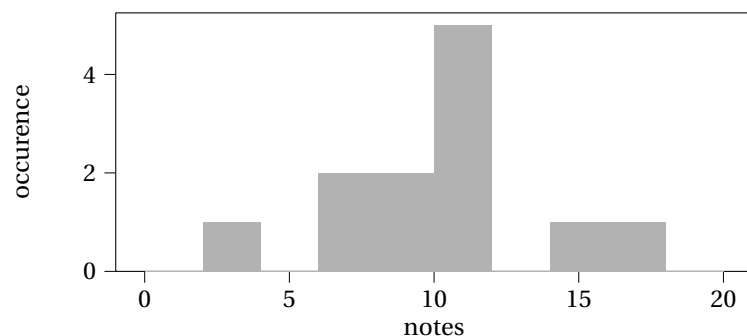


CORRECTION

✍ Remarques générales :

- La rédaction est satisfaisante, tout comme la présentation des copies qui sont colorées, éclaircies et agréables à corriger. C'est donc un point très positif qu'il faut garder.
- La cristallographie a posé problème (confusion fréquente des sites tétraédriques et octaédriques, dommage).
- La chimie organique a été délaissée parfois. Pourtant, elle était classique et plutôt conforme à un niveau CCINP. À reprendre donc.
- Des soucis de lecture d'énoncé. Grand classique d'oublis d'une partie (ou plusieurs parties) de question : attention !

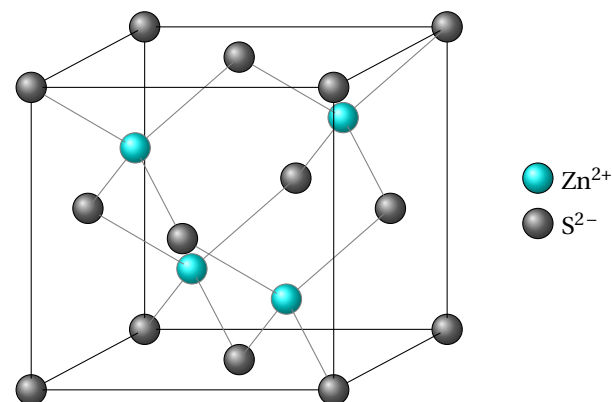


Problème I : Autour de l'élément zinc

d'après écrits Banque PT 2021

Partie A : Propriétés atomistiques et cristallographiques du zinc

I.A.1. La maille du cristal est la suivante :



✍ (★) Rapport :

- Beaucoup de confusions entre site tétraédrique et octaédrique (**grave**).
- Puisque seule la moitié des sites étaient occupés par des cations, il fallait répartir cette moitié « intelligemment » c'est-à-dire laisser un site vide à côté d'un site occupé (**assez grave**).
- Penser aux pointillés (ou traits très fins) pour montrer que le cation est inscrit dans un tétraèdre (**moins grave**).
- Encore quelques soucis de relecture : mécanismes réactionnels (même si c'est moins le cas que le devoir précédent) et surtout applications numériques délirantes ne doivent pas résister à une relecture d'environ dix minutes en fin de devoir.

I.A.2. Pour la structure CFC métallique, la coordinence vaut [12]. Ainsi :

$$S^{2-}/S^{2-} = [12]$$

Puisque les ions zinc sont dans des sites tétraédriques, ils sont donc inscrits dans un tétraèdre formé par quatre ions disulfure :

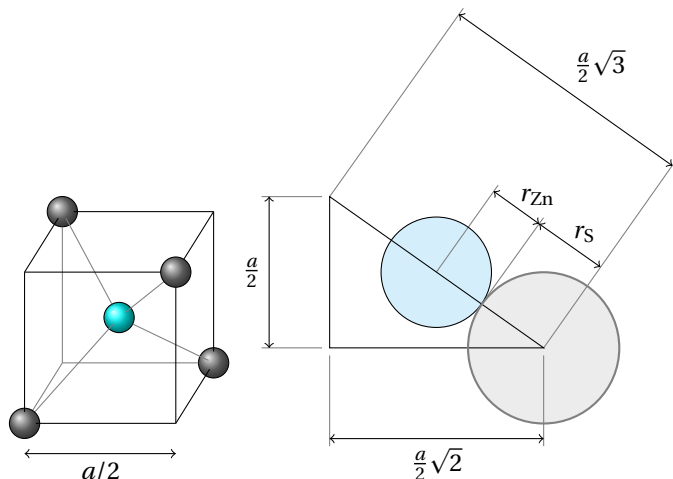
$$\text{S}^{2-}/\text{Zn}^{2+} = [4]$$

Les ions zinc forment alors eux aussi une structure CFC dans laquelle des anions sont situés dans la moitié des sites tétraédriques. Ainsi :

$$\text{Zn}^{2+}/\text{S}^{2-} = [12]$$

Rapport : Question réussie par personne. À reprendre absolument par tout le monde.

I.A.3. Les anions sont tangents aux cations sur la demi-diagonale du huitième de maille (cube d'arête $a/2$ donc).



