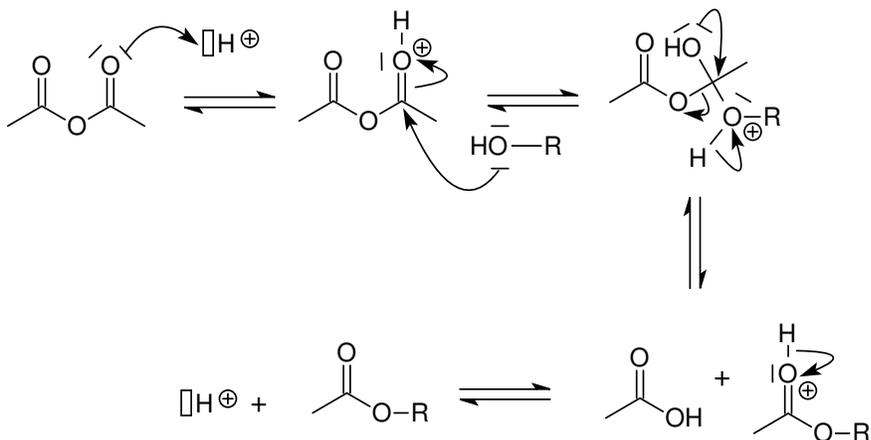
D.3.4.7. L'étape (6) \rightarrow (7) permet d'éviter l'oxydation des alcools protégés, elle permet également de ne pas avoir à déprotoner inutilement les fonctions alcool avec le butyllithium.

D.4. Formation du composé (12)

D.4.1. On forme un ester :

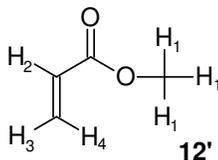


D.4.2. La triéthylamine étant également un nucléophile, elle peut faire une assistance nucléophile sur le dérivé d'acide.



D.5. Formation du composé (14)

D.5.1. Formule du composé 12' :

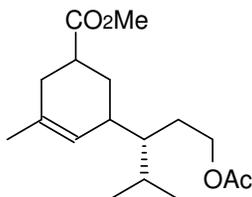


Interprétation du spectre RMN : le signal **a** correspond aux protons H_1 qui sont équivalents et déblindés par le groupement ester. Les protons adjacents sur une double liaison ont une constante de couplage faible, on en déduit que les signaux **b** et **d** correspondent aux protons H_3 et H_4 . On en déduit que le signal **c** correspond au proton H_2 . Le proton en *cis* du proton H_2 aura un couplage plus faible que le proton en *trans*. On en déduit que le signal **b** correspond au proton H_3 et que le signal **d** correspond au proton H_4 .

Les protons H_1 donnent un singulet car ils sont équivalents. Les protons éthyléniques forment des doublets de doublets car ils sont tous couplés avec deux protons non équivalents.

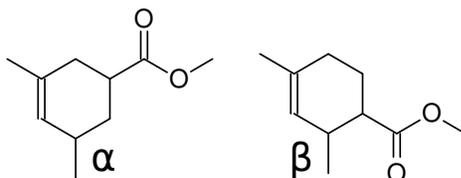
La bande à 1732 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'ester et la bande à 1636 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ éthylénique.

D.5.2. On peut former le régioisomère suivant :



D.5.3.

D.5.3.1. Les deux régioisomères possibles sont :



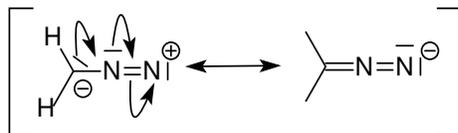
D.5.3.2. En se plaçant dans une approche de Fukui où seules les HOMO et les LUMO des différentes espèces interviennent, il faut chercher l'interaction HOMO(X)/LUMO(Y) qui minimise l'écart énergétique.

Ici $\Delta E(\text{HOMO(A)}/\text{LUMO(B)}) = 1,71\beta$ et $\Delta E(\text{HOMO(B)}/\text{LUMO(A)}) = 0,91\beta$. C'est la deuxième interaction qui est prépondérante.

