

Mines-Ponts PC 2021 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](https://tout.pour.cpgerer.com) - corrigé par A. Cornet



Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

A Le Zoapatanol

A.I Questions préliminaires

Q.1. Donner la configuration absolue des centres stéréogènes 2' et 3' du (+)-zoapatanol en justifiant votre réponse.

Solution : Par les règles de Cahn, Ingold et Prelog :

- Pour le carbone 2' : $O_1' > C_3 \cdot H-OH > CH_2-C > CH_3$
- Pour le carbone 3' : $OH > C_2' > CH_2 > H$

Le carbone 2' est de configuration S, et le carbone 3' est de configuration R.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) à 300 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) du (+)-zoapatanol comporte, entre autres, les signaux suivants :

Q.2. Attribuer les différents signaux du tableau à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques du (+)-zoapatanol en justifiant les multiplicités observées (voir les données RMN).

Solution :

Rapport du jury

Le jury attend des justifications aux propositions d'assignation des signaux s'appuyant sur les couplages proton/proton et les déplacements chimiques. Il est fortement conseillé d'utiliser la numérotation donnée dans l'énoncé lors d'une analyse RMN.

RAPPORT DU PROFESSEUR : Question à oublier !

Remarque

L'attribution a été vérifiée en prédisant le spectre RMN via <https://www.nmrdb.org/>.

- Pour les deux H à 5.30 et 5.47 ppm :
 - D'après le déplacement chimique : H liés à une double liaison $C=C$
 - Deux possibilités : H_3 ou $H_{1''}$
 - $H_{1''}$ est plus proche d'un oxygène que H_3 , donc il a un déplacement supérieur.
- Pour les deux 2H à 4.20 et 3.16 ppm :
 - Deux hydrogènes avec un seul voisin
 - Deux possibilités : H_4 ou $H_{2''}$
 - $H_{2''}$ est plus proche d'un oxygène que H_4 , donc il a un déplacement supérieur.
- Pour les signaux à 1.73 et 1.63 ppm :

Remarque

On ne retrouve pas ces signaux sur le spectre théorique :

- 1 et 1''' sont théoriquement identiques, donc résonnent sous la forme d'un singulet 6H
- Le CH₃ du 2' a un déplacement chimique de 1.22 ppm.

Essayons de suivre l'énoncé, quitte à faire un raisonnement foireux.

- Méthyles singulets : trois possibilités : 1, 1''' et le CH₃ du 2'
- Pour avoir deux méthyles, il faut forcément supposer que les deux CH₃ en 1 et 1''' sont différents, ce qui oriente la réponse.
- Ainsi, vu que 1 est en trans du reste de la chaîne, il a le plus petit déplacement chimique.

De plus, les signaux 1'' et 2'' couplent ensemble avec une constante de couplage $J = 7.0$ Hz. De même pour 3 et 4.

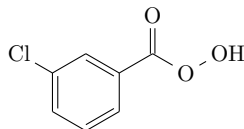
Signal	1H, 5.30 ppm	1H, 5.47 ppm	2H, 4.20 ppm	2H, 3.16 ppm	3H, 1.73 ppm	3H, 1.63 ppm
Attribution	3	1''	2''	4	1'''	1

Tableau récapitulatif

A.II Synthèse de R.Chen (1980)

Q.3. Proposer un réactif **4** permettant la formation de l'époxy-alcool **5** à partir de l'alcool allylique **5**. Justifier la régiosélectivité observée lors de cette réaction. Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydation.

Solution : Un réactif pouvant être utilisé est le mCPBA.



m-CPBA

Ce réactif préfère les liaisons les plus riches en électrons, donc dans ce cas la plus substituée, d'où cette régiosélectivité.

Rapport du jury

La gêne stérique ne peut pas expliquer l'orientation qui dans ce cas serait privilégiée sur la double liaison la plus dégagée. En revanche, les alcènes substitués sont connus pour réagir plus rapidement avec les sites électrophiles.

La demi équation d'oxydo-réduction montre que c'est une oxydation :

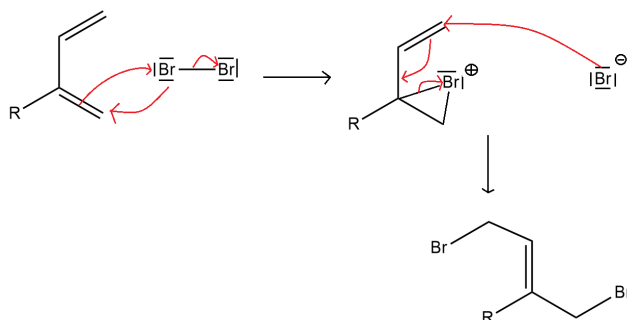


Rapport du jury

Le jury a accepté différentes approches pour justifier le fait que la réaction d'époxydation est une oxydation. La méthode la plus directe est l'écriture de la demi-équation rédox. Le calcul des nombres d'oxydation doit distinguer ici les deux carbones de la double liaison qui réagit.

Q.4. A l'aide du Document 1, proposer un mécanisme justifiant la formation du composé dibromé **6** à partir de l'époxy-alcool **5** (la stéréochimie de la double liaison du composé dibromé ne sera pas discutée). Pourquoi est-il important de n'utiliser qu'un équivalent de dibrome dans cette réaction ?

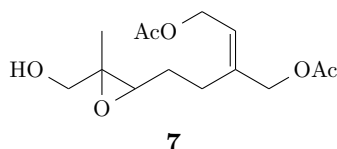
Solution : Comme dans le document :



On a besoin que d'un équivalent, sinon on va aussi faire la dibromation de la double liaison créée.

Q.5. Donner la structure du composé **7** obtenu par traitement du dibromé **6** par un excès d'éthanoate de potassium (KOAc soit KOC(=O)CH₃).

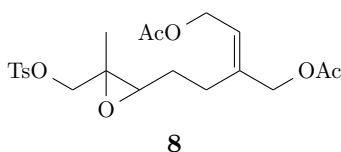
Solution : On a une S_N2 de AcO⁻ envers la liaison C-Br.



Q.6. Donner la structure du composé **8** obtenu par traitement du composé **7** par du chlorure de tosyle (TsCl) en présence de triéthylamine. Quel est l'intérêt de cette étape ? En raisonnant par analogie avec la réaction d'un alcool et d'un chlorure d'acide, proposer un mécanisme pour cette réaction.

