

**BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE -- SESSION 2008**

SÉRIE SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

SPÉCIALITÉ : CHIMIE DE LABORATOIRE ET DE PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Épreuve : PHYSIQUE - CHIMIE

**CHIMIE****Durée 3 h****Coefficient 4***Calculatrice autorisée***L'ÉLÉMENT ZINC***Les questions 1 et 2 sont indépendantes.***Données**

Élément	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Numéro atomique (Z)	26	27	28	29	30	31

**1. L'atome de zinc**

- 1.1. Donner la structure électronique de l'atome de zinc dans son état fondamental.
- 1.2. Préciser à quel bloc d'éléments (s, p, d ou f) de la classification périodique appartient le zinc.
- 1.3. Indiquer la position exacte (ligne, colonne) du zinc dans la classification périodique.
- 1.4. Donner la structure électronique de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$ .

**2. Radioactivité.**

Le zinc 62,  ${}^{62}_{30}\text{Zn}$ , est un radionucléide émetteur  $\beta^+$ .

- 2.1. Indiquer la composition du noyau du zinc 62.
- 2.2. Préciser la nature de la radioactivité  $\beta^+$ .
- 2.3. Écrire l'équation de la réaction de désintégration du zinc 62. Énoncer les règles utilisées.
- 2.4. L'activité  $A$  d'un échantillon radioactif est le nombre de désintégrations par seconde. L'activité  $A$  d'un échantillon radioactif est proportionnelle au nombre  $N$  de noyaux non désintégrés qu'il contient.  
On rappelle la loi de décroissance radioactive :  $\ln \frac{A}{A_0} = -\lambda t$ ,  $A_0$  représentant l'activité de l'échantillon à l'instant  $t = 0$ .  
Définir la période  $T$  d'un radionucléide et en déduire son expression en fonction de  $\lambda$ .
- 2.5. Calculer  $\lambda$ , sachant que l'activité a diminué de 84 % au bout de 24 h. En déduire la période  $T$ .

## LES IONS ZINC EN SOLUTION

*Les questions 1 et 2 sont indépendantes.*

**Données à 25 °C**

Élément	H	N	O	Zn
Masse molaire (en g.mol <sup>-1</sup> )	1,0	14,0	16,0	65,4

- Conductivité molaire ionique limite de l'ion nitrate :  $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,14 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

- Potentiels standards :

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

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$$

$$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \lg(x), \text{ en V}$$

### 1. Conductivité molaire ionique limite de l'ion zinc(II)

On considère une solution (S), à 25 °C, obtenue par dissolution d'une masse  $m = 0,140 \text{ g}$  de nitrate de zinc hexahydraté  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans le volume d'eau distillée nécessaire pour obtenir un volume  $V$  égal à 500 mL de solution.

On mesure la conductivité  $\sigma$  de la solution (S). La valeur mesurée est  $\sigma = 23,4 \times 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ .

On suppose que la solution (S) est suffisamment diluée pour que l'on puisse considérer que les conductivités molaires ioniques sont utilisables.

**1.1.** Déterminer la concentration  $C$  de la solution (S) en mol.L<sup>-1</sup>, puis en mol.m<sup>-3</sup>.

**1.2.** Exprimer les concentrations des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{NO}_3^-$  dans la solution (S) en fonction de  $C$ .

**1.3.** Donner la relation entre la conductivité  $\sigma$  de la solution (S), les conductivités molaires ioniques limites,  $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-)$  et  $\lambda^\circ(\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+})$ , et les concentrations des ions.

**1.4.** En déduire la conductivité molaire ionique limite  $\lambda^\circ(\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+})$  de l'ion zinc.

## 2. Réalisation d'une pile et détermination du produit de solubilité du carbonate de zinc

On réalise, à 25 °C, une pile électrochimique de la manière suivante :

### Compartiment (1) :

100 mL d'une solution de nitrate de zinc(II) de concentration  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans laquelle plonge une lame de zinc métallique. Cet ensemble constitue l'électrode de zinc (potentiel  $E_1$ ).

