



Concours Physique - Chimie

Correction de l'épreuve de Chimie Inorganique
(Barème sur 24 points).

Partie I : Atomistique : (3 points).

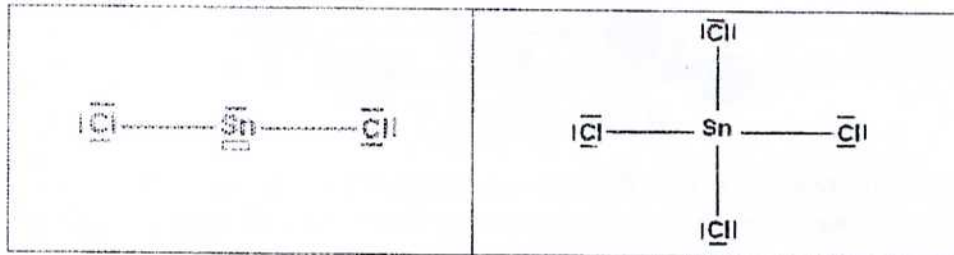
0,25 I-1) Position de l'étain dans la classification périodique : 5^{ème} période, 14^{ème} colonne.

0,50 I-2) Configuration électronique de Sn^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$.

0,50 Configuration électronique de Sn^{4+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$.

0,25 I-3) Configuration électronique de Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

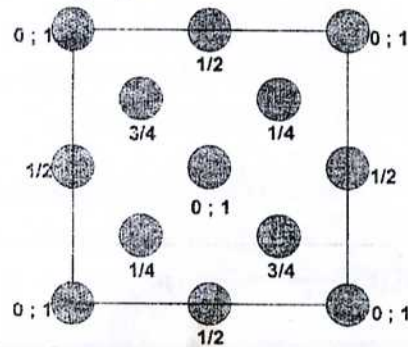
0,50 I-4) a) Schémas de Lewis :



1,00 I-4) b) SnCl_2 : AX_2E : molécule coudée (en V). SnCl_4 : AX_4 : molécule tétraédrique.

Partie II : Étude cristallographique de l'étain : (3 points).

1,00 II-1) Structure du carbone diamant : cubique à faces centrées avec occupation de la moitié des sites tétraédriques ; d'où la projection :



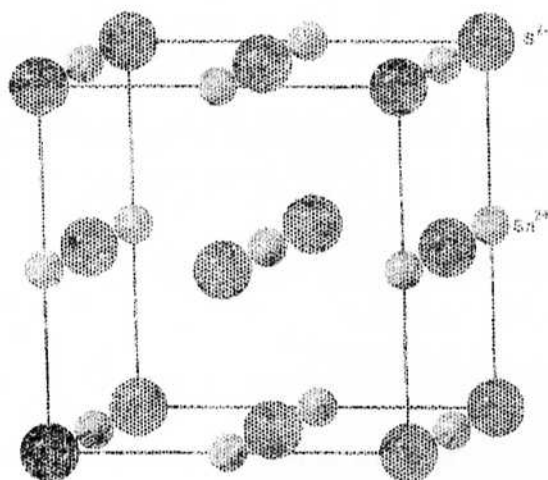
0,50 II-2) Le contact a lieu selon la diagonale du cube, d'où : $R_{Sn} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 1,405 \text{ \AA}$.

1,00 II-3) La maille contient $Z = 8$ atomes, d'où : $\rho = \frac{Z \times M}{N_A \times a^3} = 5,77 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 5,77 \text{ g.cm}^{-3}$.

0,50 II-4) La compacité de cette structure est : $C = \frac{\text{Volume des atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = 0,34$.

Partie III : Étude cristallographique du sulfure d'étain : (4,0 points).

1,00 III-1) Structure NaCl donc les anions S^{2-} décrivent un réseau cubique à faces centrées et les cations Sn^{2+} occupent tous les sites octaédriques ; d'où la maille de SnS en perspective :



0,50 III-2) Dans cette structure la **coordination** est égale à 6 pour les deux types d'ions.

