



Concours Nationaux d'Entrée aux Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session 2009

Concours Physique - Chimie

Épreuve de Chimie

Date : Mardi 02 juin 2009	Heure : 8 ^h	Durée : 3h	Nombre de pages : 6
---------------------------	------------------------	------------	---------------------

PARTIE A : CHIMIE INORGANIQUE

	Partie I	Partie II	Partie III	Partie IV	Partie V
Barème / 12	1,5 pt	1,5 pt	2,0 pts	3,5 pts	3,5 pts

PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE

	Exercice	Problème
Barème / 08	2,75 pts	5,25 pts

Cet énoncé comporte 6 pages de texte.

Les parties A et B doivent être traitées sur deux copies séparées.

Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.
L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
L'utilisation des téléphones portables en salle d'examen est strictement interdite.
Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

DÉBUT DE L'ÉNONCÉ

PARTIE A : CHIMIE INORGANIQUE

L'étain (du latin stannum qui signifie : plomb argentifère) est un métal connu depuis l'âge de Bronze (2500 – 2000 avant J.C.). Ses propriétés mécaniques (tendre, malléable et ductile) expliquent sa large utilisation dans la préparation de divers alliages dont le bronze (alliage étain – cuivre). C'est un élément assez rare, il représente seulement 0,004 % de la croûte terrestre.

Données à 298 K

- Numéros atomiques de l'étain : $Z_{\text{Sn}} = 50$ et du chlore : $Z_{\text{Cl}} = 17$.
- Rayon de l'ion sulfure : $R_{\text{S}^{2-}} = 1,84 \text{ \AA}$.
- Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de l'étain $M_{\text{Sn}} = 118,7$ et du plomb $M_{\text{Pb}} = 207,2$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Potentiels redox standard (ou normaux, à $\text{pH} = 0$) :

Couple redox	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
E° (en volt)	+ 0,15	+ 1,23

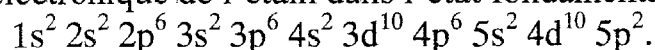
- Grandeurs thermodynamiques : $\Delta_f H^\circ$: enthalpie standard de formation et S° : entropie molaire standard à 298 K :

Composé	$\text{SnO}_2(\text{s})$	$\text{Sn}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	- 580,7	0	0
S° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	52,3	51,5	205,0

- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Température de fusion normale de l'étain : $T^\circ_{\text{fus}} = 505 \text{ K}$.
- Température d'ébullition normale de l'étain : $T^\circ_{\text{éb}} = 2543 \text{ K}$.
- Chaleur latente de fusion de l'étain : $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 7,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- L'air est constitué de 80 % (en mole) de diazote et 20 % de dioxygène.

Partie I : Atomistique : (1,5 pt).

La configuration électronique de l'étain dans l'état fondamental est :



I-1) Indiquer sa position (colonne et période) dans le tableau de classification périodique.

I-2) L'étain conduit aux ions stanneux Sn^{2+} et stannique Sn^{4+} . Donner leurs configurations électroniques.

I-3) Donner la configuration électronique du chlore dans son état fondamental.

I-4) a) Préciser la formule de Lewis de chacune des espèces : SnCl_2 et SnCl_4 .

b) Indiquer le type VSEPR et la géométrie spatiale de chaque espèce.

Partie II : Étude cristallographique de l'étain : (1,5 pt).

À une température inférieure à 12°C , l'étain cristallise sous une forme allotropique dite «étain gris» ayant la structure du carbone diamant, avec le paramètre $a = 6,49 \text{ \AA}$.

II-1) Représenter la projection cotée de la maille et son contenu sur le plan (001).

II-2) Calculer le rayon atomique de l'étain dans cette structure.

II-3) Déterminer la masse volumique (exprimée en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) de cette forme d'étain.

II-4) Calculer la compacité de cette structure.

Partie III : Étude cristallographique du sulfure d'étain (II) : (2,0 pts).

L'une des formes allotropiques du sulfure d'étain (II) SnS correspond à une structure de type NaCl de paramètre $a = 6,00 \text{ \AA}$.

III-1) Représenter, en perspective, la maille de SnS et son contenu.

III-2) Donner les coordinences des anions et des cations dans cette structure.

III-3) En admettant le contact anion-cation, déduire le rayon de l'ion stanneux Sn^{2+} .

III-4) Les valeurs des rayons ioniques sont-elles compatibles avec le type structural ? Justifier.

III-5) Déterminer l'angle de diffraction du 1^{er} ordre par la série de plans réticulaires (111) sachant que la longueur d'onde de la radiation utilisée est $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

Partie IV : Métallurgie de l'étain : (3,5 pts).

Dans cette étude :

- Tous les gaz ont un comportement parfait.
- Aucune miscibilité n'est observée à l'état solide.