Solution : On a activation de l'alcool par le chlorure de tosyle.

C'est le mécanisme de cours.



Rapport du jury

De nombreux candidats confondent activation (c'est le cas ici) et protection de fonction.

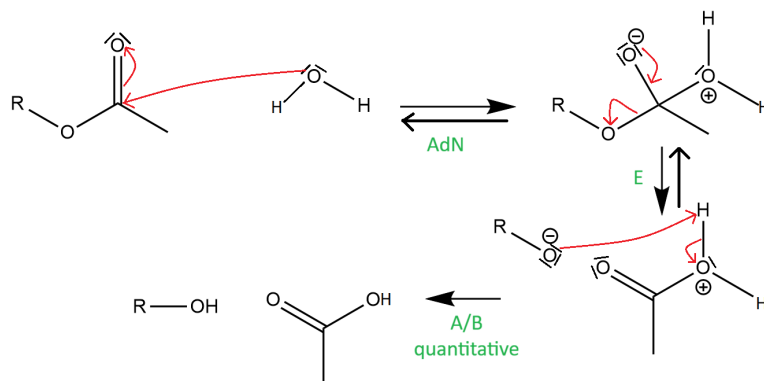
Q.7. Quel type de réaction a lieu lors de la formation de l'époxy-diol **1** à partir du composé **8** ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.

Solution : On a une saponification (et CO₃²⁻ n'est pas une base assez forte pour créer HO⁻ ou MeO⁻).

Remarque

Une transestérification est aussi acceptée, même si l'eau est plus nucléophile que l'alcool.

Un mécanisme avec HO^- est accepté, même si la différence de pK_a est grande (3.8).



Q.8. Le traitement du bromure allylique **9** par du magnésium, suivi de l'addition de méthanal ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) conduit après hydrolyse à la formation de l'alcool **10**. A l'aide d'un modèle approprié, expliquer la formation de l'alcool **10** à partir du bromure allylique **9**.

Solution : On observe que ce n'est pas le carbone portant le magnésium qui se lie, mais celui de la double liaison. On a donc ici affaire à une transposition : on peut la faire soit lors de la préparation de l'organomagnésien, soit lors de l'attaque envers le méthanal.

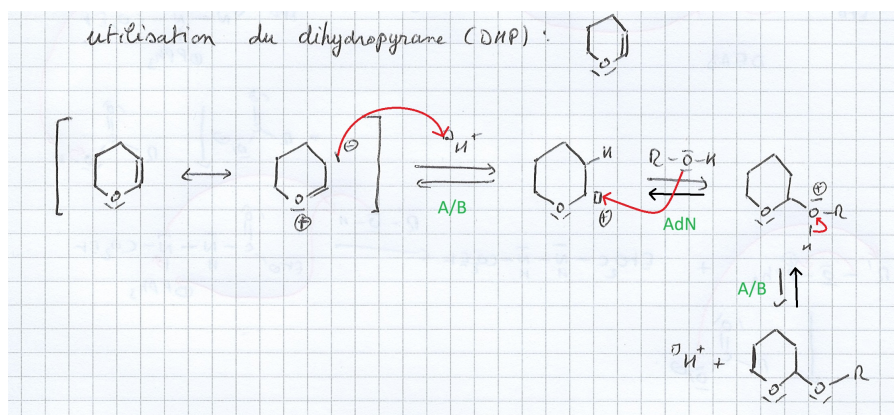


Rapport du jury

Indiquer les équations de réactions (avec un mécanisme) constitue le modèle le plus approprié pour expliquer la formation d'un produit. Le jury a accepté toute réponse qui proposait un mécanisme rendant compte de la transposition : soit lors de la préparation de l'organomagnésien, soit lors de la réaction de celui-ci sur le méthanal.

Q.9. Proposer un mécanisme réactionnel pour la protection de l'alcool **10** en présence de dihydropyrane (DHP) et d'acide 4-toluènesulfonique (APTS). Justifier la régiosélectivité de la réaction.

Solution : Une protection d'alcool un peu inhabituelle, mais hyper classique :



Rapport du jury

L'étape clé qui explique la régiosélectivité est la détermination du site préférentiel de protonation de l'éther d'énol par l'APTS (justification par l'écriture des formes mésomères).

Q.10. En deux étapes, l'alcène **11** est transformé en alcool primaire **14**. Indiquer les conditions réactionnelles pour ces deux réactions : réactif **12** et réactif **13**.

Solution : On forme l'alcool le moins encombré (produit anti-Markovnikov, donc on fait une hydroboration suivie par une hydrolyse oxydante.

Ainsi les réactifs sont : réactif **12** : BH_3 , réactif **13** : $\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}$.

Q.11. Le dérivé bromé attendu **2** est finalement obtenu par traitement de l'alcool **14** par un réactif approprié. Proposer des conditions réactionnelles pour effectuer cette réaction (réactif **15**). Quel autre produit peut être formé lors de cette étape ?

Solution : On peut utiliser l'acide bromhydrique HBr . Cependant, en utilisant de l'acide trop concentré, on pourrait déshydrater l'alcool.

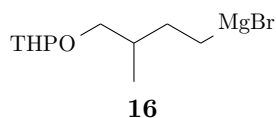
Ainsi, il conviendrait plutôt de faire une activation électrophile (formation d'un tosylate) de l'alcool, puis d'ajouter NaBr .

Remarque

L'utilisation d'acide pourrait aussi déprotéger l'acétal que l'on a créé à l'étape **10** $\longrightarrow$ **11**.

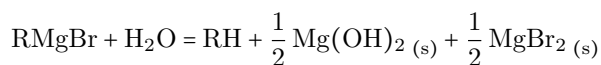
Q.12. Donner la structure du composé **16** et indiquer les principales conditions à respecter (en les justifiant) pour réaliser sa préparation avec succès.

Solution : On forme un organomagnésien :

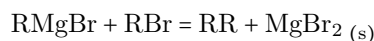


Pour cette synthèse, on doit :

- Avoir une verrerie sèche, un solvant anhydre et une garde à chlorure de calcium, pour éviter la réaction avec l'eau :



- Ajouter au goutte-à-goutte le dérivé halogéné, afin d'éviter le couplage de Wurtz :



- Éventuellement avoir une atmosphère inerte, afin d'éviter la réaction avec le dioxygène et le dioxyde de carbone.

