

A 99 Chimie PSI

ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,
ÉCOLES NATIONALES SUPÉRIEURES DE L'AÉRONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DE TECHNIQUES AVANCÉES, DES TÉLÉCOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TÉLÉCOMMUNICATIONS DE BRETAGNE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 1999

CHIMIE

Filière : PSI

(Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes)

sujet mis à disposition du concours ENTPE

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 99 - Filière PSI

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PSI, comporte 6 pages.

L'épreuve est constituée de deux parties, reliées entre elles par le même thème. La partie B peut se traiter indépendamment des autres.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si au cours de l'épreuve le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

L'ÉTAI

A - L'étain : obtention et structures

L'étain, métal phare de l'âge du bronze, est l'élément chimique de symbole Sn (du latin Stannum). Métal tendre, ductile, malléable, qui « pousse un cri » au pliage, il se laisse aisément laminier en feuilles (papier d'étain). L'étamage de tôles fines par immersion ou voie électrolytique constitue une protection anti-corrosion des boîtes de conserve alimentaires. C'est le métal dont la fusion est la plus aisée : température de fusion égale à 232 °C. Ceci a permis de préparer des alliages cuivre - étain connus sous le nom de bronzes, dont certaines propriétés sont meilleures que celles du cuivre. Il est utilisé aussi dans la fabrication du verre plat.

On se propose d'examiner ici quelques propriétés de cet élément, en chimie minérale et en chimie organique. Aucune connaissance particulière de la chimie de l'étain n'est nécessaire pour traiter le problème.

DONNEES:

numéro atomique de l'étain $Z = 50$

masses molaires : - de l'étain : $119 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

- de l'oxygène : $16 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

A I. L'élément

1. Quelle est la configuration électronique de l'élément étain dans son état fondamental ?
2. En déduire les états d'oxydation possibles de l'étain.
3. Appartenant à la 4^{ème} colonne du tableau périodique, l'étain est compris, dans cette colonne, entre le germanium (Ge ; $Z = 32$) et le plomb (Pb ; $Z = 82$).

Quelques propriétés de ces trois éléments sont résumées dans le tableau suivant :

	Ge	Sn	Pb
rayon métallique (nm soit 10^{-9} m)	0.137	0.162	0.175
rayon ionique M^{2+} (nm)	0.093	0.112	0.120
$\Delta_{\text{ion}}H^{\circ}_1$ (kJ.mol^{-1}) enthalpie de 1 ^{ère} ionisation	762	708	715
χ_r électronégativité (Pauling)	2.01	1.80	1.87
$E^{\circ}(M^{2+}_{(\text{aq})}/M_{(\text{s})})$ (V) potentiel standard à 25°C	0	- 0.14	- 0.13

Ecrire l'équation de la réaction chimique correspondant à la définition de l'enthalpie de première ionisation.

Donner la définition de l'électronégativité d'un élément.

Discuter de l'évolution des propriétés du tableau ; montrer, entre autre, que deux de ces éléments se démarquent du troisième (préciser ces deux éléments).

4. Citer les deux éléments en tête de cette colonne, éléments de grande importance industrielle.

A II. Préparation de l'étain

Cette préparation de métal pur, à partir de minerai, se déroule en trois étapes, une étape minéralurgique, suivie d'une étape pyrométallurgique, et du raffinage.

La minéralurgie est l'ensemble des opérations permettant d'obtenir un concentré du métal ou d'un composé métallique intéressant.

La pyrométallurgie est une étape de l'élaboration des métaux consistant à chauffer, dans certaines conditions, à haute température, des concentrés de minerais, contenant souvent des oxydes ou sulfures.

II.1 Minéralurgie

Le minerai important est la cassitérite SnO_2 , extrait de gisements alluvionnaires. La densité élevée permet de séparer ce minéral par lavage des impuretés. On se propose dans un premier temps de calculer la teneur en SnO_2 d'un concentré.

Données : potentiel standard des couples à 25°C :

Couple	$\text{SnO}_2(\text{s}) / \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb}(\text{s})$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$
Potentiel standard /V	0,14	- 0,13	1,33

5. L'étain présent sous forme de SnO_2 dans un échantillon de 0.45 g est mis en suspension dans de l'eau, puis il est attaqué et réduit à l'état d'oxydation +II par du plomb, $\text{Pb}(\text{s})$ en excès. On supposera que le plomb ne réduit rien d'autre que SnO_2 dans l'échantillon. Lorsqu'on estime la réduction complète, le solide est séparé et rincé avec de l'eau, rajoutée ensuite à la solution d'attaque.

La solution obtenue est titrée par une solution de dichromate de potassium, de concentration $C = 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$.