0,50 III-3) Le contact anion-cation se fait selon l'arête, donc : $a = 2 R_+ + 2 R_-$; soit :

$$R(Sn^{2+}) = \frac{a - 2 R(S^{2-})}{2} = 1,16 \text{ \AA}.$$

0,50 III-4) La structure de type NaCl correspond à un rapport des rayons : $0,414 \leq \frac{R_+}{R_-} < 0,732$.

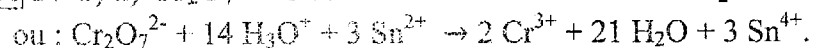
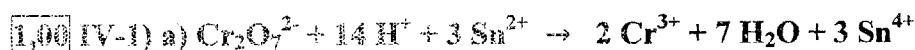
Pour le sulfure d'étain, on a : $\frac{R(Sn^{2+})}{R(S^{2-})} = \frac{1,16}{1,84} = 0,630$, ce qui confirme la structure de type NaCl.

0,50 III-5) La loi de Bragg s'écrit : $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ avec d_{hkl} la distance entre deux plans successifs de la famille d'indices de Miller (hkl), θ l'angle de diffraction, n l'ordre de la diffraction et λ la longueur de la radiation utilisée.

0,50 Dans le cas du système cubique, $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$.

0,50 On a alors : $\sin \theta = \frac{n \lambda}{2 d_{hkl}} = \frac{1 \times 1,54 \times 10^{-10}}{2 \times \frac{6 \times 10^{-10}}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}}} = 0,222$ et $\theta = 12,83^\circ$.

Partie IV : Métallurgie de l'étain : (7 points).



0,50 IV-1) b) À l'équivalence on a :

$$n(\text{Sn}^{2+} \text{ initial}) = 3 n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ versé}) = 3 C \times V = 3 \times 0,05 \times 20 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

0,50 La masse d'étain contenu dans l'échantillon est donc : $m = n \times M = 3 \cdot 10^{-3} \times 118,7 = 0,356 \text{ g}$;

0,50 ce qui correspond à une teneur : $\% \text{ massique Sn} = \frac{m \text{ étain}}{m \text{ échantillon}} \times 100 = 39,56 \%$.

0,50 IV-2) a) L'approximation d'Ellingham consiste à considérer l'enthalpie standard et l'entropie standard d'une réaction comme constantes dans un domaine de températures où il n'y a aucun changement d'état physique ou transition allotropique des réactifs et des produits.

IV-2) b) Dans le domaine 600-2000 K, l'étain est liquide ; la réaction relative au couple $\text{SnO}_2(\text{s})/\text{Sn}(\text{l})$ s'écrit : $\text{Sn}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SnO}_2(\text{s})$; d'où :

1,00 $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SnO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{Sn}(\text{l})) = \Delta_f H^\circ(\text{SnO}_2) - \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Sn}) = -587,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1,00 $\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{SnO}_2) - S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{Sn}(\text{l})) = S^\circ(\text{SnO}_2) - S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{Sn}(\text{s})) - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Sn})}{T_{\text{fus}}}$
 $= -218 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

0,50 et $\Delta_r G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -587,8 + 0,218 \times T$.

1,00 IV-2) c) La réduction de SnO_2 par le carbone a lieu dans le domaine de température où :

$\Delta_r G^\circ_2 \leq \Delta_r G^\circ_1$; elle commence donc à la température pour laquelle : $\Delta_r G^\circ_2 = \Delta_r G^\circ_1$; soit :

$$T = \frac{(587,8 - 220)}{(0,218 + 0,180)} = 924 \text{ K.}$$

0,50 IV-2) d) Dans l'industrie, on opère à une **température très supérieure** à celle indiquée pour des **raisons cinétiques**, car la réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée.

Partie V : Diagramme solide liquide du système binaire Sn – Pb : (7,0 points).

1,00 V-1) Indexation du diagramme :

Domaine	Phases en équilibre
1	liquide
2	Solution solide (α) riche en Sn + Solution solide (β) riche en Pb
3	Liquide + Solution solide (α) riche en Sn
4	Solution solide (β) riche en Pb

0,50 V-2) Le point B est appelé **point eutectique**.