Q.13. Dans la formation de l'époxy-diols **17**, pourquoi est-il nécessaire d'utiliser un excès de composé **16**? Proposer une alternative qui aurait pu permettre d'éviter l'utilisation d'un tel excès.

Solution : Un organomagnésien est avant tout une base forte (pK_a d'environ 50), donc les premières réactions qui vont avoir lieu seront les déprotonations des alcools. Ainsi, pour faire la réaction, il faut au moins 3 équivalents d'organomagnésien (2 pour A/B et 1 pour réagir).

Une solution serait de protéger les alcools avec comme avant le DHP par exemple : ils n'auraient plus de H acide.

Rapport du jury

La structure du produit 17 obtenu indique bien que l'époxyde n'a pas réagi dans les conditions opératoires choisies (choix d'un catalyseur issu du tétrachlorocuprate de lithium). Il n'était donc ni utile, ni nécessaire d'évoquer une réaction qui n'est pas observée. Les deux fonctions alcool présentes sont déprotonnées par un réactif organomagnésien ou organolithien.

- Q.14.** L'époxy-diol 17 est ensuite cyclisé en présence d'une quantité catalytique d'acide 2,2,2-trifluoroéthanoïque ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$). Quel est le rôle de cet acide ? Comparer son pK_a à celui de l'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$). Justifier votre réponse.

Solution : Cet acide permet de fournir des protons afin d'activer l'époxyde. (comme l'APTS).

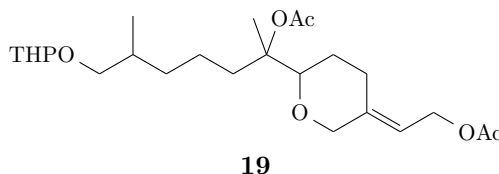
On a d'après les données que le pK_a de cet acide est de -0.8, à comparer au 4.8 qui est le pK_a de l'acide éthanoïque.

En effet, les fluors exercent un effet inductif attracteur (dû à leur grande électronégativité), qui stabilisent la charge négative de la base. La base étant plus stabilisée, le pK_a diminue entre ces deux composés.

- Q.15.** A côté du produit attendu 18 se forme un autre composé cyclique à six chaînons, 19. Proposer une structure pour ce composé (on ne s'intéressera pas à la stéréochimie du composé 19). Proposer une méthode pour séparer les composés 18 et 19.

Solution : Dans le produit 18, la double liaison est à l'extérieur du cycle, ce qui indique que c'est l'alcool le plus à droite qui réagit, et pas celui d'en haut.

Il y a cyclisation intramoléculaire, par attaque de l'alcool sur l'époxyde. Reste à savoir quel carbone de l'époxyde il attaque : Pour le composé 18, on a attaqué du côté le plus encombré, et inversement pour le 19.



19

On peut séparer 18 et 19 grâce à une chromatographie sur colonne (de silice).

- Q.16.** Sachant que le groupement THPO se déprotège facilement en milieu acide aqueux, proposer des conditions réactionnelles (réactif 20) pour préparer le précurseur 21 directement à partir du composé 18.

Solution : On effectue une oxydation forte donc on peut utiliser le réactif de Jones : CrO_3 , H_2SO_4 , acétone.

Rapport du jury

Il était attendu que la candidat précise s'il s'agissait d'une oxydation poussée ou ménagée, sans connaissance explicite d'un réactif.

- Q.17.** Lors de la dernière étape qui aboutit à la formation du zoapatanol, les auteurs utilisent un excès d'organolithien (dont la réactivité est proche de celle de l'organomagnésien correspondant). Proposer une explication.

Solution : La synthèse utilise plusieurs équivalents d'organolithien :

- Un organolithien, tout comme un organomagnésien, est une base forte, donc il faut au moins deux équivalents, l'un servant à déprotoner l'acide carboxylique et l'autre à réagir.
- De plus, on observe que les esters ont été réduits en alcool. Ainsi, il faut encore 1 éq par ester pour déprotéger l'alcool.

Au total, il faudrait donc 4 équivalents d'organomagnésien, d'où la simplicité de le mettre en excès.

Rapport du jury

Il ne s'agissait pas de comparer la réactivité d'un organolithien à celle d'un organomagnésien mais de justifier l'emploi d'un excès de réactif.

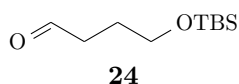
RAPPORT DU PROFESSEUR : Oui cette question était subtile !

A.III Synthèse de J.Cossy (2005)

Q.18. A l'aide de ces données spectroscopiques, proposer, en justifiant votre réponse, une structure pour le composé **24** (voir les données RMN et IR). Proposer un réactif (réactif **23**) permettant de former le produit **24**.

Solution : Premièrement, à l'étape 1 on a protégé une seule des fonctions alcool, donc il en reste une pour réagir.

Ensuite, la bande de vibration d'élongation visible en IR à 1730 cm^{-1} nous indique que le composé présente un aldéhyde ou un ester. Or, le composé présente un H résonnant à 9.78 ppm, ce qui nous indique, par la table, que nous avons un aldéhyde.



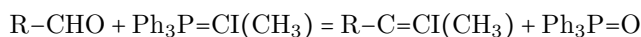
Ainsi, on a protégé un alcool et oxydé l'autre en aldéhyde. On aurait pu faire cette deuxième opération avec le réactif de Collins, Swern, Corey ou encore Dess-Martin.

Rapport du jury

Pour répondre correctement à cette question, il ne suffit pas de donner la formule correcte, il faut assigner les données spectroscopiques.

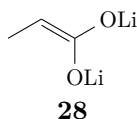
Q.19. (HP) Proposer un réactif (réactif **25**) permettant la formation de l'iodure vinylique **26** à partir du composé **24**. Écrire l'équation bilan de cette réaction et en donner le nom.

Solution : Transformation d'un C=O en C=C : réaction de Wittig. Le réactif est $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Cl}(\text{CH}_3)$.



Q.20. Proposer une structure pour l'intermédiaire **28**. Pourquoi utilise-t-on deux équivalents de diisopropylamide de lithium (LDA) ?

Solution : On a formé un énolate, et on a déprotoné en alpha et l'acide carboxylique (pK_a 4-5), d'où l'utilité de 2 équivalents.

**Rapport du jury**

La structure proposée doit être neutre : il ne faut pas oublier les ions lithium dans la formule de 28.

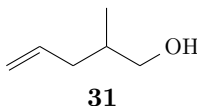
RAPPORT DU PROFESSEUR : Remarque assez discutable ...