Il vient donc :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2(r_{\text{Zn}} + r_{\text{S}}) \quad \text{soit} \quad r_{\text{Zn}} + r_{\text{S}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

La tangence des anions se fait *a priori* sur la diagonale d'une face de la maille. Cette tangence a lieu en l'absence de l'insertion des cations zinc dans la maille, d'où l'inégalité :

$$a\sqrt{2} > 4r_{\text{S}} \quad \text{donc} \quad a > 2\sqrt{2}r_{\text{S}}$$

En utilisant ce qui précède :

$$\frac{4}{\sqrt{3}}(r_{\text{Zn}} + r_{\text{S}}) > 2\sqrt{2}r_{\text{S}}$$

La condition suivante sur le rapport des rayons s'en déduit :

$$\frac{r_{\text{Zn}}}{r_{\text{S}}} > \underbrace{\sqrt{\frac{3}{2}} - 1}_{\approx 0,22}$$

(*) Rapport : Très peu abordée alors qu'il s'agit d'une question de cours au programme de colle actuellement...

I.A.4. L'application numérique donne :

$$\frac{r_{\text{Zn}}}{r_{\text{S}}} = \frac{74,0}{184} = 0,40$$

L'hypothèse est donc bien vérifiée, il y a tangence entre anions et cations, la structure est relativement stable.

Rapport : Attention, un rapport de deux grandeurs de même dimension n'a pas d'unité... Cela peut faire tâche sur une copie de concours...

I.A.5. La masse volumique ρ de la structure se définit comme :

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

Ce qui se traduit en fonction des données du problème par :

$$\rho = \frac{\mathcal{N}_{\text{Zn}} M_{\text{Zn}} + \mathcal{N}_{\text{S}} M_{\text{S}}}{\mathcal{N}_{\text{A}} a^3}$$

La maille compte 4 ions zinc (II) car seule la moitié des sites tétraédriques sont occupés, comptant chacun pour une seule maille d'où $\mathcal{N}_{\text{Zn}} = 4$. Par ailleurs, les ions sulfure sont situés sur chaque sommet du cube (comptant alors pour huit mailles) et sur chaque centre de faces (comptant alors pour deux mailles) d'où $\mathcal{N}_{\text{S}} = 4$.

Application numérique : $\rho = \frac{4 \times 65,4 \cdot 10^{-3} + 4 \times 32,1 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (541 \cdot 10^{-12})^3} = 4091 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Rapport : Bien réussie lorsqu'abordée. Attention, des applications numériques complètement délirantes sont remarquées. Un mètre cube (un mètre sur un mètre sur un mètre donc) qui pèse seulement 4 grammes doit absolument vous alerter ! Relisez vous, mais relisez-vous également avec votre sens physique en alerte.

Partie B : Diagrammes du zinc en solution aqueuse et en solution de sulfure

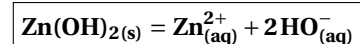
I.B.1. Pour attribuer les domaines, il faut déterminer le nombre d'oxydation du zinc dans chaque espèce ainsi que la basicité relative de chacune.

n.o. croissant ↑	-II	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	$\text{Zn}(\text{OH})^{2-}_{4(\text{aq})}$
	0	$\text{Zn}(\text{s})$		
pH croissant →				

Rapport :

Comme cela arrive parfois, le sujet Banque PT 2021 demandais de recopier l'allure de la figure sur la copie pour l'attribution (facilité de correction j'imagine...). Attention, **il est inutile d'y passer trop de temps**. Dans certaines copies, le graphique est recopié trop précisément avec l'échelle précise, etc. C'est inutile et cela représente une perte de temps.

I.B.2. L'équation de la réaction modélisant la dissolution du précipité en ions zinc (II) s'écrit :



Au premier grain de précipité, l'équilibre est atteint et d'après la loi d'action de masses, il vient :

$$Q_{r,\text{éq}} = K_s$$

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^{-}]^2}{(c^{\circ})^3} = K_s \quad \text{donc} \quad [\text{HO}^{-}] = \sqrt{\frac{K_s (c^{\circ})^3}{[\text{Zn}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-17}}{10^{-2}}} = 10^{-7,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

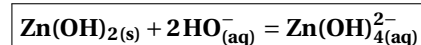
Or, $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]}{c^{\circ}}\right)$ donc $\text{pH} = -\log\left(\frac{K_e c^{\circ}}{[\text{HO}^{-}]}\right)$.

Application numérique : $\text{pH} = -\log\left(\frac{10^{-14}}{10^{-7,5}}\right) = 6,5$

Cette valeur est cohérente avec une lecture graphique.

(*) Rapport : C'est une question très classique que tout le monde doit maîtriser. Rarement abordée, elle n'a pas rencontré un franc succès. **À retravailler** impérativement.

I.B.3. La réaction s'écrit :



Sa constante thermodynamique d'équilibre s'écrit donc :

$$K^\circ = K_c K_s (\text{Zn(OH)}_2)$$

Application numérique : $K^\circ = 10^{-1}$

Rapport : Encore trop de personnes se lancent dans une relation de GULDBERG et WAAGE (ou loi d'action de masses) pour une telle question. Résumons :

- Si la question a un **lien avec la composition du système à l'équilibre** (pH de précipitation, calcul d'une concentration, calcul quelconque d'une quantité de matière, ...) : **il faut appliquer G & W.**
- Si la question n'a **aucun rapport avec la composition du système à l'équilibre**, la constante se calcule avec les **données thermodynamiques de l'énoncé**. Il faut alors trouver une combinaison linéaire avec des réactions de constantes connues.