0,50 V-3) a) Dans 3 g d'étain on a : $n(\text{Sn}) = \frac{m}{M} = \frac{3}{118,7} = 0,0253 \text{ mol de Sn.}$

Dans 7 g de plomb on a : $n(\text{Pb}) = \frac{m}{M} = \frac{7}{207,2} = 0,0338 \text{ mol de Pb.}$

La fraction molaire du plomb dans ce mélange est donc :

$$X_{\text{Pb}} = \frac{n(\text{Pb})}{n(\text{Pb}) + n(\text{Sn})} = \frac{0,0338}{0,0338 + 0,0253} = \frac{0,0338}{0,0591} = 0,57.$$

1,00 V-3) b) La verticale correspondante au mélange étudié (70 %) coupe la courbe de liquidus au point d'ordonnée $T = 265^\circ\text{C}$. La composition du premier cristal est donnée par le point de la courbe de solidus correspondant à $T = 265^\circ\text{C}$, soit : % de Pb dans le premier cristal = 93 %.

0,25 V-3) c) Pour $T = (180 + \varepsilon)^\circ\text{C}$, on a deux phases en équilibre :

le liquide B (37 %) et le solide (β) riche en Pb correspondant (81 %).

0,25 La règle des moments chimiques s'écrit alors :

$$\frac{m(\text{solide } \beta)}{m(\text{liquide B})} = \frac{70 - 37}{81 - 70} = \frac{33}{11} = 3$$

0,25 De plus, on a : $m(\text{solide } \beta) + m(\text{liquide B}) = 10 \text{ g}$; d'où :

$$m(\text{solide } \beta) = 7,5 \text{ g et } m(\text{liquide B}) = 2,5 \text{ g.}$$

0,25 V-3) d) Pour $T = (180 - \varepsilon)^\circ\text{C}$, on a deux phases en équilibre :

le solide (α) riche en Sn (3 %) et le solide (β) riche en Pb correspondant (81 %).

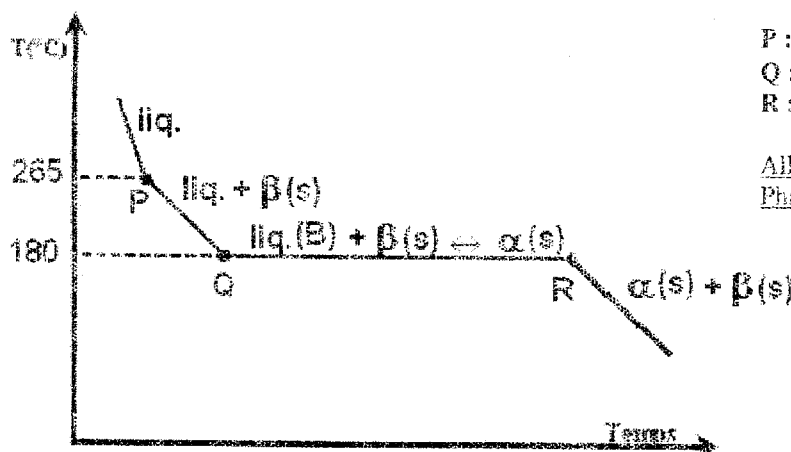
0,25 La règle des moments chimiques s'écrit alors :

$$\frac{m(\text{solide } \beta)}{m(\text{solide } \alpha)} = \frac{70 - 63}{81 - 70} = \frac{67}{11} = 6,1.$$

0,25 De plus, on a : $m(\text{solide } \beta) + m(\text{solide } \alpha) = 10 \text{ g}$; d'où :

$$m(\text{solide } \beta) = 8,6 \text{ g et } m(\text{solide } \alpha) = 1,4 \text{ g.}$$

2,00 V-3) e) La courbe d'analyse thermique du mélange à 70 % se présente ainsi :



P : apparition du premier cristal de $\beta(s)$;
Q : apparition du premier cristal de $\alpha(s)$;
R : disparition de la phase liquide.

Allure : 0,50 pt ; températures : 0,25 pt

Phases : 0,50 pt et points (P,Q,R) : 0,75 pt.