Q.21. Proposer un réactif (réactif **29**) permettant la formation de l'acide **30** à partir de l'intermédiaire **28**.

Solution : On a fait une C-alkylation, et on a utilisé : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{I}$

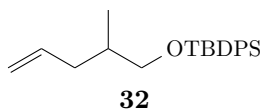
Q.22. Proposer une structure pour le composé **31**, obtenu par réaction de l'acide carboxylique **30** avec LiAlH_4 .

Solution : On a réduction de l'acide carboxylique en alcool.



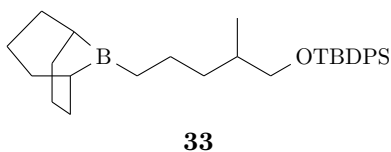
Q.23. A l'aide du Document 2, proposer une structure pour le composé **32** obtenu à partir du composé **31** par traitement avec du chlorure de tert-butyldiphénylsilyle (TBDPSCI) en milieu basique.

Solution : On a protégé l'alcool en formant un éther silylé :



Q.24. Proposer une structure pour le composé **33**.

Solution : On effectue une hydroboration. Le bore se fixe ici sur l'atome le moins encombré.



Remarque

L'utilisation d'un borane très encombré (ici le 9-BBN) est pour augmenter la régiosélectivité de l'hydroboration.

Q.25. Donner les nombres d'oxydation formels du palladium dans les intermédiaires **A**, **B** et **C**.

Solution : Les nombre d'oxydation sont :

- Dans **A** : Vu que PPh_3 est un ligand neutre, alors $\text{n.o.}(\text{Pd}) = 0$
- Dans **B** : Vu que I^- et les chaînes carbonées sont des ligands chargés -I, alors $\text{n.o.}(\text{Pd}) = + \text{II}$
- Dans **C** : $\text{n.o.}(\text{Pd}) = + \text{II}$

Q.26. Nommer les étapes élémentaires 1 et 3.

Solution :

- Étape 1 : Augmentation du nombre d'oxydation de +II et augmentation du nombre de ligand de 2 : Addition oxydante
- Étape 3 : Diminution du n.o. de 2 et départ de deux ligands : Élimination réductrice.

Q.27. (HP) Proposer des conditions (réactif **35**) pour préparer le diol syn **36** à partir de l'alcène **34**.

Solution : Vu qu'on veut le diol syn, il nous faut OsO_4 , H_2O_2 .

Q.28. Justifier la régiosélectivité de la protection par le benzyle (Bn) du diol **36** (Document 2).

Solution : La première étape est une déprotonation de l'alcool. Ensuite, l'alcoolate fait une réaction de type $\text{S}_{\text{N}}2$ avec BnBr.

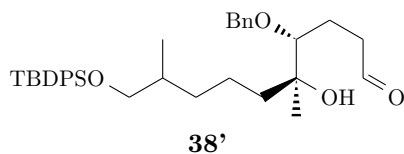
Lors de cette étape, ce qui influe sur la régiosélectivité est l'encombrement stérique. En effet, l'alcoolate le moins encombré réagit avec BnBr.

Rapport du jury

Les candidats justifient rarement le fait que le mécanisme observé soit $\text{S}_{\text{N}}2$ et que la formation de l'alcoolate est la première étape de la séquence réactionnelle.

Q.29. Quel est le nom de la fonction chimique portée par l'atome de carbone fonctionnel C_6 du lactol **38**? Cette molécule est en équilibre avec une forme minoritaire ouverte. Proposer une structure pour cette forme ouverte du lactol **38**.

Solution : On a un hémiacétal, qui peut s'ouvrir pour avoir un alcool et un aldéhyde.



Q.30. (HP) Proposer un réactif **39** permettant de former l'alcène **40** à partir de la forme ouverte précédente. Donner une synthèse en deux étapes du réactif **40**.

Solution : Réaction de Wittig avec $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$.

Préparation de l'ylure :



Q.31. (HP) Proposer un catalyseur (réactif **42**) permettant d'effectuer la cyclisation de l'éther **41** en éther **43**. Quel est le nom de cette réaction?

Solution : On a une métathèse, on peut utiliser le catalyseur de Grubbs.

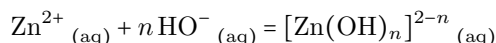
B Le zinc : de l'ion en solution au matériau

B.I Chimie du zinc en milieu aqueux

B.I.1 Espèces en solution aqueuse

Q.32. Donner l'expression générale d'une constante β_n et son expression dans l'approximation des solutions diluées.

Solution : Réaction :



$$\beta_n = \frac{a(\text{Zn}(\text{OH})_n^{2-n})}{a(\text{Zn}^{2+})a(\text{HO}^{-})^n} \text{ où les } a \text{ sont les activités des espèces.}$$

Dans l'approximation des solutions diluées, l'activité d'un soluté est assimilable à sa concentration sur C° , il vient :

$$\beta_n = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_n^{2-n}](C^\circ)^n}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^{-}]^n}$$

Rapport du jury

Les grandeurs qui apparaissent dans les constantes d'équilibre sont les activités des participants à la réaction et il semblerait que l'approximation des solutions diluées ait posé soucis à de nombreux candidats.

RAPPORT DU PROFESSEUR : Question pas sympathique, car on fait tout le temps inconsciemment l'approximation des solutions diluées.

FIGURE 1 – Quantités relatives des différentes espèces de zinc en solution aqueuse

Q.33. La figure 1 représente les courbes de prédominance des espèces en solution. Indiquer pour chaque courbe l'espèce correspondante.

Solution : Quand le pH augmente, l'espèce gagne des ligands hydroxo HO^{-} :

- | | | |
|--|--|---|
| — (a) : $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ | — (c) : $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ | — (e) : $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})}$ |
| — (b) : $[\text{Zn}(\text{OH})]^{+}_{(\text{aq})}$ | — (d) : $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^{-}_{(\text{aq})}$ | |

Q.34. On note $[\text{Zn}]_T$, la concentration totale en zinc en solution à la limite de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Déterminer l'expression littérale de $[\text{Zn}]_T$ en fonction du pH, des constantes β_n , de K_s et du produit ionique de l'eau K_e .

Solution :

Rapport du jury

Notons aussi que la confusion entre $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ a été récurrente dans les réponses des candidats.