### Compartiment (2) :

100 mL d'une solution contenant des ions fer(II) à la concentration  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et des ions fer(III) à la concentration  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dans lequel plonge un fil de platine. Cet ensemble constitue l'électrode de platine (potentiel  $E_2$ ).

Les deux compartiments sont reliés par un pont ionique. On mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes avec un voltmètre.

**2.1.** Exprimer, puis calculer, les potentiels  $E_1$  et  $E_2$ .

**2.2.** En déduire les polarités de la pile.

**2.3.** Faire un schéma annoté de la pile, en précisant le sens du courant et le sens de déplacement des électrons lorsque la pile fonctionne.

**2.4.** Calculer la force électromotrice  $\Delta E$  de la pile.

**2.5.** Dans le compartiment (1), on rajoute 100 mL d'une solution contenant des ions carbonate,  $\text{CO}_3^{2-}$ , à la concentration de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On observe la formation d'un précipité blanc de carbonate de zinc.

La force électromotrice de la pile devient alors égale à  $\Delta E' = 1,67 \text{ V}$ .

**2.5.1.** Écrire l'équation de la réaction des ions  $\text{Zn}^{2+}$  avec les ions  $\text{CO}_3^{2-}$ .

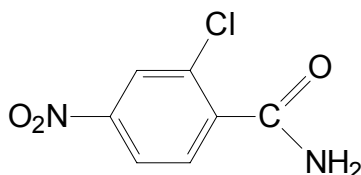
**2.5.2.** Exprimer  $E'_1$  en fonction de  $E_2$  et de  $\Delta E'$ , puis calculer le nouveau potentiel,  $E'_1$ , de l'électrode de zinc ; en déduire la valeur de la concentration résiduelle en ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans le compartiment (1).

**2.5.3.** Montrer que la concentration en ions carbonate dans le compartiment (1) est égale à la concentration résiduelle en ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans ce compartiment.

**2.5.4.** Donner l'expression littérale du produit de solubilité  $K_s$  du carbonate de zinc, puis calculer sa valeur à 25 °C.

## SYNTHÈSE DE L'AKLOMIDE®

L'aklomite® est le principe actif d'un médicament utilisé en médecine vétérinaire pour traiter certaines infections dues à un champignon. La formule semi-développée de cette molécule est la suivante :



La séquence réactionnelle permettant d'obtenir un précurseur de l'aklomite® est fournie en annexe, page 5/6.

### 1. Étape n°1

Écrire l'équation de la réaction de l'étape n°1. Donner la formule de l'agent électrophile qui intervient dans le mécanisme de cette étape.

### 2. Étape n°2

2.1. Écrire l'équation de la réaction de **A** avec le zinc en milieu acide, sachant que le zinc métallique est oxydé en ion  $Zn^{2+}$ . Les demi-équations électroniques sont demandées.

2.2. Écrire l'équation de la réaction permettant d'obtenir l'aniline à partir de **B**.

### 3. Étape n°3

L'étape suivante est réalisée sans catalyseur ; on obtient un dérivé **C** de formule brute  $C_8H_9NO$ .

3.1. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu dans cette étape.

3.2. Nommer le produit obtenu.

### 4. Étape n°4

4.1. Donner la formule semi-développée de **D**.

4.2. Justifier la formation des deux composés **D** et **D'**.

4.3. Écrire l'équation de la réaction de formation de **D**.

4.4. Préciser le rôle du bromure de fer (III).

### 5. Étape n°5

Écrire l'équation de la réaction correspondant à l'étape n°5.

### 6. Étape n°6

Préciser si la réaction mise en jeu dans l'étape n°6 est une oxydation ou une réduction, en écrivant la demi-équation électronique associée.

### 7. Étape n°7

Indiquer la formule du réactif nécessaire pour effectuer l'étape n°7. Préciser une formule possible pour le catalyseur utilisé lors de cette réaction. Donner la formule de l'espèce électrophile mise en jeu.