I.B.4. Au niveau de la frontière entre les domaines d'existence de $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ et de prédominance de Zn(OH)_4^{2-} et au premier grain de précipité formé, l'équilibre est établi donc la loi d'action de masse donne :

$$K^\circ = \frac{[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] c^\circ}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{HO}^-]^2} = 10^{-1} \quad \text{d'où} \quad [\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^{-1}}} = 10^{-0,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le pH s'en déduit :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right) = 13,5$$

Ce résultat se retrouve par lecture graphique.

Rapport : Voici un bon exemple d'application de la relation de GULDBERG et WAAGE puisqu'il y a un lien avec la composition à l'équilibre (le pH ici). Question rarement abordée et rarement réussie.

I.B.5.

couple	demi-équation rédox
$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$2\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}_{(aq)}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}$	$2\text{H}_{(aq)}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(g)}$

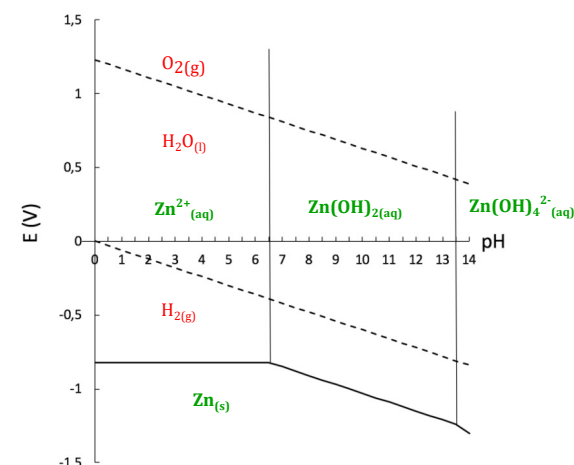
D'après la relation de NERNST :

$$E = E_{\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{p_{\text{O}_2}^2 [\text{H}^+]^4}{(p^\circ)^2 (c^\circ)^4}\right) = 1,23 - 0,06\text{pH}$$

De même :

$$E = E_{\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{(p^\circ)^2 [\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}^2 (c^\circ)^2}\right) = 1,23 - 0,06\text{pH}$$

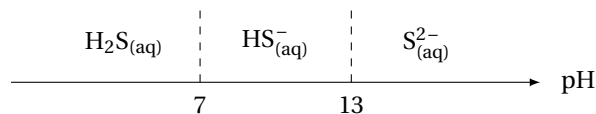
Les domaines sont donc les suivants :



I.B.6. Quel que soit le pH de la solution, le zinc métallique est instable en solution aqueuse et réagit quantitativement avec l'eau liquide : en effet, sur le diagramme potentiel-pH, leurs domaines sont disjoints.

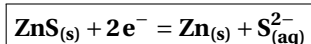
I.B.7. L'électronégativité du zinc étant plus faible que celle du soufre, dans $\text{ZnS}_{(s)}$ le zinc est au nombre d'oxydation +II.

I.B.8. Le diagramme de prédominance a l'allure suivante :



Rapport : Cette question ne rapportait aucun point si les domaines n'étaient pas chiffrés (évaluation de la compétence « lecture des données »).

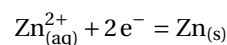
I.B.9. La demi-équation s'écrit :



Rapport : alors que l'énoncé précisait explicitement l'espèce du zinc à faire intervenir, beaucoup d'entre vous n'ont pas tenu compte de cette consigne et ont fait intervenir l'ion zinc $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ à la place. Cela n'a évidemment pas rapporté de points.

I.B.10. question annulée.

I.B.11. La demi-équation rédox s'écrit :



D'après la réaction de NERNST :

$$E = E_{\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^{\circ}} \right)$$

À la frontière, le premier grain de solide $\text{ZnS}_{(\text{s})}$ apparaît :

$$K_{\text{s},2} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{(c^{\circ})^2} = 10^{-20}$$

Ainsi pour $\text{pH} > 13$:

$$E = E_{\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{\text{s},2} c^{\circ}}{[\text{S}^{2-}]} \right)$$

$$\text{Application numérique : } E = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{10^{-20}}{10^{-6}} \right) = -1,18 \text{ V}$$

Rapport : rarement abordée.

I.B.12. À ce pH, c'est l'espèce $\text{S}_{(\text{aq})}^{2-}$ qui prédomine. Par définition de la constante d'acidité :

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{a},2} c^{\circ} [\text{HS}^{-}]}{[\text{H}_3\text{O}^{+}]} = \frac{10^{-13} \times 1,0 \times 10^{-6}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-19}$$

La relation de NERNST donne :

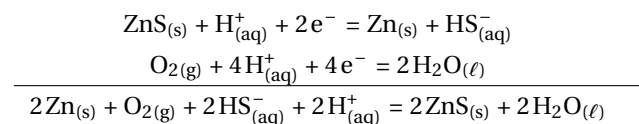
$$E = E_{\text{ZnS}_{(\text{s})}/\text{Zn}_{(\text{s})}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{c^{\circ}}{[\text{S}^{2-}]} \right) = \text{constante} - 0,03\text{pH}$$

La pente est donc de $-0,03 \text{ V}$ par unité de pH.

