

Mines Chimie PC 2017 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Herault (professeur en CPGE) ; il a été relu par Augustin Long (ENS Lyon) et Claire Besson (docteur en chimie).

Cette épreuve est composée, comme toujours aux Mines, de deux problèmes, l'un de chimie générale ayant pour thème l'indium, et l'autre de chimie organique développant la synthèse d'un stéroïde anabolisant.

- Le premier problème étudie l'I.T.O. (*Indium Tin Oxide*, oxyde d'indium dopé à l'étain), matériau constituant la principale utilisation de l'indium pour fabriquer des couches minces qui servent notamment d'électrode transparente dans les écrans LCD. Ce problème est divisé en trois parties. On étudie dans un premier temps la structure cristallographique de l'I.T.O. puis on s'intéresse, à l'aide du diagramme potentiel-pH de l'indium, au traitement acide (lixiviation) des déchets lors du recyclage des écrans LCD usagés. La séparation de l'indium et de l'étain est abordée. La dernière partie, qui s'appuie sur l'étude de plusieurs documents et résultats expérimentaux, concerne le traitement des lixiviats (solutions obtenues à la suite de la lixiviation) dans le but de séparer l'indium de toutes les impuretés métalliques présentes. C'est l'extraction par solvant qui est utilisée ici comme méthode de purification.
- Le second problème étudie la synthèse d'une molécule organique, le tétrahydrogestrinone (THG). Ce dernier est le stéroïde anabolisant de synthèse au cœur d'un scandale de dopage de grande ampleur dans le sport américain, qui a notamment conduit au retrait des médailles olympiques et des titres mondiaux, ainsi qu'à l'incarcération, de la sprinteuse Marion Jones.

La synthèse utilise des réactions classiques du programme de chimie organique, notamment les réactions sur les carbonyles. L'annélation de Robinson permet la construction d'une partie du squelette multicyclique des stéroïdes. De nombreux mécanismes sont demandés. Les réactions étudiées ne présentent pas de difficulté majeure mais aucun intermédiaire, ou presque, n'est donné, ce qui rend le problème assez difficile.

Ce sujet était assez court en comparaison de ce qui se fait habituellement aux Mines. Il n'était donc pas vraiment possible de sauter de nombreuses questions pour continuer à progresser dans le sujet et il fallait au contraire se concentrer pour arriver au cœur des thèmes étudiés. Cette particularité fait de ce sujet un très bon entraînement pour améliorer sa capacité de réflexion.

INDICATIONS

Premier problème

- 1 Attention à ne pas oublier les 10 colonnes du bloc *d*.
- 2 Calculer la fraction massique de l'indium dans l'oxyde In_2O_3 .
- 4 La structure représentée ne constitue qu'un huitième de la maille.
- 8 Les domaines de l'eau et de l'indium métallique sont disjoints ? Envisager deux formes oxydées selon le pH.
- 10 Utiliser la frontière verticale pour connaître le pH et la concentration $[\text{In}^{3+}]$.
- 11 Comparer les constantes d'équilibre pour les dissolutions de l'indium et de l'étain. Les ions chlorure permettent la formation de $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}^{2+}$. Quelle influence cela a-t-il pour la solubilisation non souhaitée de l'étain ?
- 12 Comment varie la solubilisation de l'étain lorsqu'il est sous forme +II par rapport à la situation précédente (+IV) ?
- 14 C'est le signe de $\Delta_r G_2^\circ$ qu'il faut commenter.
- 16 Comparer les valeurs de *D* dans les documents 3a et 3b.
- 17 Les valeurs de *D* pour le fer et l'étain sont supérieures à 1 d'après le document 4. Quelle en est la conséquence sur l'extraction de ces impuretés ?
- 18 Comparer les valeurs de *D* des différents éléments (document 5) par rapport à 1.
- 19 Utiliser les réponses aux questions 11, 17 et 18 pour proposer un protocole.
- 20 À quel potentiel l'intensité de réduction de l'eau devient non nulle ?
- 22 Le cuivre n'est pas oxydé car son potentiel standard est plus élevé que le potentiel imposé à l'anode.
- 25 L'I.T.O. est en haut dans le diagramme de phase. Envisager une réduction des oxydes par $\text{CO}_{(\text{g})}$ puis une vaporisation sélective (document 8) et quantitative (document 9).

Second problème

- 26 La molécule est symétrique.
- 28 La but-3-én-2-one est l'électrophile.
- 29 L'ion énolate formé attaque la cétone conjuguée en 1,4. L'équilibre céto-énolique permet d'obtenir la dicétone finale.
- 30 Il s'agit d'une aldolisation intramoléculaire.
- 31 La réaction est une crotonisation, elle se déroule selon un mécanisme E1_{CB} .
- 32 L'annélation de Robinson correspond à la séquence addition de Michael, cyclisation par aldolisation intramoléculaire puis crotonisation.
- 34 Réaliser une réaction acidobasique entre l'acide carboxylique et l'amine. L'auxiliaire utilisé est chiral, les produits ne sont plus énantiomères.
- 40 Il faut déplacer l'équilibre lors de la réaction d'acétalisation pour avoir un bon rendement.
- 45 L'organomagnésien s'additionne deux fois sur le carbone de la fonction ester.
- 47 L'intermédiaire **18** est issu d'une aldolisation intramoléculaire à partir de **16**. C'est également le produit précédant la crotonisation qui forme **19**.
- 48 On peut oxyder la fonction alcool pour réaliser ensuite une addition nucléophile d'un organomagnésien.

L'I.T.O.