Par définition :

$$[\text{Zn}]_T = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^{+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^{-}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$$

On remplace avec l'expression de la question précédente : $[\text{Zn}(\text{OH})_n^{2-n}] = \beta_n [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^{-}]^n$
d'où :

$$[\text{Zn}]_T = [\text{Zn}^{2+}] (1 + \beta_1 [\text{OH}^{-}] + \beta_2 [\text{OH}^{-}]^2 + \beta_3 [\text{OH}^{-}]^3 + \beta_4 [\text{OH}^{-}]^4)$$

Comme on se place à la limite de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, on a alors $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^{-}]^2}$.

Finalement on a :

$$[\text{Zn}]_T = K_s \left(\frac{1}{[\text{HO}^-]^2} + \frac{\beta_1}{[\text{OH}^-]} + \beta_2 + \beta_3[\text{OH}^-] + \beta_4[\text{OH}^-]^2 \right)$$

On remplace $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$ (autoprotolyse de l'eau).

Finalement :

$$[\text{Zn}]_T = K_s \left(\frac{10^{-2\text{pH}}}{K_e^2} + \frac{\beta_1 10^{-\text{pH}}}{K_e} + \beta_2 + \frac{\beta_3 K_e}{10^{-\text{pH}}} + \frac{\beta_4 K_e^2}{10^{-2\text{pH}}} \right)$$

FIGURE 2 – Logarithme de $[\text{Zn}]_T/c_0$

Q.35. Pour quelle raison cette courbe présente-t-elle un minimum ?

Solution : $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (s) est un hydroxyde amphotère.

À faible pH, il est soluble sous forme de Zn^{2+} et à pH élevé sous forme de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, c'est pourquoi il présente pour un pH intermédiaire un minimum de solubilité.

Rapport du jury

Une explication qualitative précise permet d'interpréter simplement ce minimum de solubilité ; il ne s'agit pas de privilégier une démonstration mathématique au détriment des phénomènes physiques observés, même si celle-ci est acceptée lorsque correctement présentée.

Q.36. A partir du résultat de la question **Q.34** déterminer des approximations affines de la fonction $\log([\text{Zn}]_T/c^\circ) = f(\text{pH})$ dans un domaine de pH proche du minimum et retrouver la valeur du pH au minimum de $[\text{Zn}]_T$.

Solution : Le minimum est proche de $\text{pH} = 10$.

- Pour des pH légèrement inférieurs à 10, c'est l'espèce (b) $\text{Zn}(\text{OH})^+$ qui prédomine (voir figure 1). On a alors $[\text{Zn}]_T \simeq [\text{Zn}(\text{OH})^+] \simeq K_s \beta_1 10^{-\text{pH}} / K_e$

$$\log([\text{Zn}]_T/c_0) \simeq \log(K_s \beta_1 / K_e) - \text{pH}$$

- Pour des pH légèrement supérieurs à 10, c'est l'espèce (d) $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ qui prédomine (voir figure 1). On a alors $[\text{Zn}]_T \simeq [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] \simeq K_s \beta_3 K_e / 10^{-\text{pH}}$

$$\log([\text{Zn}]_T/c_0) \simeq \log(K_s \beta_3 K_e) + \text{pH}$$

Ainsi, à l'intersection :

$$\log(K_s \beta_1 / K_e) - \text{pH} = \log(K_s \beta_3 K_e) + \text{pH} \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \log\left(\frac{\beta_1}{\beta_3 K_e^2}\right)$$

A.N. : $\text{pH} = 10$.

B.I.2 Diagramme potentiel-pH du zinc

FIGURE 3 – Diagramme potentiel-pH du zinc en milieu aqueux à 25°C
(les potentiels sont relatifs à l'électrode standard à hydrogène, ESH)

Q.37. Sous quelle forme est le zinc dans le domaine D ? Justifier la réponse.

Solution : Le domaine D correspond à l'espèce de plus faible nombre d'oxydation.
C'est Zn(s) ($n.o.(\text{Zn}) = 0$, les autres espèces étant à $n.o.(\text{Zn}) = +\text{II}$).

Q.38. A l'aide des figures 1 et 2, déterminer les valeurs de pH correspondant aux frontières A-B et B-C et les formes prédominantes du zinc dans les domaines A, B et C.

Solution : Le diagramme étant tracé à $[\text{Zn}]_T = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la limite de solubilité, on peut lire graphiquement sur la figure 2, les valeurs de pH à l'apparition du précipité $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ (domaine B).
On se place à $\log([\text{Zn}]_T/c_0) = -2$, et on lit que l'on a les deux pH suivants : 6.8 et 13.4.

A pH = 6.8, c'est l'espèce (a) qui prédomine, et à pH = 13.4, c'est l'espèce (d) qui prédomine (figure 1).
On a finalement : A : Zn^{2+} , B : $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$, C : Zn(OH)_4^{2-} .

Rapport du jury

Sur la figure 2, les intersections de l'horizontale correspondant à la concentration de travail (donc pour la valeur numérique -2) avec la courbe donnent les valeurs de pH d'environ 6.8 et 13,4 auxquelles, par consultation de la figure 1, correspondent les espèces majoritaires respectives de l'ion Zn^{2+} et de l'ion Zn(OH)_4^{2-} . Ces valeurs sont bien celles de droites verticales du diagramme potentiel-pH séparant les domaines A et B et les domaines B et C. Cette démarche a été très rarement proposée par les candidats.

RAPPORT DU PROFESSEUR : Question assez subtile, et encore ce n'est que le début ...

Q.39. En considérant les formes prédominantes du zinc dans les domaines A, B ou C, déterminer par le calcul les équations des droites aux frontières A-D, B-D et C-D.

Solution :

Rapport du jury

 On demande ici les équations des frontières, c'est-à-dire qu'il faut donner les valeurs numériques des pentes et ordonnées à l'origine !

— Frontière A-D : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn(s)}$
Par la loi de Nernst : $E = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.06}{2} \log([\text{Zn}^{2+}])$
Or : $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn}]_T = 10^{-2}$
Donc :

$$E_{\text{A-D}} = -0.82 \text{ V}$$

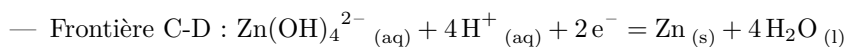
— Frontière B-D : $\text{Zn(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$
Par la loi de Nernst : $E = E^\circ(\text{Zn(OH)}_2(\text{s})/\text{Zn(s)}) + \frac{0.06}{2} \log([\text{H}^+]^2) = A - 0.06\text{pH}$



On ne connaît pas le potentiel standard de ce couple, mais on peut le calculer par continuité du potentiel, à pH = 6.8, $E = -0.82 \text{ V}$: $-0.82 = A - 0.06 \times 6.8$ ce qui donne $A = -0.41$.