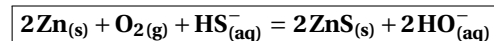
Rapport : rarement abordée.

I.B.13. En superposant le diagramme E -pH de l'eau, il apparaît que $\text{O}_{2(\text{g})}$ et $\text{Zn}_{(\text{s})}$ ont des domaines disjoints. Ainsi, ils réagissent, autrement dit $\text{Zn}_{(\text{s})}$ s'oxyde en $\text{ZnS}_{(\text{s})}$ sous l'effet du dioxygène.

À un pH de 8, c'est l'espèce $\text{HS}_{(\text{aq})}^{-}$ qui prédomine.



À ce pH, le milieu est basique donc l'équation de réaction s'écrit :



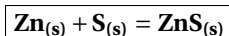
 **Rapport** : rarement abordée.

Partie C : Thermodynamique de la dissolution du sulfure de zinc en solution aqueuse

I.C.1. L'espèce CO_3^{2-} prédomine en solution aqueuse pour un pH supérieur à 10,3 (cf. valeurs de $\text{p}K_a$). Le milieu est donc basique.

 **Rapport** : de bien drôles de réponses ont été trouvées ici. Si la valeur de $\text{p}K_a$ n'est pas mentionnée, la justification ne tient pas debout.

I.C.2. L'état standard de référence d'un **élément chimique** (erreur dans l'énoncé) est l'état d'agrégation le plus stable de cet élément à la température T et à la pression standard. L'enthalpie standard de formation de $\text{ZnS}_{(s)}$ est l'enthalpie standard de la réaction suivante :



 **Rapport** : de façon assez classique, la mention de la pression standard est parfois oubliée. En revanche, la réaction de formation de $\text{ZnS}_{(s)}$ est rarement abordée et souvent erronée.

I.C.3. D'après la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}} + \Delta_f H^\circ_{\text{HS}^-} - \Delta_f H^\circ_{\text{ZnS}_{(s)}} - 3\Delta_f H^\circ_{\text{HO}^-} - \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}$$

$$A.N. : \Delta_r H^\circ = -1500 + (-18) - (-203) - 3 \times (-230) - (-285) = -340 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Puisque $\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est donc **exothermique**.

D'après l'analogie de la loi de HESS :

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{m,\text{Zn(OH)}_4^{2-}} + S^\circ_{m,\text{HS}^-} - S^\circ_{m,\text{ZnS}_{(s)}} - 3S^\circ_{m,\text{HO}^-} - S^\circ_{m,\text{H}_2\text{O}_{(l)}}$$

$$\text{Application numérique : } \Delta_r S^\circ = -30 + 63 - 58 - 3 \times (-11) + 70 = -62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Puisque $\Delta_r S^\circ > 0$: le désordre moléculaire diminue au cours de la réaction. C'était prévisible puisque le nombre de molécule diminue au cours de la réaction.

 **Rapport** :

- Erreur dans l'énoncé : $\text{Zn}_{(s)}$ à la place de $\text{ZnS}_{(s)}$, évidemment prise en compte dans la notation des copies.
- Cela n'empêche pas un taux de réussite inférieur à 100 % qui est décevant. En cause, les **commentaires** sont parfois oubliés et les **erreurs de calculatrice** fréquents.
- À noter que le commentaire (exothermique par exemple) vaut autant de points que le calcul en lui-même.
- Confusions exothermiques/endothermiques très graves, parfois.

I.C.4. L'enthalpie libre standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\text{Application numérique : } \Delta_r G^\circ = -340 - 298 \times (-62 \cdot 10^{-3}) = -321 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I.C.5. La constante thermodynamique d'équilibre s'en déduit grâce à la relation :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

$$\text{Application numérique : } K^\circ = \exp\left(-\frac{(-321 \cdot 10^3)}{8,314 \times 298}\right) = 1,85 \cdot 10^{56}$$

 **Rapport** : Très bien réussie (OUF). Application numérique non demandée donc non évaluée évidemment, même si parfois traitée.

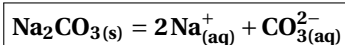
I.C.6. La relation de VAN'T HOFF s'écrit :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Ainsi, puisque $\Delta_r H^\circ < 0$, $\ln K^\circ$ est une fonction décroissante de T . Une augmentation de température a donc pour effet de diminuer la valeur de la constante thermodynamique de l'équilibre et donc de défavoriser la formation des produits.

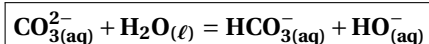
 (★) **Rapport** : Quel dommage de ne pas avoir un taux de réussite de 100 % pour une question si classique et si travaillée en fin de cycle de thermodynamique. Il faut savoir faire cette question avant de se présenter aux concours.

