

## Mines Chimie PC 2010 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Héroult (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Thomas Tétart (ENS Cachan) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

---

Cette épreuve, d'un niveau général assez élevé, comporte trois problèmes indépendants se rapportant à trois domaines différents du programme.

- Le premier problème a pour thème général le zirconium et plus particulièrement le zircon, minerai de formule  $ZrSiO_4$ . On y aborde des domaines très variés de la chimie générale : atomistique, cristallographie, thermodynamique des réactions chimiques et désintégration radioactive. En fin de partie, on utilise la thermodynamique des transformations physiques pour exploiter des expériences de mesure de variation d'enthalpie. Le problème se termine par une étude de la solubilité du zirconium en solution aqueuse.
- Le deuxième problème détaille la synthèse organique de la fluviricine B1, antibiotique appartenant à la famille des lactames (amides cycliques). Les questions sont classiques à part un mécanisme en fin de partie. On utilise les réactions fondamentales du programme de chimie organique, en particulier la réactivité en  $\alpha$  des groupes carbonyles, la réduction par  $LiAlH_4$  ainsi que les oxydations d'alcools et de doubles liaisons  $C=C$  par époxydation.
- Le troisième et dernier problème est l'étude d'un polymère, le polyméthacrylate de méthyle qui est le constituant principal du Plexiglas et de l'Altuglas. On entre très vite dans le vif du sujet par la classique étude cinétique de la polymérisation radicalaire, si redoutée des candidats du fait du caractère très technique des calculs menés. Il s'agit cependant d'une méthode vue dans le cours et qui doit à ce titre être parfaitement maîtrisée. On étudie ensuite quelques caractéristiques, notamment stéréochimiques, de la polymérisation anionique ainsi que l'influence du mécanisme sur le degré de polymolécularité du polymère. La fin du problème permet de retrouver un peu de thermodynamique par l'intermédiaire du potentiel chimique, utilisé ici dans le cadre d'une expérience d'osmométrie permettant de déterminer le degré de polymérisation du polymère.

Les domaines abordés dans ce sujet sont très variés et couvrent une large part du programme. Si aucune question n'est réellement hors programme, il est souvent nécessaire d'avoir un recul important vis-à-vis du cours pour avancer sereinement. Ceci contribue au fait que cette épreuve est très intéressante et constitue sans nul doute un très bon exercice pour qui souhaite se préparer à des concours de niveau élevé, qui accordent une large part à la réflexion et à l'approfondissement sans se limiter à la simple connaissance du cours.

## INDICATIONS

### Premier problème

- 3 Le rayon ionique est défini à l'aide d'une considération géométrique simple.
- 7 Calculer la densité du zircon et la comparer à celle du quartz.
- 8 La réaction étudiée ne faisant intervenir que des phases solides, l'enthalpie libre de réaction est égale à l'enthalpie libre standard de réaction.
- 9 Regarder le signe de  $\Delta_r G^\circ$ . Les systèmes les plus stables correspondent à l'enthalpie libre la plus faible.
- 14 Les deux isotopes ont des cinétiques d'évolution d'ordre 1. Les combiner pour obtenir l'équation différentielle régissant l'évolution du rapport.  
Pour le calcul, prendre l'origine des temps aujourd'hui, ce qui donne  $t < 0$  pour la date considérée (il y a deux milliards d'années).
- 15 Supposer que tout atome d'uranium désintégré a donné un atome de plomb.
- 19 Utiliser les valeurs de  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  pour montrer que l'élévation de température s'accompagne aussi d'un retour à une cristallinité totale.
- 20 Décomposer la première expérience en deux étapes : variation du taux de cristallinité à température constante puis évolution de la température.
- 21 La solubilité est une somme de deux termes.
- 22 Montrer que la précipitation se fait avant la complexation.
- 24 Annuler la dérivée de la solubilité en fonction de  $h$ .
- 25 Faire un raisonnement asymptotique dans la zone où le précipité existe. Calculer le pH de redissolution totale du précipité.

### Deuxième problème

- 34 Le carbone des fonctions amides est moins électrophile que celui des carbonyles.
- 41 L'oxydation souhaitée est une oxydation douce de l'alcool.
- 44 Il s'agit d'une réaction de Wittig.
- 45 La substitution nucléophile est un peu particulière : le nucléophile attaque la double liaison qui se décale et entraîne le départ du nucléofuge.
- 46 La double liaison  $C=C$  remplace un ligand du palladium. Quel est alors l'effet sur l'électrophilie de cette liaison ?

### Troisième problème

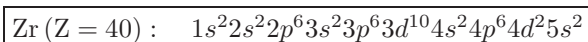
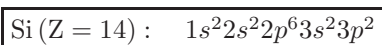
- 49 Le calcul est technique mais classique : appliquer l'AEQS à tous les  $AM_j^\bullet$  et faire la somme.
- 50 Les chaînes sont longues donc les vitesses de propagation sont très supérieures à la vitesse d'amorçage.
- 56 Comparer les températures données avec la température de transition vitreuse.
- 60 L'équilibre impose l'égalité des potentiels chimiques.