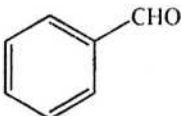
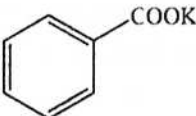
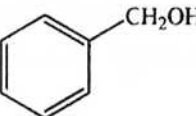
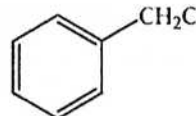
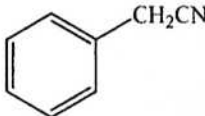
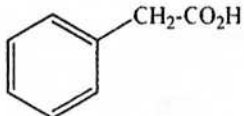
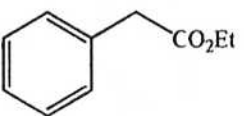
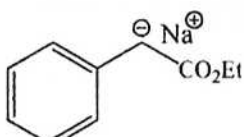
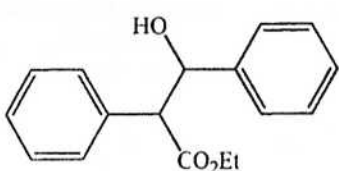
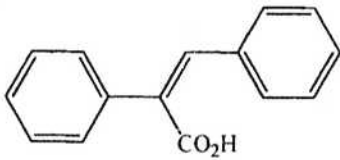
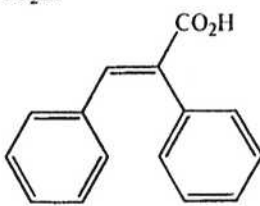
0,50 V-4) Puisque le bain doit être liquide, l'étain pur exige une température supérieure à 232°C (température de fusion de Sn), alors qu'un mélange à 63 % d'étain est liquide à partir de 180°C ; c'est donc le gain en énergie qui explique le choix des industriels.



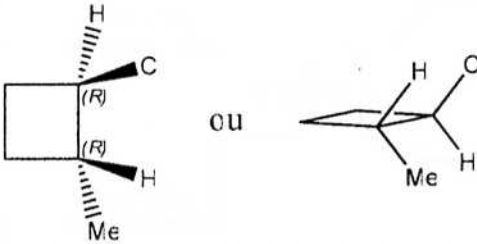
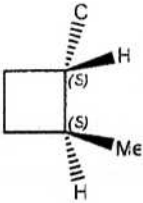
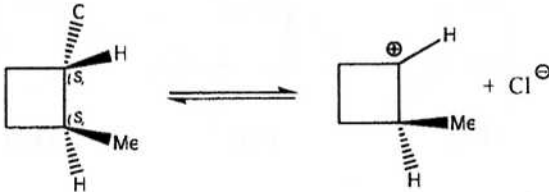
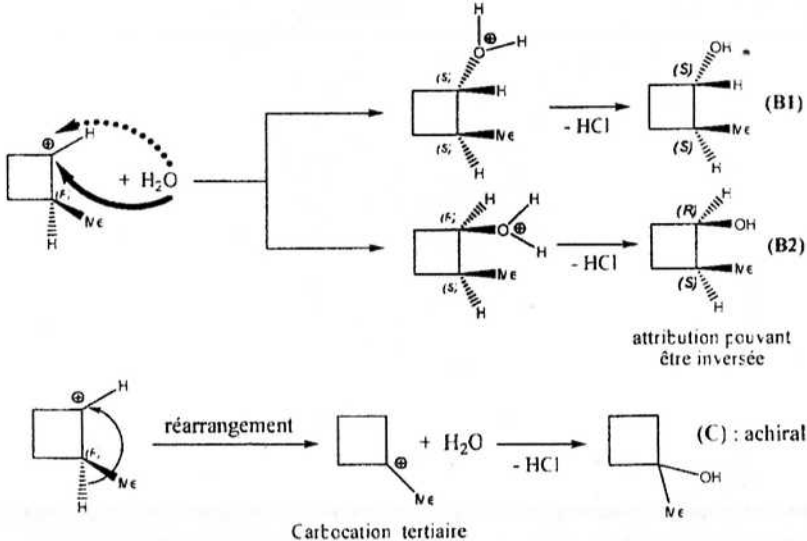
Concours Physique - Chimie Correction de l'épreuve de Chimie Organique