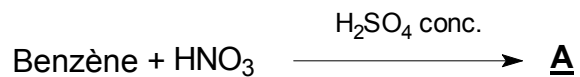
8. Une suite de réactions permet d'obtenir l'aklomite® à partir de **E**. Préciser le nom du groupe carboné caractéristique présent dans la molécule d'aklomite®.

## Annexe

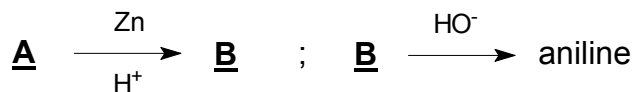
### Schéma réactionnel : SYNTHÈSE DE L'AKLOMIDE®

Seuls les composés organiques produits lors des différentes étapes sont notés dans les réactions.

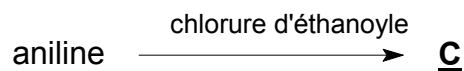
#### Étape n°1



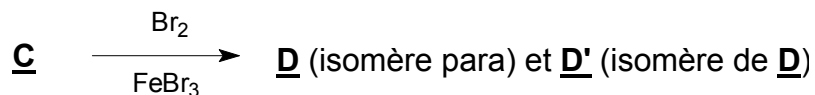
#### Étape n°2



#### Étape n°3



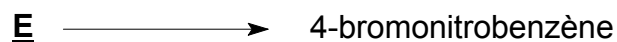
#### Étape n°4



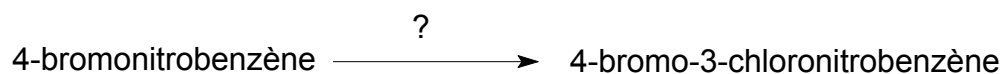
#### Étape n°5



#### Étape n°6



#### Étape n°7



## UN PARFUM À ODEUR DE LAVANDE

Données	Élément	H	C	O
	Numéro atomique	1	6	8
	Masse molaire atomique (g.mol <sup>-1</sup> )	1,0	12,0	16,0

L'éthanoate de linalyle, composé à odeur de lavande, est utilisé en parfumerie. Il peut être synthétisé à partir du linalol et de l'anhydride éthanoïque.

### 1. Détermination de la formule du linalol

Le linalol est un alcool de masse molaire moléculaire 154 g.mol<sup>-1</sup> contenant, en masse, 77,9 % d'élément carbone, 11,7 % d'élément hydrogène et 10,4 % d'élément oxygène.

1.1. Déterminer la formule brute du linalol.

1.2. On réalise les tests suivants :

- Une mole de linalol est capable de fixer deux moles de dibrome.
- L'hydrogénation catalytique du linalol donne un composé : le 3,7-diméthyl-octan-3-ol.
- La coupure oxydante d'une mole de linalol conduit à la formation d'une mole de dioxyde de carbone, d'une mole d'acide 2-hydroxy-2-méthylpentanedioïque et d'une mole de propanone.

Quelles sont les indications qu'apportent ces tests sur la structure du linalol ?

1.3. Donner la formule semi-développée de l'acide 2-hydroxy-2-méthylpentanedioïque.

1.4. Indiquer, parmi les trois formules semi-développées ci-dessous, celle du linalol (justifier la réponse).

<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$

1.5. Stéréochimie

1.5.1. Le linalol présente-t-il une stéréoisomérisation de type Z/E ? Justifier la réponse.

1.5.2. Le linalol possède un seul atome de carbone asymétrique : le repérer par un astérisque dans la formule semi-développée choisie en 1.4. Donner la définition d'un atome de carbone asymétrique.

1.5.3. Représenter le linalol en configuration S, dans la représentation de Cram. Justifier.

### 2. Synthèse de l'acétate de linalyle

2.1. Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'éthanoate de linalyle à partir du linalol (noté ROH dans cette question) et d'anhydride éthanoïque.

2.2. Nommer cette réaction.

2.3. Expliquer pourquoi l'on préfère utiliser l'anhydride éthanoïque plutôt que l'acide éthanoïque pour obtenir l'éthanoate de linalyle à partir du linalol.