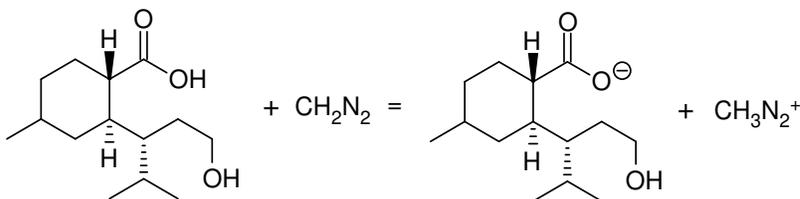
D.5.3.3. La réaction de Diels-Alder est sous contrôle orbitalaire, on cherche à créer une interaction maximale entre les orbitales, ce qui correspond à créer une liaison entre l'atome ayant le plus gros coefficient dans la HOMO de B et celui ayant le plus gros coefficient dans la LUMO de A. Le régioisomère est celui dans lequel il y a une liaison 1-1'. C'est le composé β qui est majoritaire ce qui correspond à la formule donnée pour **13**.

D.6. Formation du composé (18)

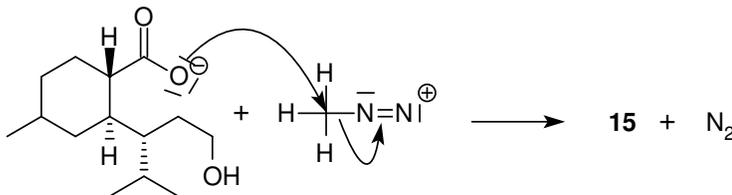
D.6.1. Formule de Lewis du diazométhane :



D.6.2. Le proton le plus acide est celui porté par la fonction acide carboxylique.



D.6.3. On forme du diazote ce qui est la force motrice de la réaction.



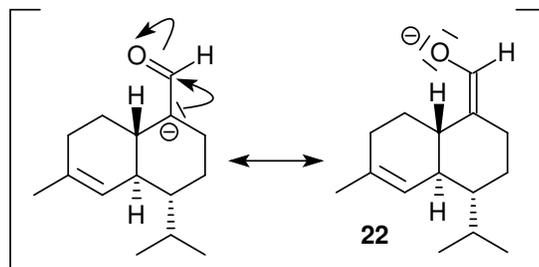
D.7. Formation du composé (20)

D.7.1. On peut utiliser du diiodure de samarium(II) (SmI_2) qui est un réducteur dans du THF pour faire une réaction de Barbier.

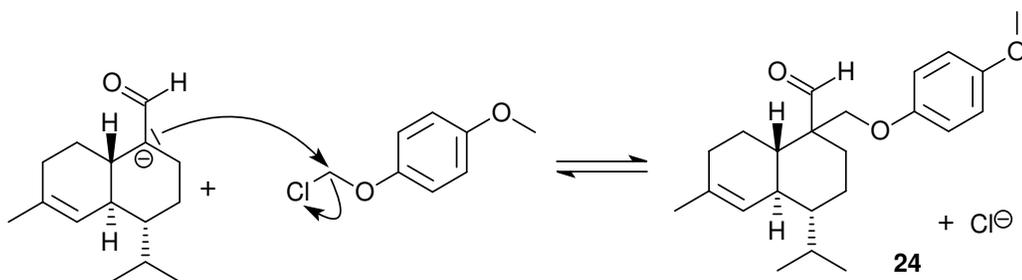
D.7.2. On effectue une oxydation. On peut utiliser le réactif de Jones (CrO_3 dans une solution d'acide sulfurique), faire une oxydation de Swern avec du chlorure d'oxalyle et du DMSO en présence d'une base, ou le périodinate de Dess-Martin.

D.8. Formation du composé (24)

D.8.1. L'anion est stabilisé par mésomérie :



D.8.2. On fait une substitution nucléophile :



D.8.3. Faraday a découvert le benzène en 1825 et Kékulé a proposé une formule en 1865.

D.9. Obtention du (+)-10-isocyano-4-cadinène

D.9.1. Masse molaire de **25** : $M(\mathbf{25}) = 16 \times 12 + 27 \times 1 + 14 + 16 = 249 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Formule brute de **1** : $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}$, sa masse molaire vaut donc : $M(\mathbf{1}) = 16 \times 12 + 25 \times 1 + 14 = 231 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$\rho = \frac{n_1}{n_{25}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-3}}{231} \frac{249}{6,3 \cdot 10^{-3}} = 94\%$$

D.9.2. Pour sécher la phase organique, on peut utiliser du sulfate de magnésium anhydre ou du sulfate de calcium anhydre.

D.9.3. En chromatographie, on utilise le fait d'avoir une affinité différente pour chaque espèce entre la phase mobile (dans l'éluant) et la phase stationnaire (la silice). La vitesse de migration est donc différente pour les composés qui peuvent être séparés.

D.9.4. Pour mesurer un pouvoir rotatoire, on utilise un polarimètre.

FIN DE L'ÉPREUVE