La titration nécessite un volume $V = 25,0 \text{ mL}$ de la solution de dichromate de potassium.

Ecrire les demi équations protoélectroniques (rédox) et l'équation globale :

⇒ de la réduction de $\text{SnO}_2(\text{s})$ par le plomb, $\text{Pb}(\text{s})$;

⇒ du titrage de la solution résultante par celle de dichromate de potassium.

6. Donner l'expression littérale entre la concentration C de la solution de dichromate de potassium, le volume V utilisé de cette solution, et la quantité $N_{\text{Sn}^{2+}}$ (exprimée en mole), d'ions Sn^{2+} titrée.

Calculer numériquement cette valeur.

7. En déduire la teneur, exprimée comme la fraction massique de $\text{SnO}_2(\text{s})$ dans le concentré initial.

II.2 Métallurgie

Données thermodynamiques : enthalpies de formation et entropies standard

à 298 K	$\text{Sn}(\text{s})$	$\text{SnO}_2(\text{s})$	$\text{C}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-	- 580	-	- 110	-
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	51,5	52	5,7	198	205

L'étain fond à 232°C ; à cette température, l'enthalpie molaire de fusion est : $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 7,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

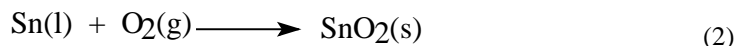
Pour préparer le métal, on a l'intention d'opérer par pyrométallurgie en présence de carbone.

On cherche à savoir, à l'aide de l'approximation d'Ellingham, si la réaction (1) est possible à 1300°C :



8. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

9. Exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction (2) suivante, en fonction de la température absolue T, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.



10. On donne le résultat du calcul pour l'enthalpie libre standard de la réaction (3), avec T en °K :



$$\Delta_r G^\circ_3 = -220.10^3 - 180 T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Quelle conclusion en tirez vous concernant la possibilité de la réaction (1) ? Justifier.

II.3 Raffinage

L'étain brut obtenu titre 99% de pureté. Il reste souvent des quantités notables de fer (Fe), cuivre (Cu), tungstène (W), arsenic (As) et plomb (Pb).

11. Un procédé de raffinage est la liquation : il consiste à chauffer l'étain brut à une température un peu supérieure à 232°C dans un four incliné.

Justifier ce procédé.

Données : températures de fusion des corps simples :

corps simple	Sn	Fe	Cu	W	As	Pb
T fusion / °C	232	1536	1083	3410	817	327

A III. Aspects énergétiques et structuraux de l'étain métallique

On se propose d'étudier une « maladie » de l'étain connue, au moins depuis le Moyen - âge, sous le nom de « peste de l'étain », liée à une transformation de formes polymorphes de l'étain :



Ces formes sont en équilibre sous la pression atmosphérique à la température $T_0 = 286\text{K}$.

Les capacités calorifiques molaires standard à pression constante des deux formes sont :

$$C_{p,m}^\circ(\text{Sn}\alpha) = 25,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^\circ(\text{Sn}\beta) = 26,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

La variation d'enthalpie $\Delta_{\text{trs}}H^\circ_{T_0}(\text{Sn}\beta \rightarrow \text{Sn}\alpha)$, à T_0 , pour la transformation $\text{Sn}\beta \longrightarrow \text{Sn}\alpha$

vaut :

$$\Delta_{\text{trs}}H^\circ_{T_0}(\text{Sn}\beta \rightarrow \text{Sn}\alpha) = -2090 \text{ J.mol}^{-1}.$$

12. Exprimer, en fonction de T, température absolue, les variations de $\Delta_{\text{trs}}H^\circ_T(\text{Sn}\beta \rightarrow \text{Sn}\alpha)$.

La variation d'entropie $\Delta_{\text{trs}}S^{\circ}_T(\text{Sn}\beta \rightarrow \text{Sn}\alpha)$ (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) pour la transition de l'étain β en étain α à la température T (K) est donnée par :

$$\Delta_{\text{trs}}S^{\circ}_T(\text{Sn}\beta \rightarrow \text{Sn}\alpha) = -7,3 - 0,4 \ln(T/T_0) \quad \text{soit} \quad \Delta_{\text{trs}}S^{\circ}_T(\text{Sn}\beta \rightarrow \text{Sn}\alpha) = -5,04 - 0,40 \ln(T).$$

Calculer l'enthalpie libre $\Delta_{\text{trs}}G^{\circ}_T(\text{Sn}\beta \rightarrow \text{Sn}\alpha)$ à la température T (K).

