

UL242

SESSION 2003

Filière : 2^{ème} concours – Concours F/S (Paris)

CHIMIE

(Epreuve commune aux ENS Ulm et Lyon)

Durée : 3 heures

L'usage de la calculatrice est autorisé.

Tournez la page S.V.P.

LES MÉTAUX

Le problème traite des **métaux**. Il comporte quatre parties indépendantes. Dans chaque partie, les sous-parties sont, elles aussi, indépendantes.

Remarques préliminaires importantes : Il est rappelé aux candidats que :

- * Les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les calculs.
- * Les résultats exprimés sans unité ne seront pas comptabilisés.
- * Dans tous les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont considérées comme non miscibles.
On utilise les indices suivants : (s) solide ; (l) liquide ; (g) gaz.
- * Les données numériques sont données au fur et à mesure du problème, lorsque nécessaire.

INTRODUCTION

- i) Citer un métal qui se trouve pur à l'état natif.
Sous quelle forme chimique se trouve la plupart des minerais des métaux ?
- ii) Citer une propriété physique commune à tous les métaux.

PREMIÈRE PARTIE :

CORROSION D'UN METAL, CAS DU FER

A) Etude thermodynamique : diagramme potentiel-pH

Les diagrammes potentiel-pH permettent de rendre compte des domaines de potentiel et de pH pour lesquels on peut observer l'immunité du métal, la corrosion ou la passivation ; ces diagrammes sont alors tracés avec une concentration faible (souvent 10^{-6} mol.L⁻¹) pour les espèces en solution.

A1) Définir les termes de corrosion, immunité et passivation.

A2) Reproduire succinctement le diagramme simplifié E-pH du fer (donné page suivante) sur votre feuille et y préciser les zones d'immunité, de passivité et de corrosion. (On prendra une échelle de $-1V$ à $+1,3V$ pour E et de 0 à 14 pour le pH)

On précise que la couche d'oxyde $Fe_2O_{3(s)}$ est une couche protectrice

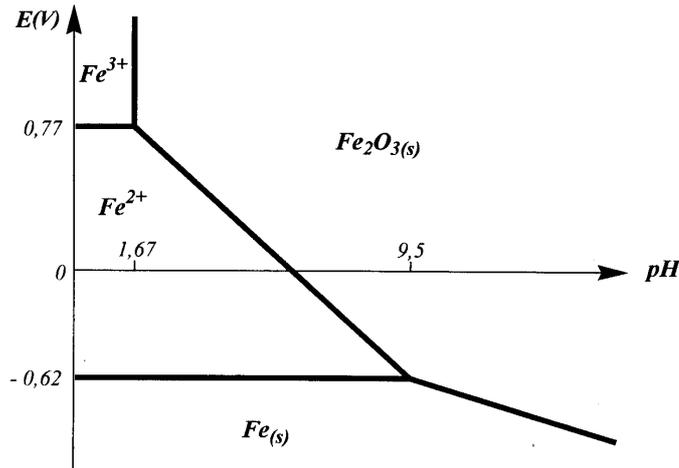
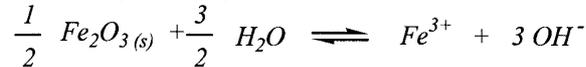


Diagramme simplifié E-pH du fer.
(on a fait figurer les espèces prépondérantes : $Fe_{(s)}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe_2O_{3(s)}$)

A3) Sachant que $Fe_2O_{3(s)}$ est un oxyde de fer(III), calculer le pH d'apparition de cet oxyde.

On donne $pK_s = 43$ pour la réaction :



et on rappelle que l'on prend $C = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les espèces en solution.

A4) Retrouver la pente de la droite séparant les espèces Fe^{2+} et $Fe_2O_{3(s)}$.

On prendra $2,3RT/F = 0,06 \text{ V}$ à 298 K

A5) Sur le diagramme que vous avez tracé à la question **A2)**, tracer les droites des couples de l'eau et faire figurer sur ce diagramme les domaines de prédominance de H_2O , $H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$. Justifier les pentes de ces droites pour des pressions gazeuses de 1 bar.

On donne : $E^\circ(H^+/H_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$

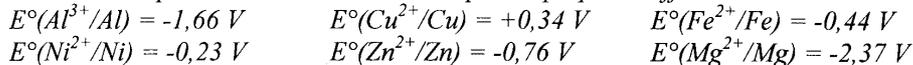
$E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) = 1,23 \text{ V}$

A6) Justifier le fait qu'une solution acide d'ions Fe^{2+} (dans l'acide sulfurique molaire) laissée à l'air s'oxyde progressivement en ions Fe^{3+} .