Finalement :

$$E_{B-D} = -0.41 - 0.06 \times \text{pH}$$



Par la loi de Nernst : $E = E^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}) + \frac{0.06}{2} \log([\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}][\text{H}^+]^4) = B - 0.12\text{pH}$

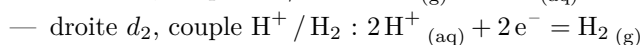
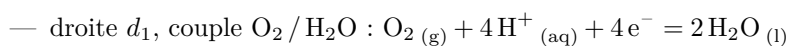
On ne connaît pas le potentiel standard de ce couple, mais on peut le calculer par continuité du potentiel, à $\text{pH} = 13.4$, $E = -0.41 - 0.06 \times 13.4 = -1.21 \text{ V}$, d'où : $-1.21 = B - 0.12 \times 13.4$ ce qui donne $B = 0.39 \text{ V}$.

Finalement :

$$E_{C-D} = 0.39 - 0.12 \times \text{pH}$$

Q.40. Que représentent les droites en pointillés d_1 et d_2 sur la figure ?? Donner les demi-équations rédox correspondantes.

Solution : Ce sont les couples de l'eau :



B.I.3 Électrodépôt de ZnO

Q.41. Dans quelle partie du diagramme potentiel-pH (figure 3) doit-on se placer pour former $\text{Zn}(\text{OH})_2$ solide sur le substrat selon le procédé décrit dans le Document 3 ?

Solution : $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ n'existe que dans son domaine. Il faut donc se placer à un pH compris entre 6,8 et 13,4.

Q.42. Quel est l'intérêt d'utiliser la réaction électrochimique (1) du Document 3 pour réaliser le dépôt d'une couche mince de ZnO sur le substrat, plutôt que d'ajuster le pH en ajoutant un acide ou une base ?

Solution : On souhaite réaliser un dépôt de $\text{ZnO}(\text{s})$ sur l'électrode.

La réaction (1) se produit à la surface de l'électrode. Il y a donc production de OH^- à la surface de l'électrode, ces OH^- réagissent ensuite de suite avec Zn^{2+} présent dans la solution au contact de l'électrode selon (2).

On peut former un dépôt de $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ sur l'électrode qui donne ensuite la couche de $\text{ZnO}(\text{s})$ sur l'électrode selon (3).

Si on ajoute HO^- directement dans la solution, la réaction (2) aura lieu dans le volume de la solution. On forme $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ dans le volume de la solution et non sur l'électrode.

Q.43. A l'aide des informations fournies par la figure 4, montrer que la couche mince finale déposée sur le substrat est bien constituée de ZnO et non de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Solution :

$$Q = n_{\text{e}^-} \mathcal{F} = 2n_{\text{Zn}} \mathcal{F} = 2 \frac{m_{\text{ZnO}}}{M_{\text{ZnO}}} \mathcal{F} \quad \Leftrightarrow \quad M_{\text{ZnO}} = 2 \mathcal{F} \frac{m_{\text{ZnO}}}{Q} = 2 \mathcal{F} \times \text{pente}$$

A.N. : $M_{\text{ZnO}} = 75.3 \text{ g/mol}$.

Ceci est à comparer avec $M(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 99.4 \text{ g/mol}$ (écart relatif de 24%) et $M(\text{ZnO}) = 81.4 \text{ g/mol}$ (écart relatif de 7%).

Ainsi, la valeur trouvée est plus cohérente avec un dépôt de ZnO que de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. La légère différence de masse s'explique par le rendement faradique, en effet, d'autres réactions électrochimiques (notamment la réduction de l'eau) ont pu se produire à l'électrode, coutant des électrons pour autre chose que la réduction du zinc.

FIGURE 4 – Masse de ZnO déposée par unité de surface sur le substrat en fonction de la charge électrique par unité de surface échangée

Q.44. Estimer l'épaisseur de la couche de ZnO formée pour une charge électrique échangée de $600 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Solution : Pour $q = 600 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, on lit sur la figure 4, $m = 265 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Sur une surface de 1 cm^2 , il se dépose $265 \times 10^{-6} \text{ g}$ de ZnO ; soit $V(\text{ZnO}) = m(\text{ZnO})/\rho(\text{ZnO}) = 4,72 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$, ce qui correspond à une épaisseur $e = 4,72 \times 10^{-5} \text{ cm} = 0,47 \text{ } \mu\text{m}$.

L'épaisseur déposée de ZnO est de $0,47 \text{ } \mu\text{m}$.

Q.45. A partir du bilan des équations (1), (2) et (3) du Document 3, établir la relation littérale entre la vitesse de formation de ZnO, exprimée en masse par unité de surface et unité de temps et la densité de courant électrique (intensité par unité de surface).

Solution : Bilan des équations : $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- = \text{ZnO}_{(\text{s})}$

$$\begin{aligned} j &= \frac{I}{S} = \frac{1}{S} \frac{dq}{dt} && \text{définition intensité} \\ &= \frac{\mathcal{F} dn_{\text{e}^-}}{S \frac{dt}} = \frac{2\mathcal{F} dn_{\text{Zn}}}{S \frac{dt}} \\ &= \frac{2\mathcal{F}}{M_{\text{ZnO}}} \left(\frac{1}{S} \frac{dm_{\text{Zn}}}{dt} \right) = \frac{2\mathcal{F}}{M_{\text{ZnO}}} v \end{aligned}$$

Q.46. A l'aide de la figure 5, déterminer l'ordre de la cinétique de formation de ZnO pour des temps supérieurs à 500 s. Quelle grandeur caractéristique de la cinétique pourrait-on déterminer à partir des courbes à différentes températures des figures!! ou! , pour des temps supérieurs à 500 s?

Solution : Pour des temps supérieurs à 500 s, on constate que j est quasiment indépendant de t d'après la figure 5a, donc v est indépendant de t .

Remarque

Ceci est confirmé par le profil affine de la masse déposée en fonction du temps (figure 4).

- *Ordre* : Une vitesse constante est caractéristique d'un ordre 0.
- *Grandeur extraite* : A partir des courbes à différentes températures, il serait possible de calculer l'énergie d'activation E_a via la loi d'Arrhenius.