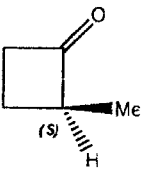
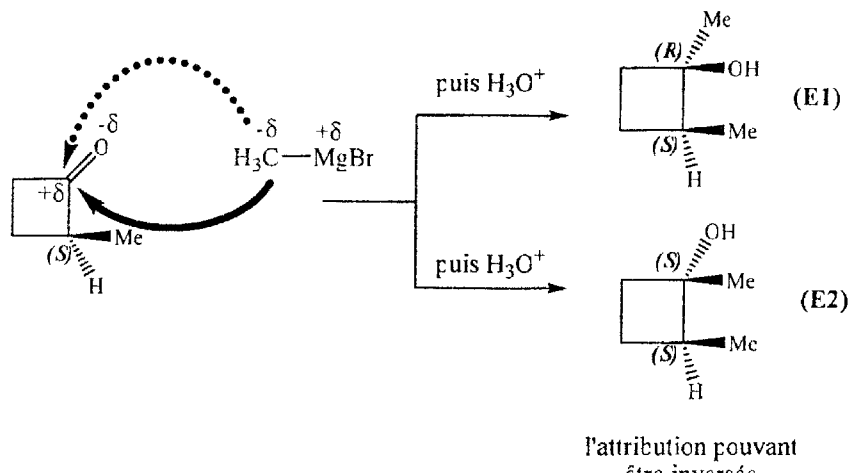
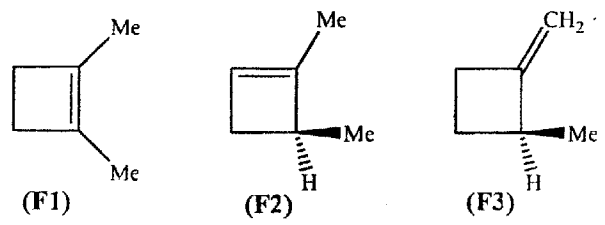
BARÈME sur 16 points

EXERCICE : (5,5 points).

Question	Correction	Barème
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  (A) </div> <div style="text-align: center;">  (B) </div> <div style="text-align: center;">  (C) </div> <div style="text-align: center;">  (D) </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  (E) </div> <div style="text-align: center;">  (F) </div> <div style="text-align: center;">  (G) </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  (H) </div> <div style="text-align: center;">  (I) </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  (J) de configuration Z </div> <div style="text-align: center;">  (J') de configuration E </div> </div> <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">l'attribution de J et J' peut être inversée</p>	11 x 0,50 pt

PROBLÈME : (10,5 points).

Question	Correction	Barème
1	2 carbones asymétriques.	0,50
2	Les 2 carbones asymétriques portent des substituants différents → 4 stéréoisomères.	0,50
3	<p>Structure de A1 :</p>  <p>Nom : (1R, 2R)-1-chloro-2-méthylcyclobutane</p>	<p>A1 : 0,50</p> <p>Nom : 0,50</p>
4-a	<p>Structure de A2 :</p> 	A2 : 0,50
4-b	<p>1^{ère} étape : Hydrolyse, réaction du premier ordre → S_N1.</p>  <p>Carbocation secondaire pouvant subir un réarrangement</p> <p>2^{ème} étape :</p>  <p>attribution pouvant être inversée</p> <p>réarrangement</p> <p>Carbocation tertiaire</p> <p>(C) : achiral</p>	<p>mécanisme 1,0</p> <p>B1, B2, C 3 x 0,50</p>

4-c	Le composé majoritaire serait (C) ; il provient d'un carbocation tertiaire.	0,50
5	Structure de (D) 	0,50
6	 <p>(E1) + (E2) forment un mélange de diastéréoisomères optiquement actif.</p>	<p>Mécanisme 1,0</p> <p>E1 et E2 2 x 0,50</p> <p>l'attribution pouvant être inversée</p> <p>0,50</p>
7-a	 <p>(F1) (F2) (F3)</p>	3 x 0,50
7-b	(F1) > (F2) > (F3) car le premier est le plus substitué et le dernier est le moins substitué.	0,50