13- Montrer que $\Delta_{\text{trs}}G^{\circ}_T(\text{Sn}\beta \rightarrow \text{Sn}\alpha)$ se met sous la forme :

$$\Delta_{\text{trs}}G^{\circ}_T(\text{Sn}\beta \rightarrow \text{Sn}\alpha) = -A + B \cdot T + C \cdot T \cdot \ln(T)$$

avec A, B et C positifs.

Que vaut cette expression à $T_0 = 286\text{K}$?

En déduire le signe de cette expression si $T > T_0$, puis la forme stable de l'étain à $T > T_0$.

14. L'étain α a une structure cubique faces centrées avec occupation d'un site tétraédrique sur deux par les atomes d'étain.

Faire le schéma d'une structure cubique faces centrées et indiquer où se situent les sites tétraédriques et octaédriques.

15. Faire le schéma de la structure de l'étain α .

16. L'étain β a une structure quadratique centrée : la maille est un parallélépipède dont tous les angles sont droits, et dont deux côtés sont égaux : $a = b = 0,32 \text{ nm}$,

et l'autre plus grand : $c = 0,55 \text{ nm}$.

Faire le schéma de cette structure.

17. Quel est le nombre moyen d'atomes d'étain β par maille ?

18. Donner l'expression littérale permettant de calculer la masse volumique de $\text{Sn}\beta$.

(aucun calcul numérique n'est demandé)

19. Soit r le rapport entre la masse volumique de l'étain α et celle de l'étain β :

$$r = \rho(\alpha)/\rho(\beta) \quad \text{et} \quad r=0,80.$$

Comment expliquez vous que des objets en étain, fabriqués à $T > T_0 = 286\text{K}$, se désagrègent à $T < T_0 = 286\text{K}$, phénomène appelé la peste de l'étain ?

Nota Bene : la réaction n'est en fait observable facilement que vers - 50°C.

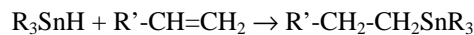
B - L'étain en chimie organique

Les dérivés organiques stanniques sont diversement utilisés en chimie organique : stabilisant du polychlorure de vinyle, fongicides, notamment pour la préservation des bois et des peintures. **On rappelle qu'aucune connaissance particulière de la chimie de l'étain n'est nécessaire pour traiter le problème**

En synthèse, les hydrures de formule R_3SnH , où R peut être un groupe alkyle ou aryle, réagissent avec les composés à liaison carbone-carbone multiple.

B I. Régiosélectivité :

L'addition à la double liaison $C=C$ des alcènes (le mécanisme n'a pas besoin d'être connu pour répondre aux questions et il n'est pas demandé) donne lieu au bilan suivant :

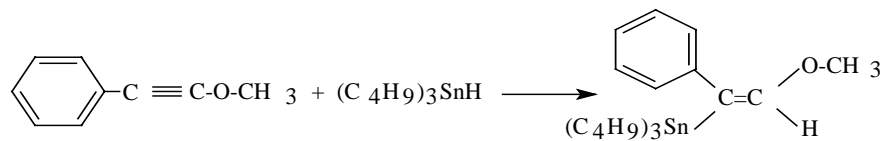


à condition que R' soit un groupement stabilisateur de radicaux libres, appelés carboradicaux (R').

20. Qu'est ce qu'un carboradical ? Citer deux groupements stabilisant les carboradicaux et justifier par un effet inducteur ou mésomère. Quel autre effet, en dehors des effets inducteurs ou mésomères, peut rendre compte de l'addition du groupe stannyle sur le carbone du groupe CH_2 terminal ?

B II. Stéréochimie :

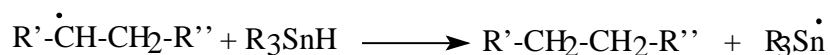
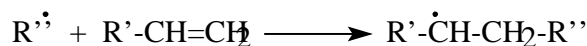
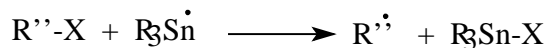
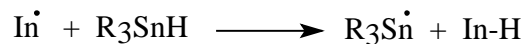
l'addition sur une triple liaison conduit à une double liaison ; par exemple :



21. Le produit obtenu est-il *Z* ou *E* ? Justifier votre réponse.

B III. Mécanisme :

En présence d'amorceurs, appelés aussi « initiateurs », $In\cdot$, et de dérivés halogénés $R''-X$, une réaction en chaîne peut avoir lieu avec un composé $R'-CH=CH_2$:



22. Identifier les réactions d'amorçage et de propagation dans ce mécanisme en le justifiant.

Quelle est la réaction - bilan de ce mécanisme ?

FIN DE L'ENONCE.

FIN DE L'EPREUVE.