(a)

(b)

FIGURE 5 – (a) Densité de courant et (b) masse par unité de surface de ZnO déposé en fonction du temps lors de l'électrodépôt de ZnO à différentes températures. La concentration en O_2 est fixée.

B.II Le complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

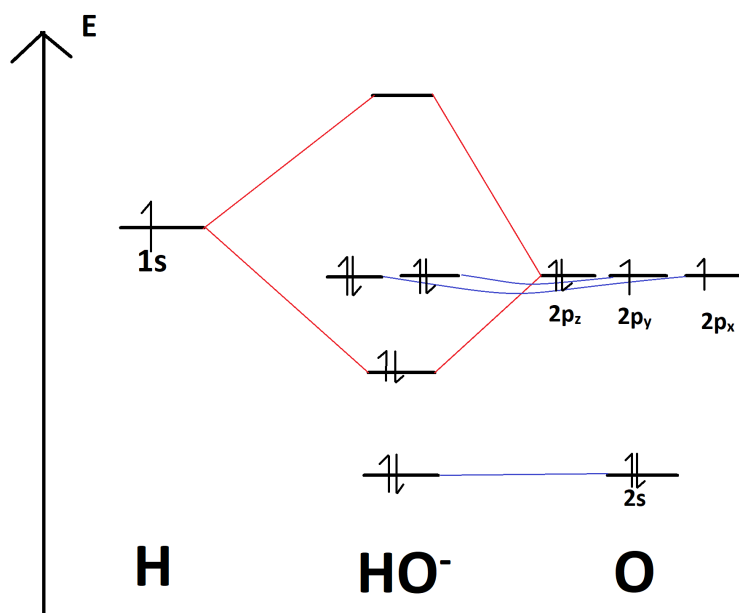
Q.47. Quelles sont les orbitales de H et de O susceptibles de se combiner pour former la liaison entre H et O dans l'ion hydroxo (HO^-) ? Pour l'oxygène, on se limitera aux orbitales de valence $2s$ et $2p$. On notera z l'axe internucléaire de l'ion (HO^-).

Solution : A priori, l'orbitale $1s$ de l'hydrogène peut interagir avec la $2s$ et la $2p_z$ de l'oxygène, mais la $2s$ de l'oxygène est trop loin en énergie par rapport à la $1s$ de l'hydrogène donc elles n'interagiront pas.

Finalement, la symétrie et l'écart énergétique faible permettent de dire que ce sont l'orbitale $1s$ de l'hydrogène et l'orbitale $2p_z$ de l'oxygène qui interagissent.

Q.48. Tracer le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de l'ion (HO^-). Ces orbitales moléculaires devront être positionnées de manière cohérente par rapport aux orbitales atomiques de H et de O.

Solution : Bien respecter les énergies, qui étaient données : la $2p$ est plus basse que la $1s$.



Q.49. Pour chaque orbitale moléculaire, donner les orbitales atomiques qui la composent et discuter les poids relatifs des orbitales atomiques constitutives.

Solution : Par ordre croissant d'énergie sur ce diagramme :

1. c'est que la $2s$ de l'oxygène
2. Grosse contribution de la $2p_z$ de l'oxygène et petite contribution de la $1s$ de l'hydrogène
3. ce ne sont que les $2p_x$ et $2p_y$ de l'oxygène
4. Petite contribution de la $2p_z$ de l'oxygène et grosse contribution de la $1s$ de l'hydrogène

Q.50. Indiquer sur ce diagramme, en le justifiant, le nombre d'électrons occupant chacune des orbitales moléculaires de l'ion (HO^-).

Solution : au total 6 électrons de l'oxygène, 1 de l'hydrogène, et 1 de la charge -, cela fait bien 8 électrons.

Q.51. Donner, en les justifiant, les configurations électroniques de l'atome de zinc Zn et de l'ion Zn^{2+} .

Solution :

Rapport du jury

Il est demandé de justifier, donc il faut énoncer les règles.

La règle de Hund n'est pas nécessaire pour déterminer la configuration électronique d'un atome.

- Principe d'exclusion de Pauli : Deux électrons diffèrent par au moins un nombre quantique.
- Règle (de remplissage) de Klechkovski : On remplit les orbitales par ordre de $n + l$ croissant. Pour une même valeur de $n + l$, on commence par la valeur de n la plus petite.

Par ces règles, la configuration électronique à l'état fondamental est :

- Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
- Zn^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$

Q.52. A l'aide de la théorie VSEPR, déterminer la géométrie du complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Solution : 4 ligands autour d'un métal, le métal a alors une géométrie AX_4E_0 , c'est alors un complexe tétraédrique.

Rapport du jury

Les électrons d'une sous-couche d complète ne sont pas compatibilisés comme électrons de valence et ne doivent donc pas être pris en compte dans une prédiction de géométrie qui utilise la méthode VSEPR.

B.III L'oxyde de zinc : un matériau technologique**B.III.1 Les variétés cristallines de ZnO**

Q.53. A quel type de réseau cristallin correspond la structure (A) ?

Solution : Les oxygènes occupent une structure cubique à faces centrées, et les ions zinc occupent tous les sites octaédriques.

Remarque

C'est une structure de type NaCl.

Q.54. Sans utiliser le volume de la maille, déterminer le(s) paramètre(s) de maille de la structure (A).

Solution : On utilise la condition de contact entre anion et cation : sur une arête, on a $a = 2 \times r(\text{O}^{2-}) + 2 \times r(\text{Zn}^{2+})$.
A.N. $a = 428 \text{ pm}$.

Rapport du jury

Le contact anion/cation a été rarement évoqué.

Remarque

Le calcul du paramètre de maille grâce à la masse volumique aurait pu être pertinent si on savait quelle forme était donnée.

Pour information :

$$\rho = \frac{4(M_{\text{Zn}} + M_{\text{O}})}{N_A a^3} \Leftrightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4(M_{\text{Zn}} + M_{\text{O}})}{N_A \rho}}$$

Par le volume de la maille, on trouve que $a = 428 \text{ pm}$.

Q.55. Dans quels types de polyèdre de coordination se situent les ions (cations et anions) dans la structure (A) ?

Solution : Ce sont des octaèdres.

Par exemple, le zinc au centre de la maille a une coordinence de 6 oxygènes (ceux au centre des faces).

Q.56. Déterminer le nombre de cations et le nombre d'anions par maille pour les structures (A) et (B). En déduire le rapport des compacités pour les structures (A) et (B).