1 D'après les règles de Klechkowski, Hund et Pauli, la configuration électronique de l'indium est

$$\text{In}(Z = 49) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$$

Le nombre quantique principal maximum est 5 donc l'indium appartient à la **cinquième période** de la classification. Par ailleurs, l'indium possède 3 électrons de valence : il appartient à la **treizième colonne**.

Attention à ne pas oublier les 10 colonnes du bloc d dans le décompte du numéro de colonne. C'est une erreur classique.

2 L'I.T.O est constitué de 90 % d'oxyde d'indium In_2O_3 en masse, et 10 % d'oxyde d'étain SnO_2 . Dans l'oxyde d'indium, la fraction massique de l'indium est

$$w_{\text{In}}(\text{In}_2\text{O}_3) = \frac{2 \times 115}{2 \times 115 + 3 \times 16} \approx 0,8$$

La calculatrice n'étant pas autorisée pour les épreuves des Mines, il est important de savoir réaliser des applications numériques à la main. Le rapport du jury précise tous les ans qu'aucun résultat ne peut être laissé sous forme d'opérations. On détaille en remarque comment on conduit les calculs pour aboutir aux résultats.

$$w_{\text{In}}(\text{In}_2\text{O}_3) = \frac{230}{278} \approx \frac{23}{28} \approx \frac{3}{4} = 0,75$$

Or,
$$\frac{23}{28} > \frac{21}{28} = \frac{3}{4}$$

donc on a sousestimé le résultat. C'est pourquoi on arrondit à un seul chiffre significatif au supérieur : $w_{\text{In}}(\text{In}_2\text{O}_3) \approx 0,8$.

La fraction massique globale de l'indium dans l'I.T.O. est donc

$$w_{\text{In}}(\text{ITO}) = 0,8 \times 0,90 \approx 0,7$$

L'I.T.O. contient environ trois quarts d'indium, en masse.

3 Les atomes d'oxygène occupent des sites tétraédriques dans cette structure donc la coordinence est **4**.

4 La structure représentée ne correspondant qu'à un huitième de la maille complète, la population d'atomes d'oxygène est

$$Z_{\text{O}} = 6 \times 8 = 48$$

Comme l'oxyde d'indium a pour formule In_2O_3 ,

$$Z_{\text{In}} = \frac{2}{3} Z_{\text{O}} = 32$$

5 La distance d entre un atome d'oxygène et un atome d'indium correspond au quart de la grande diagonale du cube constituant le huitième de la maille (la structure représentée dans le document). On a donc

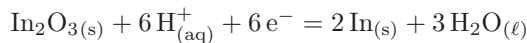
$$d = \frac{1}{4} \left(\frac{a}{2} \sqrt{3} \right) \approx 220 \text{ pm}$$

$$\text{AN:} \quad d = \frac{1}{4} \times 506 \times \frac{7}{4} = 253 \times \frac{7}{8} \approx 220 \text{ pm}$$

En effet, on peut considérer que $7/8$ est proche de 85% . La multiplication par $7/8$ revient donc à enlever 15% , ce qui donne le 220 approximativement.

6 La distance d trouvée à la question précédente correspond à la somme des rayons ioniques de l'indium et de l'oxygène. **La liaison ionique est un bon modèle** de l'interaction entre les atomes d'oxygène et d'indium dans cette structure avec **contact entre anions et cations dans le modèle de sphères dures**.

7 Les droites en pointillés correspondent aux couples de l'eau; leur pente est de $-0,06 \text{ V}$. Pour le couple $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}$, la demi-équation électronique s'écrit



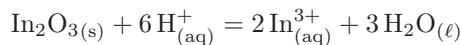
de potentiel de Nernst associé

$$E = E^\circ(\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}) + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{H}^+]^6}{c^{o6}} = E^\circ(\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}) - 0,06 \text{ pH (V)}$$

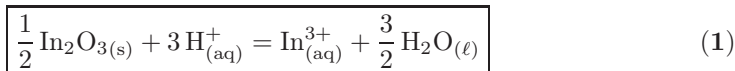
La pente de la droite associée à ce couple est également $-0,06 \text{ V}$. C'est cohérent avec le diagramme : les droites sont **parallèles**.

8 Le domaine de l'indium métallique est disjoint de celui de l'eau à tout pH : **l'indium est instable dans l'eau**. Il est oxydé en ions In^{3+} si $\text{pH} < 3,2$ et en oxyde $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ si $\text{pH} \geq 3,2$.

9 En milieu acide, l'oxyde d'indium se solubilise sous forme d'ions In^{3+} . L'équation de réaction est



Pour un seul atome d'indium impliqué, la réaction (1) demandée est



10 À l'équilibre de la réaction (1), on a

$$K_1^\circ = \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} c^{o2}$$

Sur la frontière verticale, on sait que $\text{pH} = 3,2$ et $[\text{In}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. D'où

$$\boxed{K_1^\circ = \frac{10^{-2}}{10^{-9,6}} = 10^{7,6}}$$

La réaction (1) est **quantitative** ($K^\circ \gg 1$).

11 Lors de la lixiviation en milieu acide, l'oxyde d'indium se dissout totalement en ions In^{3+} (réaction quantitative d'après la question précédente) alors que l'oxyde d'étain +IV ($\text{SnO}_2(\text{s})$) ne se dissout presque pas ($K^\circ = 10^{-6,5}$). La séparation est donc très facile, il suffit de filtrer.

Il faut choisir **l'acide sulfurique** car la présence d'ions chlorure augmente la solubilité de l'étain par formation de $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}^{2+}$.