I.C.7. La dissociation du bicarbonate de sodium dans l'eau s'écrit :



 **Rapport** : très bien réussie.

I.C.8. La réaction de l'eau et des ions bicarbonate s'écrit :



Un tableau d'avancement donne :

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{CO}_{3(aq)}^{2-}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	=	$\text{HCO}_{3(aq)}^-$	+	$\text{HO}_{(aq)}^-$
EI	c_0		excès		0		0
EF	$c_0 - x_f$		excès		x_f		x_f

La constante thermodynamique d'équilibre vaut

$$K_{(2)}^\circ = \frac{K_e}{K_{a,4}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,3}} = 10^{-3,7}$$

D'après la relation de GULDBERG et WAAGE, il vient :

$$K_{(2)}^\circ = \frac{x_f^2}{(c_0 - x_f)c^\circ}$$

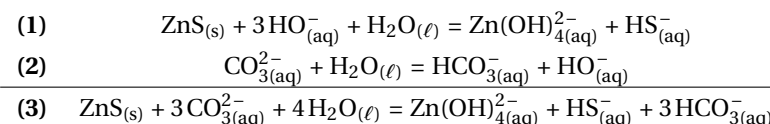
Par approximation, $x_f \ll c_0$ car la réaction est peu avancée. Il vient donc :

$$x_f = \sqrt{K_{(2)}^\circ c^\circ c_0}$$

Application numérique : $x_f = \sqrt{10^{-3,7} \times 10^{-1}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

 **Rapport** : question rarement traitée jusqu'au bout pourtant classique. Attention, beaucoup d'erreurs dans l'écriture de l'équation de la réaction, souvent avec $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$... alors qu'il est bien mentionné qu'il s'agit d'une réaction entre l'anion bicarbonate et l'eau... **attention à la lecture de l'énoncé.**

I.C.9. La réaction s'obtient par combinaison :



La combinaison linéaire suivante a permis de déduire l'équation (3) :

$$(3) = (1) + 3 \times (2)$$

ainsi :

$$K_{(3)}^\circ = K_{(1)}^\circ (K_{(2)}^\circ)^3$$

Application numérique : $K_{(3)}^\circ = 10^{45}$

Cette réaction est donc thermodynamiquement favorable.

Rapport : rarement abordée.

Partie D : Cinétique de la synthèse de sulfure de zinc

I.D.1. L'intérêt de travailler en milieu tamponné est de rendre **constante** la concentration en ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$. La cinétique ne va donc dépendre que de celle en TAA.

Rapport : cette question n'a pas rencontrée de franc succès alors qu'il s'agissait surtout de formuler des hypothèses pour la suite de l'exercice. Je sais qu'il est perturbant d'avoir une loi de vitesse dépendant de la concentration d'une espèce chimique qui n'intervient pas dans l'équation de la réaction. Mais H_2O et H_3O^+ ... sont reliés, non ?

I.D.2. La loi de vitesse s'écrit :

$$v_r(t) = k [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{TAA}]$$

Rapport : bien traitée.

I.D.3. Sachant que le milieu est tamponné, la loi de vitesse peut s'écrire :

$$v_r(t) = k' [\text{TAA}] \quad \text{avec} \quad k' = k [\text{H}_3\text{O}^+]$$

La vitesse de réaction s'écrit, par définition :

$$v_r(t) = -\frac{d[\text{TAA}]}{dt}(t)$$

En égalisant, il vient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[\text{TAA}]}{dt}(t) + k' [\text{TAA}](t) = 0$$

La résolution de celle-ci donne :

$$[\text{TAA}](t) = [\text{TAA}]_0 e^{-k't}$$

Or, par stœchiométrie :

$$[\text{H}_2\text{S}](t) = [\text{TAA}]_0 - [\text{TAA}](t)$$

Ainsi, il vient :

$$[\text{H}_2\text{S}](t) = [\text{TAA}]_0 (1 - e^{-k't})$$

Rapport : question qui a perturbé la totalité de la classe. Non, ce n'était pas une erreur d'énoncé ! Mais une fois qu'on tient l'évolution d'un réactif, on a celle du produit, non ? Cela s'appelle un tableau d'avancement.

I.D.4. Les constantes d'acidité s'expriment grâce à la relation de GULDBERG et WAAGE comme :

$$K_{a,1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ [\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{et} \quad K_{a,2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ [\text{HS}^-]}$$

En combinant les deux expressions, il vient :

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a,1} K_{a,2} (c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]$$

Rapport : bien réussi lorsqu'abordée, c'est-à-dire rarement.

I.D.5. En remplaçant la concentration de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ par son expression déterminée plus haut, il vient directement :

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a,1} K_{a,2} [\text{TAA}]_0 (c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} (1 - e^{-k't})$$

Rapport : en reprenant l'énoncé original, je remarque que les concentrations standard n'étaient pas mentionnées (oui, c'est gênant).

I.D.6. Lorsque $t \rightarrow \infty$, $[\text{S}^{2-}] = [\text{S}^{2-}]_\infty$:

$$[\text{S}^{2-}]_\infty = \frac{K_{a,1} K_{a,2} [\text{TAA}]_0 (c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Ainsi :

$$[\text{S}^{2-}](t_1) = [\text{S}^{2-}]_\infty (1 - e^{-k't_1}) \quad \text{soit} \quad k = -\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+] t_1} \ln \left(1 - \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]_\infty} \right)$$

$$\text{Application numérique : } [\text{S}^{2-}] = -\frac{1}{10^{-1} \times 11} \ln \left(1 - \frac{6 \cdot 10^{-18}}{15 \cdot 10^{-18}} \right) = 0,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Rapport : question difficile quasiment jamais abordée.

