

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L' AERONAUTIQUE ET DE L' ESPACE,
DE TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.
ECOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI).

CONCOURS D' ADMISSION 2005

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PSI

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit

Sujet mis à la disposition des concours : Cycle International, ENSTIM, TPE-EIVP.

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

CHIMIE 2005-Filière PSI

Cet énoncé comporte 4 pages de texte. Il est constitué de deux parties indépendantes.
Si au cours de l'épreuve, un 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

I. LE MAGNESIUM

Le magnésium fut isolé par Davy en 1808 et préparé sous forme solide par Bussy en 1831. Le magnésium est un concurrent de l'aluminium en raison de sa légèreté. Il est présent également dans les composés de Grignard, indispensables en synthèse organique et dans les chlorophylles qui permettent la photosynthèse.

L'élément magnésium

- 1- Donner la configuration électronique de l'atome de magnésium dans son état fondamental. On donne $Z(\text{Mg}) = 12$.
- 2- Donner la position de l'élément magnésium (numéros de ligne et de colonne) dans la classification périodique.
- 3- Envisager les différentes possibilités de formation d'ions à partir de l'atome de magnésium.

Structure cristalline

Le magnésium métal cristallise dans une structure hexagonale compacte qu'on admettra idéale.

- 4- Représenter la maille élémentaire de cette structure (prisme droit à base losange).
- 5- Montrer que la relation donnant la hauteur h de la maille en fonction de la distance interatomique d peut se mettre sous la forme $h = k.d$, k étant une constante dont on donnera la valeur exacte. Pour les questions suivantes, on pourra prendre $k \approx 1,63$.

6- Calculer la compacité ou coefficient de remplissage de la structure (on donne $\sqrt{2} \approx 1,4$).

7- La densité du magnésium métal par rapport à l'eau est $d_{Mg} \approx 1,7$. En déduire une valeur approchée du rayon atomique du magnésium. On donne : $M(Mg) \approx 24 \text{ g.mol}^{-1}$, $N_A \approx 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $(33)^{1/3} \approx 3,2$.

Le magnésium métal peut être obtenu selon deux procédés différents : la pyrométallurgie (réduction de l'oxyde à haute température) ou l'électrométallurgie (électrolyse du chlorure de magnésium anhydre).

Obtention du métal par pyrométallurgie

On s'intéresse dans cette partie à la préparation du magnésium par le procédé « Magnétherm » dans lequel l'oxyde de magnésium est réduit par le silicium.

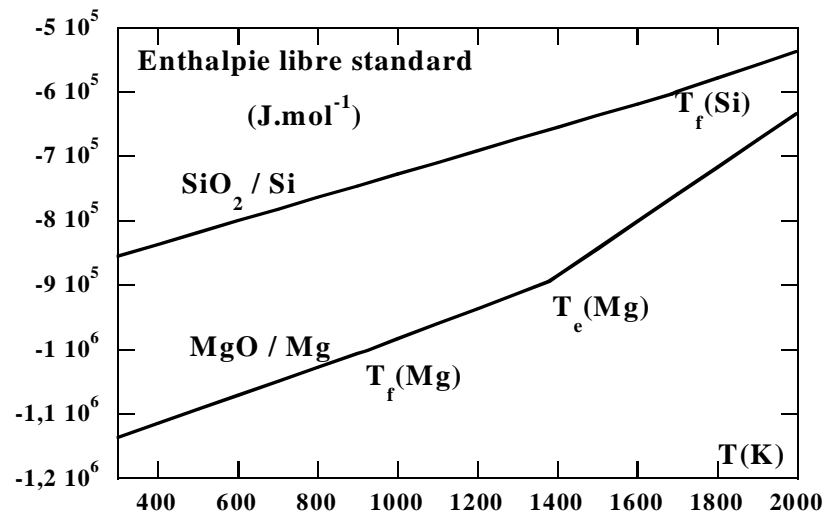
On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, les gaz sont supposés parfaits et la pression de référence est la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Afin de déterminer les conditions optimales de réduction de l'oxyde de magnésium (choix du réducteur, température, pression), on utilise un diagramme d'Ellingham.