B) Protection contre la corrosion

B1) Une tige de fer et une tige d'un autre métal M sont reliées par un conducteur et plongées dans de l'eau salée.

On donne les potentiels standards des couples impliquant différents métaux :



B1)a) Quels métaux associés au fer protègent celui-ci contre la corrosion ? Justifier.

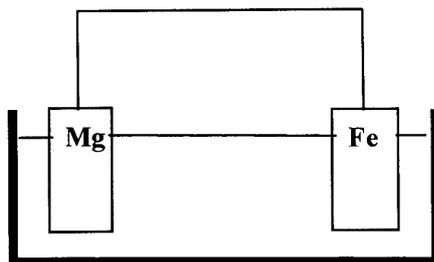
B1)b) Dans le cas où le métal M associé au fer est du cuivre, écrire la demi-équation d'oxydoréduction qui a lieu au contact de la tige de fer ?

Quel type de réaction doit alors se produire au contact de la tige de cuivre ? Quelle peut être cette réaction ?

B1)c) Par analogie avec la question précédente, écrire les deux demi-équations qui se produisent sur chaque métal lorsque le métal M associé au fer est du magnésium.

Tournez la page S.V.P.

B2) Pour protéger la coque en acier d'un bateau (que l'on supposera en fer), on soude sur celui-ci des pains de magnésium. On peut alors schématiser la pile constituée, en considérant que l'eau de mer est l'électrolyte, par :



B2)a) Préciser le sens du courant, le nom des électrodes et la polarité.

B2)b) Justifier le fait que ce type de protection s'appelle « protection par anode sacrifiée ».

DEUXIÈME PARTIE :

LES MÉTAUX ALCALINS

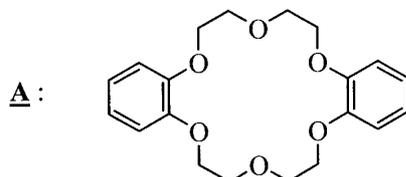
1) Dans la série des métaux alcalins, seuls le lithium, le sodium et le potassium ont une importance industrielle. La fabrication du rubidium et du césium est très faible (quelques kilogrammes par an).

1)a) Donner la configuration électronique de la couche externe d'un atome de métal alcalin, pris dans l'état fondamental.

1)b) Quel est l'ion le plus probable obtenu à partir de cet élément ? Justifier.

1)c) Quelle propriété chimique cela met-il en évidence ?

2) Les cations des métaux alcalins peuvent se complexer de manière efficace et sélective avec des composés macrocycliques tels que **A** qui est un éther-couronne (ou polyéther cyclique).



L'éther-couronne **A** est préparé avec un rendement de 46% en portant à reflux dans le butan-1-ol (solvant) un équivalent de catéchol (ou orthodihydroxybenzène), deux équivalents de soude et un équivalent de $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ pendant 24 heures.

2)a) Ecrire les réactions conduisant à **A**.

2)b) La valeur du rendement en **A**, exceptionnellement élevé pour la synthèse d'un macrocycle à 18 sommets, serait liée à la présence des ions Na^+ .

Indiquer la nature des interactions possibles entre les ions Na^+ et les intermédiaires de réaction. Ces interactions favorisent la cyclisation. Quel est le nom de cet effet ?

2)c) Le permanganate de potassium ($\text{K}^+, \text{MnO}_4^-$) n'est pas soluble dans un solvant organique. Lorsque que l'on ajoute un éther-couronne tel que **A** dans le solvant organique, le permanganate se solubilise, et le solvant devient violet. Expliquer.