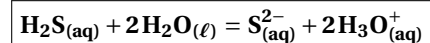
I.D.7.

Si la précipitation a lieu à $t_2 = 3 \text{ min}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{S}^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (lecture graphique).

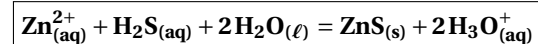
$$Q_r = \frac{(c^\circ)^2}{[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]} = 5,0 \cdot 10^{19}$$

Ainsi, $\frac{1}{Q_r} = 2,0 \cdot 10^{-20} > K_{s,2}$. La solution est donc saturée puisque le précipité est présent.

I.D.8. Les ions disulfure sont obtenus par réaction avec l'eau selon l'équation suivante :



I.D.9. D'après ce qui précède :



I.D.10. En supposant la réaction quantitative il s'agit de déterminer le temps de demi réaction.

$$\tau = \frac{\ln 2}{[\text{H}_3\text{O}^+] k}$$

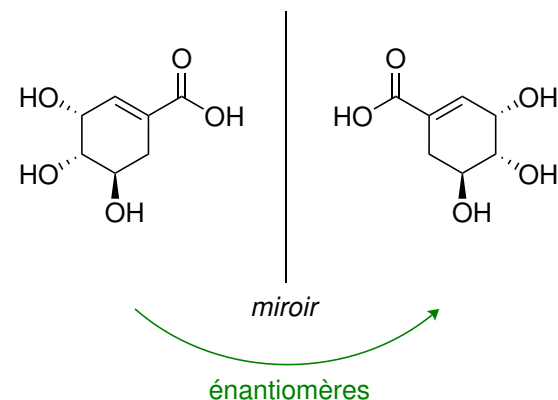
$$\text{Application numérique : } \tau = \frac{\ln 2}{10^{-1} \times 0,5} \approx 15 \text{ min}$$

Problème II : Synthèse de l'oséltamivir

d'après écrits CCINP PC 2016

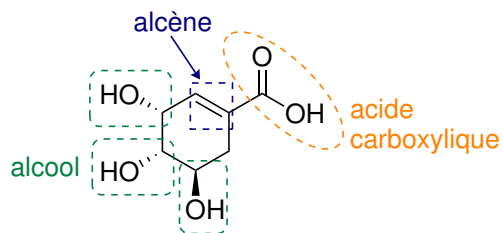
Partie A : Synthèse industrielle du phosphate d'oséltamivir

II.A.1. L'acide shikimique est une molécule **chirale** car elle n'est **pas superposable à son image par un miroir plan**.



✍️ (★) **Rapport** : résultats décevants pour cette question de base de stéréochimie. Il faut absolument connaître la méthode pour déterminer si une molécule est chirale ou non puis celle pour représenter son énantiomère. Je vous renvoie aux révisions de première année.

II.A.2. Les fonctions présentes sont les suivantes :

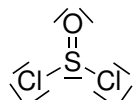


✍️ **Rapport** : rares sont les copies qui mentionnent les trois fonctions. Notation en TOR.

II.A.3. La bande vers 1700 cm^{-1} correspond à l'élongation d'une liaison $\text{C}=\text{O}$ d'un acide conjugué tandis que celle vers 1650 cm^{-1} correspond à l'élongation d'une liaison $\text{C}=\text{C}$ d'un alcène conjugué.

✍️ **Rapport** : faible succès pour cette question.

II.A.4. Le chlorure de thionyle SOCl_2 peut être représenté par le schéma de LEWIS suivant :

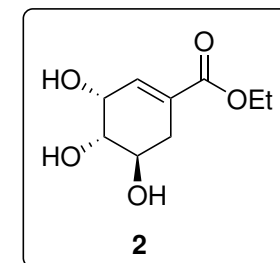
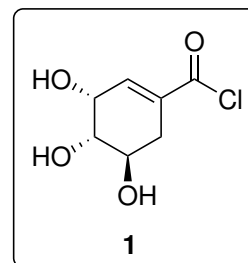


Selon la méthode VSEPR, le soufre dans cet édifice est de type AX_3E_1 . Le soufre est donc inscrit dans un tétraèdre : la géométrie de la molécule est donc **pyramidale à base triangulaire**. Chaque liaison $\text{S}-\text{Cl}$ et $\text{S}-\text{O}$ est polaire. La somme vectorielle n'est pas nulle. La molécule de chlorure de thionyle est donc **polaire**.

✍️ (★) **Rapport** : question qui n'a pas rencontré le succès escompté. Il faut absolument maîtriser cette méthode de réponse.

En cause, un doublet non liant du soufre régulièrement oublié.

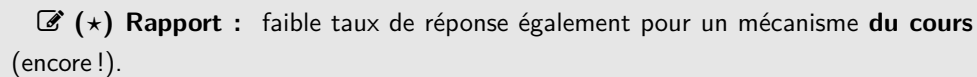
II.A.5. Le composé **1** est obtenu par transformation de la fonction acide carboxylique en chlorure d'acide. Le composé **2** est obtenu par estérification (addition nucléophile suivie d'élimination et échange de proton).