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

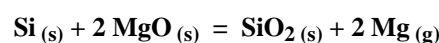
9- Ecrire les équations des réactions associées aux couples MgO/Mg et SiO_2/Si .

Le diagramme suivant représente les courbes relatives aux couples MgO/Mg et SiO_2/Si entre 300 K et 2000 K. Les températures de fusion du silicium et du magnésium sont de 1685 K et 923 K respectivement. La température d'ébullition du magnésium est de 1378 K.



10- La réduction de MgO par Si est-elle possible dans un domaine de température où tous les constituants physico-chimiques sont solides ? Justifier.

On considère la réaction représentée par l'équation suivante, à 1600 K et sous pression réduite :

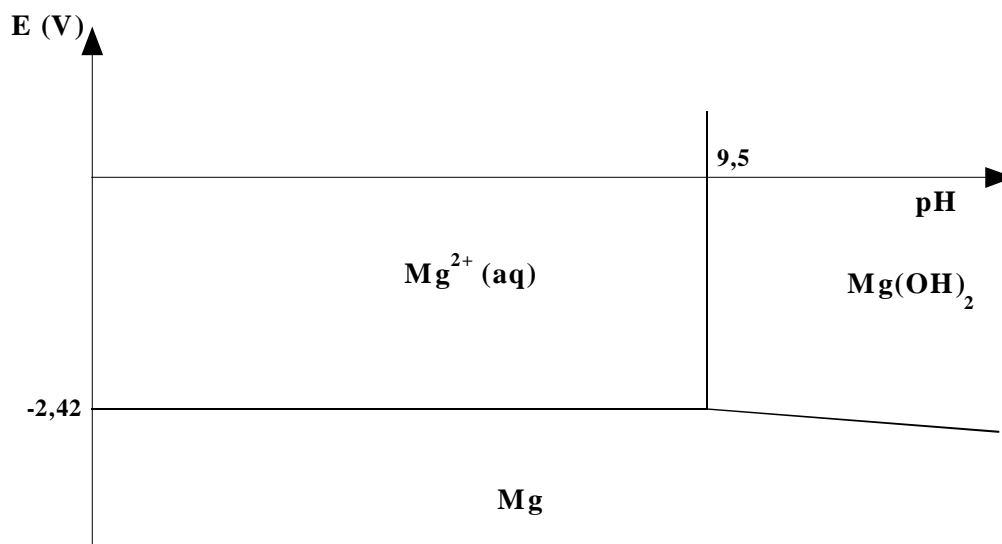


11- Calculer la variance d'un système à l'équilibre contenant $Si_{(s)}$, $SiO_{2(s)}$, $MgO_{(s)}$ et $Mg_{(g)}$. Conclure.

12- Donner l'expression de l'affinité chimique de cette réaction en fonction de la pression totale P et de $P_{\text{éq}}$, pression partielle du magnésium à l'équilibre. En déduire dans quelle gamme de pression la réaction se produit dans le sens souhaité. Conclure.

Magnésium en solution aqueuse

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est tracé ci-dessous pour une concentration de travail $c_{\text{tr}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

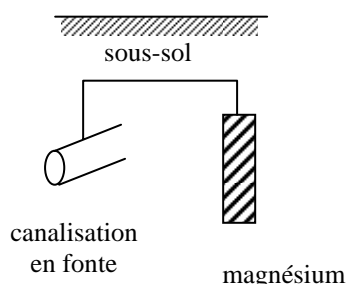


13- Définir les termes corrosion, immunité, passivation. Indiquer dans quelle(s) zone(s) du diagramme intervient chacun de ces phénomènes ?

14- Déterminer le potentiel standard du couple Mg^{2+}/Mg d'après le diagramme potentiel-pH.

15- Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Une canalisation en fonte (alliage à base de fer) est enterrée dans le sol. Pour la protéger de la corrosion on la relie à une électrode de magnésium elle aussi enterrée.