## ZIRCON ET ZIRCONIUM

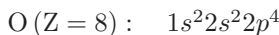
**1** Trois règles permettent d'établir la configuration électronique d'un atome :

- la règle de **Klechkowski** (ou principe de stabilité) : on remplit les orbitales atomiques par ordre d'énergie croissant ; cela revient empiriquement à remplir les sous-couches par ordre croissant de  $n + \ell$ , avec le  $n$  le plus petit d'abord en cas d'égalité.
- la règle de **Hund** : dans une sous-couche, les électrons remplissent un maximum d'orbitales atomiques de façon à ce que leurs spins soient parallèles ;
- la règle de **Pauli** (ou principe d'exclusion) : deux électrons ne peuvent pas avoir le même quadruplet de nombres quantiques, ce qui conduit au fait que deux électrons dans une même orbitale atomique ont des spins opposés.

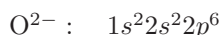
Les configurations électroniques du zirconium et du silicium à l'état fondamental sont :



**2** La configuration électronique de l'oxygène est

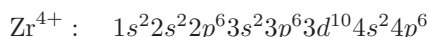
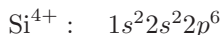


Avec une charge formelle  $-2$ , l'ion  $\text{O}^{2-}$  a donc la configuration



Toutes les couches sont totalement remplies, ce qui explique la stabilité de cet état de valence (isoélectronique avec celui d'un gaz noble).

Il en est de même pour les ions  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  qui ont perdu respectivement les électrons des sous-couches  $3s$  et  $3p$  pour  $\text{Si}^{4+}$  et  $5s$  et  $4d$  pour  $\text{Zr}^{4+}$  :



**3** En modélisant les ions par des sphères dures, le rayon ionique est le rayon de la sphère occupée par l'ion au sein du cristal.

On détermine expérimentalement les rayons ioniques en mesurant la distance minimale interionique entre deux ions de charges opposées dans un cristal ionique. Les deux ions étant en contact, la distance interionique est égale à la somme des deux rayons ioniques.

**4** Dans une structure cristalline ionique, il y a contact entre les ions de charges opposées. Dans le zircon, on a donc

$$d(\text{Zr}-\text{O}) = r(\text{Zr}^{4+}) + r(\text{O}^{2-}) = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$d(\text{Si}-\text{O}) = r(\text{Si}^{4+}) + r(\text{O}^{2-}) = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

On sait que  $r(\text{Zr}^{4+}) = 0,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

d'où  $r(\text{O}^{2-}) = 1,35 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Le « 5 » n'est pas significatif car  $2,2 \neq 2,20$ . On choisit néanmoins de laisser le résultat avec les trois chiffres significatifs pour tenir compte de la précision de  $r(\text{Zr}^{4+})$ , mais l'énoncé aurait dû donner les distances interatomiques avec le même ordre de précision.

Par ailleurs,  $r(\text{Si}^{4+}) = d(\text{Si}-\text{O}) - r(\text{O}^{2-})$

soit

$$r(\text{Si}^{4+}) = 0,25 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

La coordinence de  $\text{Si}^{4+}$  dans le zircon est de 4, ce qui signifie que chaque ion  $\text{Si}^{4+}$  est entouré de quatre premiers voisins à égale distance. On peut donc penser que les ions silicium occupent des sites tétraédriques dans la structure.

**5** Dans un cristal, le motif, c'est-à-dire la plus petite entité (atomes, ions ou molécules) qui se répète indéfiniment, occupe des positions régulières dans l'espace. Cette régularité est définie au moyen du réseau, qui est une notion géométrique décrivant la périodicité à l'aide des nœuds et de trois vecteurs de base. Les nœuds sont des points mathématiques virtuels, dont l'environnement est équivalent, positionnés de manière périodique dans le réseau.

Le cristal est donc la superposition d'un motif et d'un réseau. Généralement, pour plus de simplicité de représentation, le motif occupe tous les nœuds du réseau, mais ce n'est pas une obligation.

On appelle **maille**, un volume qui engendre la totalité infinie du réseau par simple translation. Il est bon de remarquer qu'il existe une infinité de mailles pour chaque réseau. Lorsque l'une d'entre elles est la plus petite possible, on parle alors de maille élémentaire.

Il existe également une infinité de mailles élémentaires pour chaque réseau. Dans le langage courant, on parle de « la » maille élémentaire pour un cristal. Il s'agit en fait de la maille élémentaire qui a la même symétrie (par exemple cubique) que le réseau.

**6** La maille quadratique du zircon est centrée. Cela signifie qu'elle possède un nœud à chaque sommet du parallélépipède ainsi qu'un nœud au centre. La multiplicité de la maille (nombre de nœuds) est ainsi égale à

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

Chaque sommet appartient à huit mailles différentes ; ils contribuent pour 1/8 dans chaque maille pour ne pas les compter plusieurs fois chacun.