✍️ **Rapport** : question de cours par excellence mais maquillée derrière un exemple (évidemment !). Il faut savoir la repérer dès le début de l'épreuve.

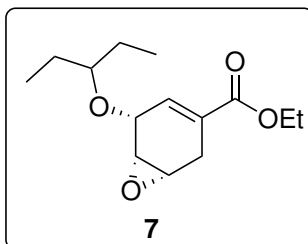
II.A.6. Lors de la formation de **3** à partir de **2**, une fonction **acétal** est créée. Cette fonction peut être créée en ajoutant de la **propanone** en quantité stœchiométrique (1 équivalent) et en présence d'un catalyseur acide (en quantité catalytique donc).

Dans ces conditions, le mécanisme s'écrit :



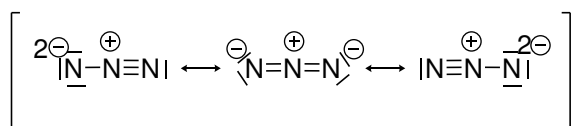
Rapport : la mention du chlorure de tosylo était acceptée également.

II.A.10. Le composé **7** est obtenu par substitution nucléophile. Un époxyde est alors formé.

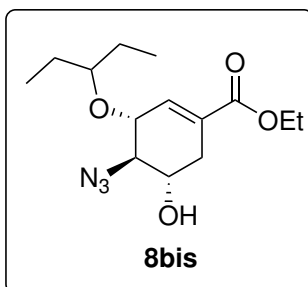


Ce composé est issu d'une substitution nucléophile donc l'attaque se déroule en **anti** du groupement nucléofuge. C'est la raison pour laquelle le cycle se forme selon cette stéréosélectivité.

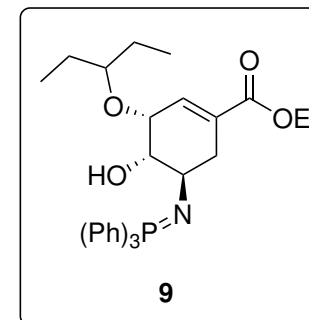
II.A.11. Les formes mésomères de l'ion azoture sont les suivantes. Celle au centre est la plus contributive car elle présente moins de charges formelles :



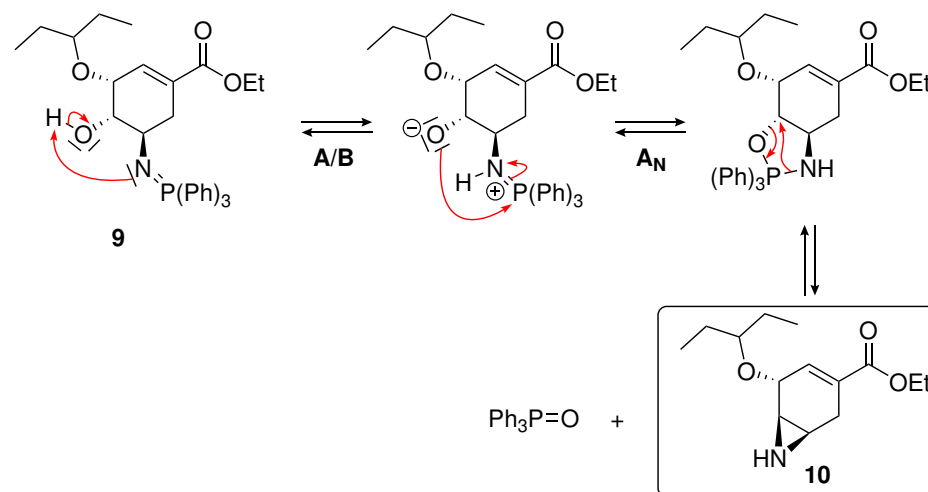
II.A.12. L'isomère **8bis** est issu de l'attaque sur l'autre carbone de l'époxyde :



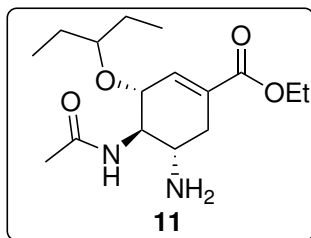
II.A.13. Avec l'aide du document :



II.A.14. Toujours à l'aide du document :

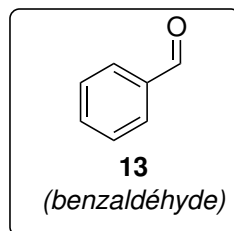


II.A.15. Puisque la fonction amine joue le rôle de base dans la réaction avec l'acide phosphorique :