TROISIÈME PARTIE :

LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

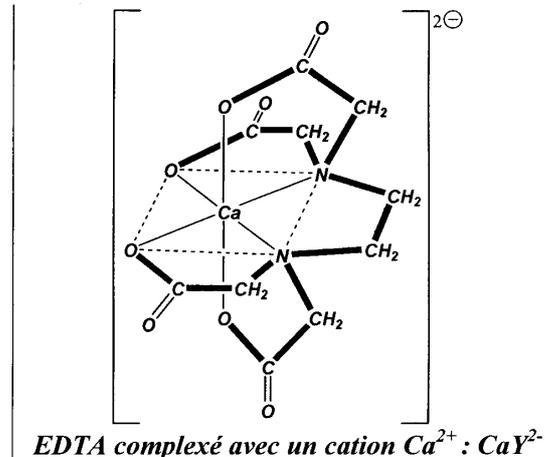
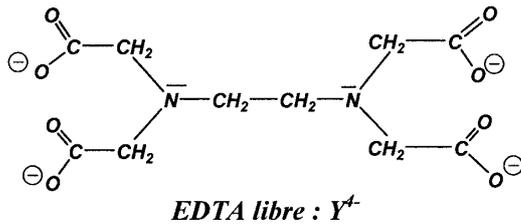
A) Calcium et magnésium dans l'eau

Les eaux naturelles contiennent des ions alcalino-terreux, principalement calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) en proportions variables.

A1) Pourquoi appelle-t-on "eaux dures" les eaux contenant une quantité importante de ces ions ?

A2) Afin de déterminer la dureté d'une eau, on peut doser les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA en présence d'un indicateur coloré en pH basique. L'EDTA est alors sous la forme Y^{4-} et donne avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} des complexes notés CaY^{2-} et MgY^{2-} .

L'indicateur coloré utilisé est le NET (Noir d'Eriochrome T) : de couleur bleue lorsqu'il est libre, il donne des complexes violets avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} ; ces complexes seront notés $[\text{Ca-NET}]^{2+}$ et $[\text{Mg-NET}]^{2+}$.



A2)a) Ecrire les réactions qui interviennent au cours du dosage, en précisant et en justifiant comment le NET permet de détecter l'équivalence.

Quels sont les deux critères de choix de l'indicateur coloré ?

On donne les constantes de formation de quelques complexes :

| Complexes | CaY^{2-} | MgY^{2-} | $[\text{Ca-NET}]^{2+}$ | $[\text{Mg-NET}]^{2+}$ |
|-------------|-------------------|-------------------|------------------------|------------------------|
| Log β | 11 | 9 | 5 | 7 |

A2)b) On dose $V_{\text{eau}} = 250 \text{ mL}$ d'une eau minérale par l'EDTA à $C_{\text{EDTA}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est repérée pour un volume d'EDTA versé égal à $V_{\text{eq}} = 16,0 \text{ mL}$.

Exprimer $C_{\text{M}^{2+}}$ (concentration en Ca^{2+} et Mg^{2+}) en fonction de V_{eq} , V_{eau} et C_{EDTA}

Quel est le degré hydrotimétrique de l'eau considérée ?

Une eau titre 1° hydrotimétrique si elle contient 0,1 mol d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par m^3 .

On distingue : les eaux très douces ($d < 9^\circ$), les eaux douces ($9^\circ < d < 18^\circ$), les eaux demi-dures ($18^\circ < d < 27^\circ$), les eaux dures ($27^\circ < d < 36^\circ$) et les eaux très dure ($d > 36^\circ$).

B) Le magnésium dans les organomagnésiens

Le métal magnésium ($Z = 12$) est à la base de la synthèse des organomagnésiens. On se propose dans cette partie d'étudier la réaction de ces derniers sur les composés carbonylés.

Tournez la page S.V.P.

B1) Dans un composé carbonylé (cétone ou aldéhyde), le carbone est-il un centre électrophile ou nucléophile ? Justifiez.

B2) La liaison C=O est-elle plus courte ou plus longue que la liaison C=C ? Justifiez.

B3) Synthèse d'un organomagnésien.

B3)a) La préparation d'un organomagnésien se fait par réaction du magnésium sur un dérivé halogéné. Classez par ordre de réactivité croissante les dérivés chlorés, bromés et iodés. Justifiez.

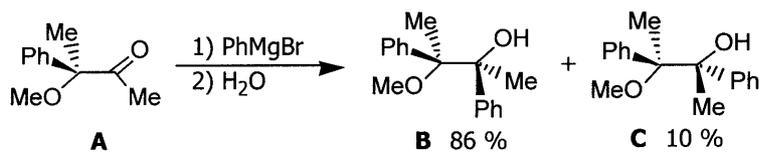
B3)b) On peut utiliser un étheroxyde comme solvant lors des synthèses magnésiennes. Donner la représentation de Lewis d'un organomagnésien du type RMgX, ainsi que celle de l'étheroxyde (on fera figurer tous les doublets non liants et les éventuelles lacunes électroniques). Représenter alors l'interaction possible entre l'organomagnésien et les molécules d'étheroxyde et justifier le choix de l'étheroxyde comme solvant.