Le principal minerai de l'étain est la cassitérite SnO_2 . La densité élevée de ce composé, par rapport aux impuretés, permet d'enrichir le minerai en SnO_2 par simple lavage. On obtient ainsi un minerai concentré.

IV-1) Le dosage d'un concentré d'étain consiste à déterminer le pourcentage en masse de l'étain dans ce minerai (enrichi). Le dioxyde d'étain SnO_2 est mis en suspension dans l'eau puis attaqué par du plomb solide en excès. L'étain est alors réduit à l'état d'ion stanneux Sn^{2+} .

Lorsque la réduction est terminée, on récupère la solution de Sn^{2+} obtenue. Celle-ci est ensuite titrée par du bichromate de potassium en milieu acide.

a) Écrire la réaction de titrage de Sn^{2+} par l'ion bichromate.

b) Le traitement d'un échantillon de 0,90 g de minerai enrichi donne une solution d'ions Sn^{2+} dont le titrage nécessite 20 mL d'une solution de bichromate de concentration $C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire la teneur (exprimée en pourcentage massique) en étain du minerai étudié.

IV-2) L'étain métallique est récupéré à partir de SnO_2 par métallurgie en présence de carbone à 1500 K.

a) Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

b) Exprimer l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_1(T)$ de la réaction relative au couple $\text{SnO}_2(\text{s})/\text{Sn}$ (pour une mole de dioxygène) en fonction de la température absolue dans le cadre de l'approximation d'Ellingham dans le domaine 600 – 2000 K.

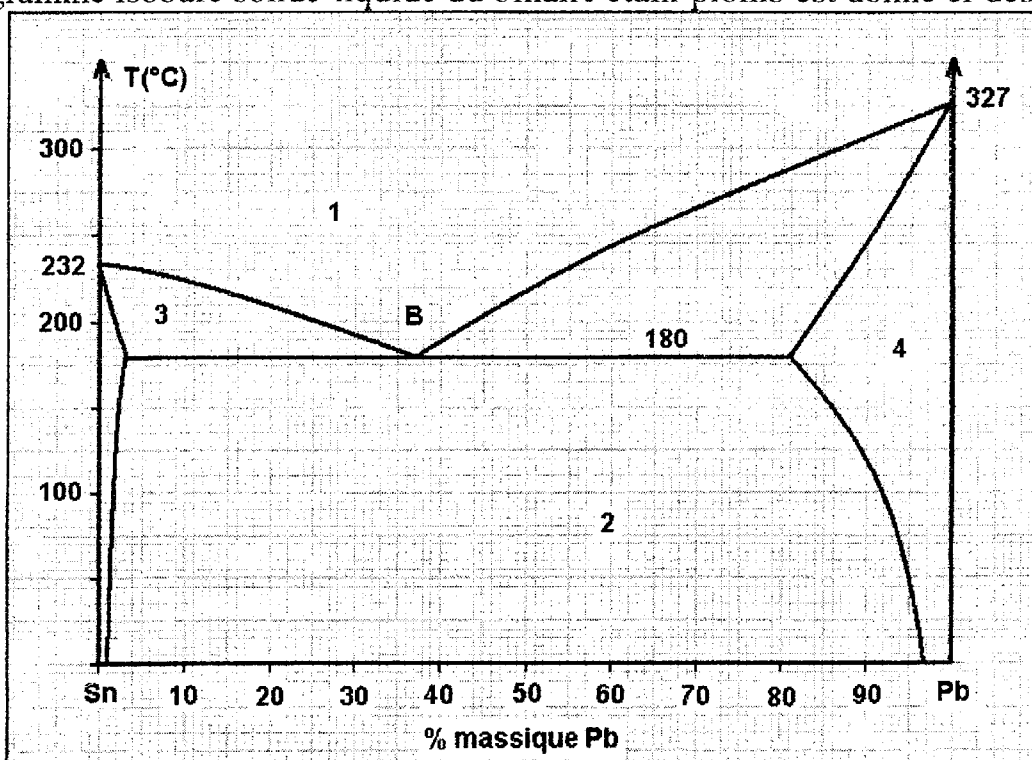
c) Pour le couple $\text{CO}(\text{g})/\text{C}(\text{s})$, l'enthalpie libre standard (kJ.mol^{-1}) s'exprime en fonction de la température (K) par la relation : $\Delta G^\circ_2(T) = -220 - 0,180 \times T$.

Calculer la température à partir de laquelle la réduction de SnO_2 par le carbone devient possible dans les conditions standard.

d) Dans l'industrie, on opère à des températures voisines de 1500 K. Pourquoi ?

Partie V : Diagramme solide – liquide du système binaire Sn – Pb : (3,5 pts).