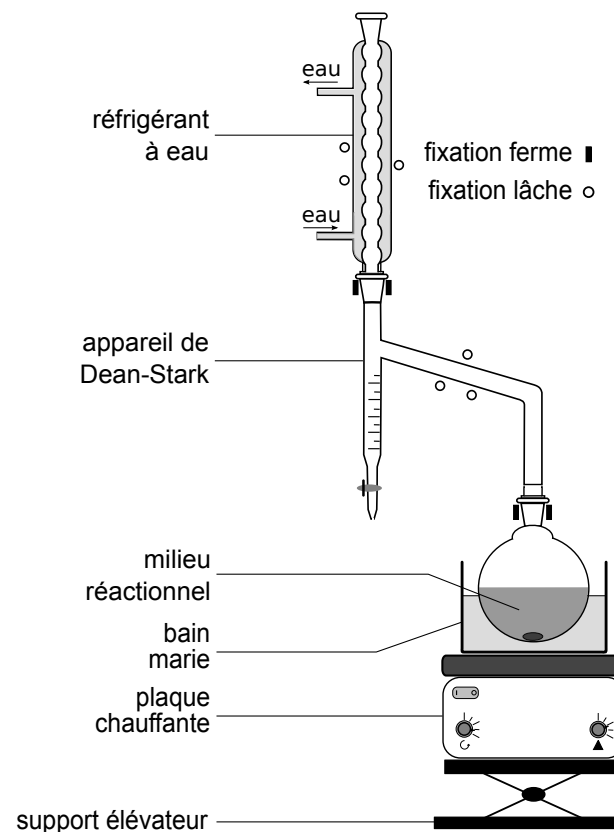
Partie B :

II.B.1. Par lecture du document, le composé **13** a la structure suivante :



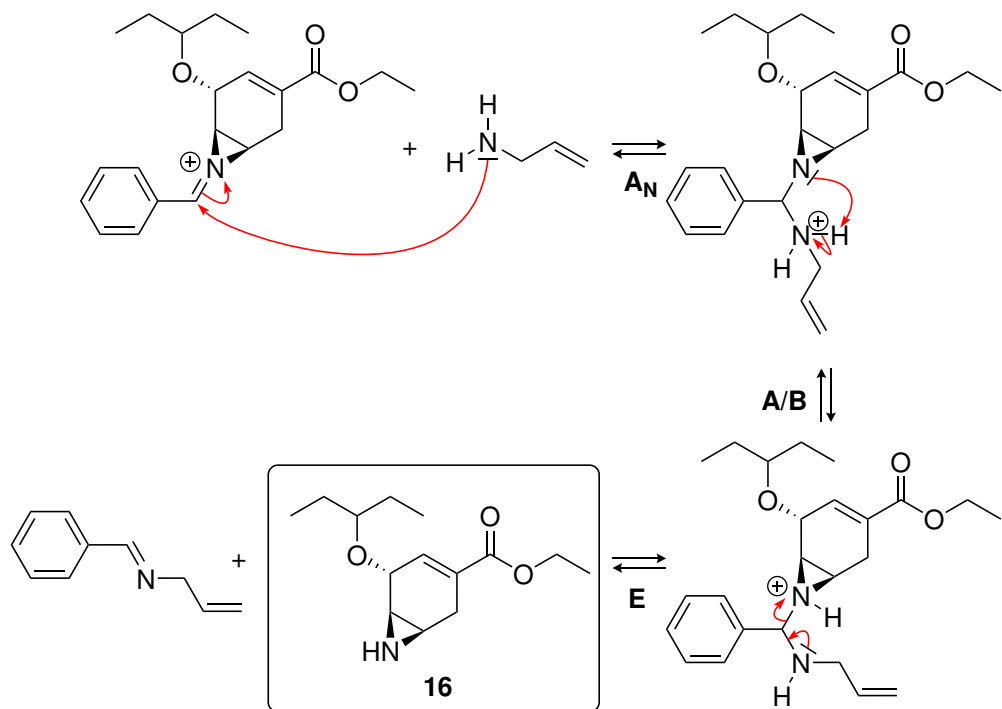
Le principe du DEAN-STARK est de retirer du mélange réactionnel l'eau formée au cours d'une transformation chimique. Le principe consiste à porter le mélange réactionnel à ébullition. Les vapeurs de solvant contenant l'eau se forment au cours de la transformation sont emportées puis liquéfiées dans le réfrigérant. Elles redescendent donc à l'état liquide et forment deux phases non miscibles et donc séparables.

Ici, l'intérêt d'utiliser le DEAN-STARK est d'éliminer l'eau formée au cours de la transformation de **13** en **14** : l'équilibre est alors déplacé dans le sens de la formation des produits puisqu'un produit de réaction est éliminé du milieu réactionnel.

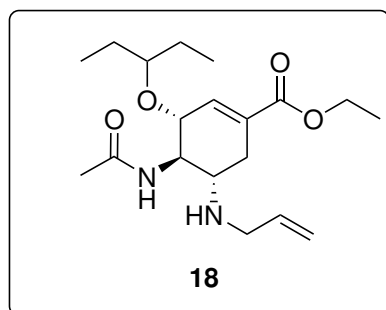


II.B.2. Les deux groupements prioritaires sont situés de part et d'autre de l'axe de la double liaison C=C. Il s'agit donc d'une double liaison de stéréodescripteur **E**.

II.B.3. La transformation du composé **15** en aziridine **16** peut être modélisée par le mécanisme réactionnel suivant :



II.B.4. Le produit **18** est obtenu par addition suivie d'élimination.



Fin du corrigé