B4) On s'intéresse à la théorie des orbitales frontières, pour étudier l'addition nucléophile d'un organomagnésien sur une cétone :

B4)a) La cétone intervient-elle par sa HOMO (orbitale la plus Haute Occupée, HO) ou sa LUMO (orbitale la plus Basse Vacante, BV) ? Justifiez.

B4)b) D'après cette théorie, pourquoi l'organomagnésien attaque-t-il sur le carbone de la fonction carbonyle et non sur l'oxygène ?

B5) On observe la réaction suivante :



En vous aidant de la question **B3)b)**, quelle est l'interaction prévisible entre le cétoéther A et les cations magnésium présents dans le milieu ?

En exploitant ce résultat, comment peut-on justifier la formation majoritaire de B ?

B6) Etudes de mécanismes de réaction des organomagnésiens

B6)a) Donner le mécanisme de la réaction du bromure d'éthylmagnésium sur l'éthanoate d'éthyle. Indiquer la nature des produits obtenus après hydrolyse.

B6)b) Mêmes questions pour la réaction du bromure d'éthylmagnésium sur l'acide éthanoïque.

B7) Pourquoi les organomagnésiens sont-ils très peu utilisés dans l'industrie ?

QUATRIÈME PARTIE :

LES MÉTAUX DE TRANSITION

A) Les complexes octaédriques dans le modèle du champ cristallin

Les métaux de transition se caractérisent par la présence d'orbitales *d* partiellement occupées.

A1) Donner la représentation habituelle des orbitales *d*, notées d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$.

A2) Indiquer pourquoi pour un complexe octaédrique, dans la théorie du champ cristallin, les orbitales *d* sont séparées en deux groupes (notés e_g et t_{2g}) d'énergies différentes.

- C1)** Calculer le degré d'oxydation du chrome dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
- C2)** Donner les deux demi-équations électroniques ainsi que l'équation bilan de la réaction de dosage.
- C3)** Calculer la constante de la réaction de dosage à 25°C .
- C4)** Quelles électrodes doit-on choisir pour réaliser le dosage ? Quel est le rôle de chacune ?
- C5)** Quelle sera l'allure de la courbe de dosage ? On pourra préciser l'expression de la différence de potentiel avant et après l'équivalence.
- C6)** L'équivalence est déterminée pour un volume de dichromate de potassium versé égal à $V_{\text{eq}} = 9,8 \text{ mL}$.
Calculer la concentration en ions Fe^{2+} , notée $C(\text{Fe}^{2+})$.

D) Les métaux de transition en catalyse

D1) Dans l'industrie, plus de 70 % des produits organiques subit au cours de sa synthèse au moins une étape de catalyse, homogène ou hétérogène. Dans la majorité des cas, les catalyseurs employés mettent en jeu des métaux de transition.

D1)a) Donner la définition d'un catalyseur.

Donner le profil réactionnel d'une réaction $\text{A} \rightarrow \text{B}$ (supposée élémentaire et endothermique) non catalysée, et la même réaction catalysée.

D1)b) Qu'appelle-t-on catalyse homogène ? Catalyse hétérogène ?

D2) L'hydrogénation des dérivés insaturés à l'aide de la **catalyse homogène** est une réaction largement utilisée. Le premier catalyseur employé est le catalyseur de Wilkinson, c'est un complexe du rhodium (I). La réaction d'hydrogénation par ce complexe est une *syn* addition.

D2)a) Représenter dans l'espace le (ou les) produit(s) obtenu(s) par hydrogénation du (E)-2,3-diphénylpent-2-ène par ce complexe ? Préciser, **avec justification**, la configuration relative du (ou des) carbone(s) asymétrique(s) formé(s).

D2)b) Mêmes questions dans le cas de l'hydrogénation du (Z)-2,3-diphénylpent-2-ène.

D2)c) Parmi les produits formés aux questions **D2)a)** et le **D2)b)**, indiquer quels sont les couples d'énantiomères et quels sont les couples de diastéréoisomères (la réponse pourra être présentée sous forme de schéma).

D2)d) Quel **catalyseur hétérogène** d'hydrogénation aurait donné les mêmes résultats ?