Solution : Calcul des populations :

— Dans la maille (A), on a $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ cations et $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ anions par maille.

— Dans la maille (B), on peut voir que l'on a 2×1 oxygène et $1 + 2 \times \frac{1}{2} = 2$ cations.

Remarque

Ouf, on retrouve à chaque fois l'électroneutralité.

Calcul des compacités :

$$c_A = \frac{4 * \left(\frac{4}{3}\pi r_O^3\right) + 4 * \left(\frac{4}{3}\pi r_{Zn}^3\right)}{V_A} \quad (V_A \text{ est le volume de la structure (A)}).$$

$$c_B = \frac{2 * \left(\frac{4}{3}\pi r_O^3\right) + 2 * \left(\frac{4}{3}\pi r_{Zn}^3\right)}{V_B}$$

$$\text{On a donc : } \frac{c_A}{c_B} = \frac{2V_B}{V_A} = 1.21.$$

La structure (A) est plus compacte que la structure (B).

Q.57. Dans le diagramme de phase pression-température de la figure !!, indiquer, en le justifiant, lesquels des domaines (1) et (2) correspondent aux structures (A) et (B).

Solution : Pour une température fixée, plus la pression augmente, plus la structure sera compacte, donc, vu que la structure (A) est plus compacte que la structure (B), la structure (A) est le domaine (1) et la structure (B) le domaine (2).

Rapport du jury

RAPPORT DU PROFESSEUR : Le rapport du jury semble indiquer qu'un calcul de masse volumique était privilégié, mais le raisonnement par la compacité me semble plus dans l'esprit du sujet.

B.III.2 Réalisation d'une jonction ZnO sur silicium

FIGURE 6 – Images en microscopie électronique à transmission (MET) d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de silicium. (a) Sans recuit après le dépôt, (b) après un recuit à 600°C après le dépôt, (c) après un recuit à 900°C, (d) vue agrandie d'une partie de la couche « *Interfacial layer* ».

Q.58. La figure 6b montre qu'après un recuit à 600°C de la jonction, il s'est produit une augmentation de l'épaisseur de la couche de SiO₂ entre la couche de ZnO et le substrat de silicium. Quelle réaction pourrait expliquer la croissance de cette couche ?

Solution : La réaction serait : $2\text{ZnO}_{(s)} + \text{Si}_{(s)} = 2\text{Zn}_{(s)} + \text{SiO}_{2(s)}$

Remarque

La couche sombre entre Si et SiO₂ est une couche de zinc venant de cette réaction.

Q.59. Montrer que la réaction proposée est possible (on pourra choisir les conditions de la figure 6b).

Solution : Calcul de la constante d'équilibre :

- Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) - 2\Delta_f H^\circ(\text{ZnO}) = -220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Loi de Hess : $\Delta_r S^\circ = 2 \times S_m^\circ(\text{Zn}) + S_m^\circ(\text{SiO}_2) - S_m^\circ(\text{Si}) - 2 \times S_m^\circ(\text{ZnO}) = 35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Alors : $\Delta_r G^\circ(873 \text{ K}) = -189 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. (873 K c'est 600°C!)
- Finalement : $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 2.0 \times 10^{11}$

La réaction est favorisée (car $Q_r = 1$ vu qu'on a que des solides).

PARTIE HORS-PROGRAMME :

FIGURE 7 – Diagramme de phase du système ZnO–SiO₂ à pression ordinaire. (a) Diagramme complet, (b) agrandissement de la partie centrale du diagramme

Important : en-dessous de 1700 K, les phases sont inchangées

Q.60. Identifier le composé C et déterminer sa température de fusion.

Solution : On a un composé défini, composé en fraction molaire de 2/3 de ZnO et de 1/3 de SiO₂, donc on a un composé de formule Zn₂SiO₄.

On lit la température de fusion à 1790 K.

Q.61. Proposer une hypothèse pour expliquer pourquoi le composé C n'est pas observé dans les jonctions recuites à 600°C.

Solution : On a peut-être un autre changement de phase qui s'effectue, on a pas le diagramme binaire complet. Autre possibilité : juste il ne s'est pas aggloméré suffisamment pour qu'on le voit, il est en quelque sorte dilué dans le reste d'où le fait que l'on ne l'observe pas.

Q.62. Indiquer l'état, liquide ou solide et les constituants des phases présentes dans les domaines (1), (2) et (3) du diagramme de phases du système ZnO–SiO₂ (figure 7a).

Solution :

- (1) : liquide
- (2) : liquide + ZnO
- (3) : ZnO + composé défini (Zn₂SiO₄)

Q.63. Comment nomme-t-on les points notés « Point 1 » et « Point 2 » sur le diagramme de phases (figure 7b) ?

Solution : Ce sont des eutectiques, l'équivalent des hétéroazéotropes dans les diagrammes binaires liquide-vapeur.

Q.64. Déterminer la composition des phases présentes et leurs proportions molaires au point A_1 .

Solution : Point A_1 : on lit que l'on a SiO_2 et le composé défini Zn_2SiO_4 .

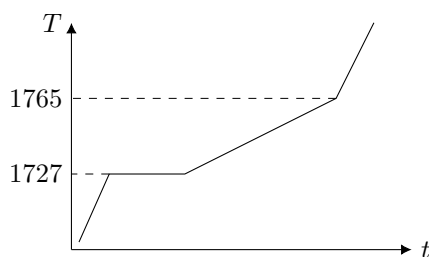
Théorème des moments chimiques : $x_{\text{SiO}_2} = \frac{MV}{LV} = \frac{0.66 - 0.60}{0.66 - 0} = 0.091$

On a directement $x_{CD} = 1 - x_{\text{SiO}_2} = 0.909$.

On aurait pu aussi appliquer le théorème des moments chimiques pour déterminer $x_{CD} = \frac{0.60}{0.66} = 0.909$.

Q.65. Représenter, en l'expliquant, la courbe d'analyse thermique lorsqu'on chauffe le mélange à partir du point A_1 jusqu'au point A_2 (figure 7b).

Solution :



Courbe d'analyse thermique (chauffage isobare) de A_1 à A_2 .

Les différentes parties de la courbe sont :

- Chauffage des deux solides (SiO_2 et Zn_2SiO_4).
- Domaine triphasique : les deux solides + le liquide
- Chauffage d'un liquide + du solide Zn_2SiO_4
- Chauffage du liquide