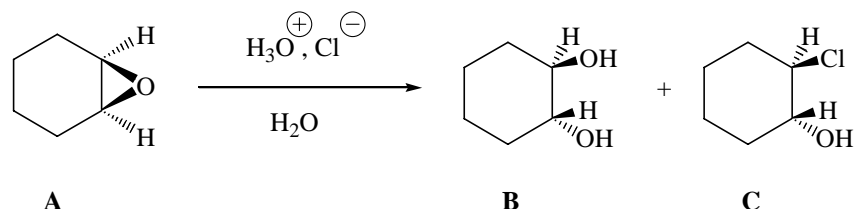
16- La canalisation en fonte est-elle ainsi protégée de la corrosion et, si oui, comment s'appelle ce mode de protection ? On donne $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

17- Quel rôle joue l'électrode de magnésium : est-elle anode ou cathode ? Pourquoi ? Ecrire la demi-équation électronique correspondante.

18- Exprimer la durée de vie t d'une électrode en fonction de sa masse m , de l'intensité du courant de protection I , de la constante de Faraday \mathcal{F} et de la masse molaire du magnésium.

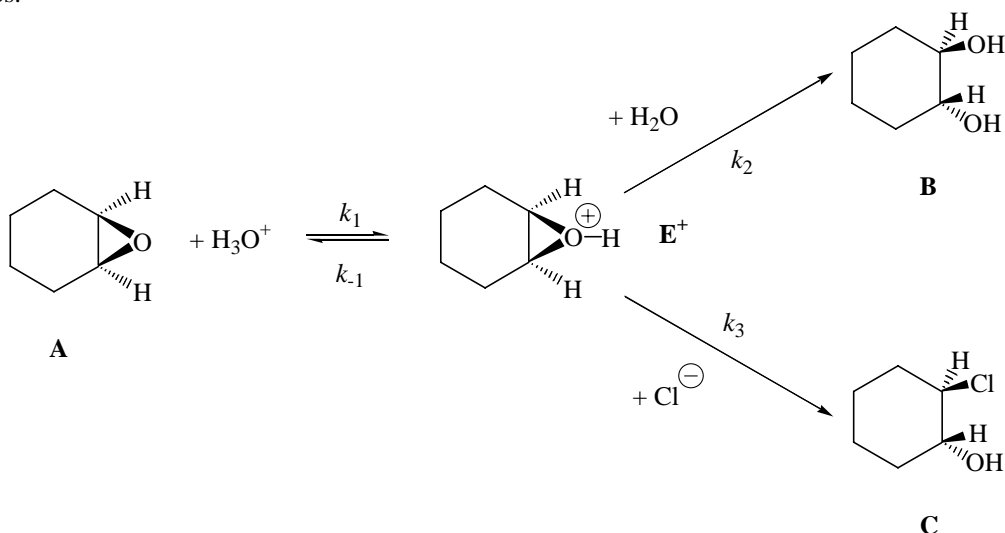
II. OUVERTURE D'UN EPOXYDE : MECANISME ET CINETIQUE

Traité par une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique, l'époxycyclohexane (**A**) donne deux produits : le trans-2-chlorocyclohexanol (**C**) et le trans-cyclohexane-1,2-diol (**B**).



19- Les composés (**B**) et (**C**) sont-ils chiraux ? Combien chacun d'entre eux possède-t-il de stéréo-isomères de configuration ? La réponse devra être justifiée.

Le mécanisme de la réaction fait intervenir la formation de l'acide conjugué de l'époxyde comme intermédiaire commun. Cet équilibre acide-base est rapide. Les deux réactions suivantes sont des substitutions nucléophiles plus lentes.



Pour une même concentration d'acide chlorhydrique, l'addition de chlorure de sodium à la solution a pour effet d'augmenter la proportion du composé (**C**) dans le mélange final.

20- Expliquer ce résultat expérimental en exprimant les vitesses d'apparition des composés (**B**) et (**C**).

21- Montrer que si la concentration en ions Cl^- est grande par rapport à la concentration en époxyde, l'analyse du mélange final permet de déterminer le rapport $\frac{k_2}{k_3}$. On trouve expérimentalement dans un mélange

eau/éthanol 50/50 que le rapport $\frac{[\text{C}]}{[\text{B}]} = 72$ lorsque $[\text{Cl}^-] = 12 \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire le rapport $\frac{k_2}{k_3}$.

FIN DE L'ENONCE.