Le diagramme isobare solide-liquide du binaire étain-plomb est donné ci-dessous :



V-1) Indiquer les phases existantes dans les domaines 1, 2, 3 et 4 du diagramme.

V-2) Comment appelle-t-on le point **B** ?

V-3) On refroidit un système constitué de 3 g d'étain et 7 g de plomb, initialement pris à la température de 300 °C.

a) Quelle est la fraction molaire de l'étain dans ce mélange ?

b) À quelle température apparaît le premier cristal de solide ? Quelle est sa composition ?

c) Donner les compositions et les masses des phases en équilibre à la température $(180 + \varepsilon)$ °C ; (ε étant un petit positif).

d) Même question pour la température $(180 - \varepsilon)$ °C.

e) On refroidit le mélange étudié de 300 à 100 °C. Représenter la courbe de refroidissement correspondante. Indiquer les phases existantes sur chacune des branches de la courbe et commenter chaque accident thermique.

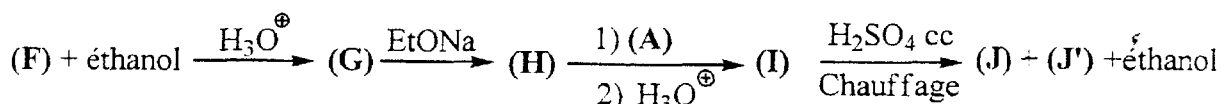
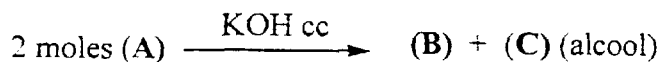
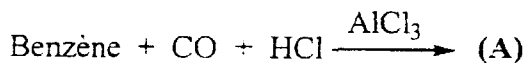
V-4) L'étamage par immersion est une opération de traitement de surface des pièces métalliques afin de les protéger contre la corrosion. On applique une couche d'étain sur la pièce métallique en la plongeant dans un bain liquide contenant de l'étain.

Justifier, en faisant référence au diagramme, pourquoi au lieu de l'étain pur, on utilise un mélange étain – plomb liquide à 63 % (en masse) d'étain.

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE.

EXERCICE : (2,75 points).

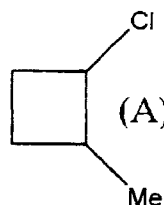
On considère la suite réactionnelle suivante:



Sachant que J et J' sont deux isomères géométriques, donner les structures des produits A, B, C, D, E, F, G, H, I, J et J' sans détailler les mécanismes réactionnels.

PROBLÈME : (5,25 points).

On considère le composé A représenté ci-contre:



Dans tout le problème, on supposera que la structure du cycle à 4 carbones est maintenue.

- 1) Combien de carbones asymétriques le composé A comporte-t-il ?
 - 2) Sans les dessiner, donner le nombre de stéréoisomères optiques pouvant correspondre à A ?
 - 3) On considère le stéréoisomère trans de A que l'on désignera par A1 où le carbone portant l'atome de chlore est de configuration absolue (R). Donner une représentation spatiale de A1 ainsi que son nom en nomenclature internationale en précisant la configuration absolue du deuxième carbone asymétrique.
 - 4) L'hydrolyse de A2, énantiomère de A1, conduit par une réaction du premier ordre à trois produits B1, B2 et C. Le composé C ne présente aucune activité optique.
- Sachant que tous ces produits ont pour formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$:
- 4-a) Donner la structure spatiale de A2.
 - 4-b) Détailler le mécanisme de cette réaction en donnant les trois produits obtenus.

4-c) Indiquer le produit majoritaire en justifiant la réponse.

5) L'action d'un mélange sulfochromique ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$) sur **B1** ou **B2** conduit au même produit **D** qui donne un test positif à la DNPH (2,4-dinitro-phénylhydrazine). Donner la structure de **D**.

6) L'action du bromure de méthylmagnésium (CH_3MgBr) sur **D**, suivie d'une hydrolyse acide conduit à deux isomères **E1** et **E2**. Donner le mécanisme de cette réaction en discutant la stéréochimie des produits obtenus et en précisant la structure spatiale de chacun d'eux. Le mélange (**E1** + **E2**) est-il optiquement actif ? Justifier.

7) Le traitement de **E1** ou de **E2** par l'acide sulfurique concentré et à chaud conduit à un mélange de 3 hydrocarbures **F1**, **F2** et **F3** de formule brute C_6H_{10} qui décolorent tous une solution de dibrome dans CCl_4 .

Sachant que l'abondance relative de ces produits suit l'ordre suivant : **F1** > **F2** > **F3**.

7-a) Attribuer à chacun de ces produits sa structure.

7-b) Justifier leur ordre d'abondance relative.

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE.

FIN DE L'ÉPREUVE