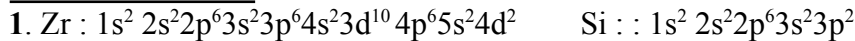


Corrigé Mines PC 2010

Epreuve facile pour ce concours.

Zircon et ZirconiumStructure du zircon

Règles de Klechkowski, Hünd, Pauli *cf.* cours

2. Zr^{4+} perte des électrons 5s et 4d : on aboutit à la structure du krypton (Kr), gaz noble, où toutes les sous-couches sont pleines

Si^{4+} perte des électrons 3s et 3p : structure électronique du néon (Ne), gaz noble

O^{2-} gain d'électrons p : également structure électronique du néon

3. Dans le modèle des sphères dures cation et anion sont tangents. La plus courte distance cation-anion est donc la somme des deux rayons ioniques ($d = r^+ + r^-$).

4. $d(\text{Zr-O}) = r_{\text{Zr}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}}$

$$d(\text{Si-O}) = r_{\text{Si}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}} \Rightarrow r_{\text{Si}^{4+}} = r_{\text{Zr}^{4+}} + d(\text{Si-O}) - d(\text{Zr-O}) = (1,6 + 0,85 - 2,2) \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,25 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Coordination 4 signifie que le silicium a 4 plus proches voisins O^{2-} à une distance de 160 pm

5. définitions *cf.* cours

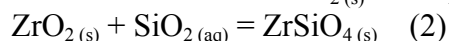
6. Cela signifie qu'en plus des nœuds aux sommets de la maille, il y a un nœud au centre de la maille. La maille contient $8 \cdot \frac{1}{8}$ (sommets) + 1 (centre) = 2 nœuds.

7. Il faut calculer la masse volumique du zircon.

$\rho = \frac{m}{V}$ $Z = 4$ d'après l'énoncé.

$\rho = 4,65 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ soit une densité de $d = 4,65$ supérieure à celle du quartz.

Le zircon peut former des placers.

Enthalpie libre de formation

On a (1) = (2) - (3) d'où $\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_3$ soit $\Delta_f G^\circ(\text{ZrSiO}_{4(s)}) = -RT \cdot \ln K_2 + RT \cdot \ln K_3$

$$\Delta_f G^\circ(\text{ZrSiO}_{4(s)}) = -RT \cdot \ln a_2 + RT \cdot \ln a_3$$

puisque l'activité de chacun des solides vaut 1.

$$\text{Finalement } \Delta_f G^\circ(\text{ZrSiO}_{4(s)}) = RT \cdot \ln K_3$$

9. Calcul numérique de $\Delta_f G^\circ(\text{ZrSiO}_{4(s)})$

$$\Delta_f G^\circ(\text{ZrSiO}_{4(s)}) = 8,3 \cdot 1073 \cdot \ln(1,0 \cdot 10^{-3} / 7,5 \cdot 10^{-3}) = -1,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G^\circ_1 < 0$ d'où $\Delta_r G_1 < 0$ puisque tous les composés sont solides et ont une activité égale à 1.

La réaction (1) est totale dans le sens $\rightarrow$ donc le zircon est plus stable que le mélange stœchiométrique des deux oxydes.

Incorporation d'impuretés

10. Argument de l'exponentielle : $\equiv$

or $\text{Pa} \equiv \text{J.m}^{-3}$ donc l'argument est bien sans dimension.

11. Ces cations, en particulier l'hafnium, ont des rayons proches de celui du zirconium. Leur rayon est beaucoup plus élevé que celui de l'ion Si^{4+} . Ils vont donc se substituer plus facilement au zirconium.

Facilité : $\text{Hf}^{4+} > \text{U}^{4+} > \text{Th}^{4+}$.

12. Remarque : r_0 étant le rayon de l'ion Zr^{4+} , cela confirme que les ions tétravalents indiqués se substituent bien à cet ion.

Coefficient de partage :

$$D_{\text{U}^{4+}} = D_0 \exp(-2\pi N_A \epsilon_m r_0 (r_{\text{U}} - r_0)^2 / RT)$$

$$= 3000 \cdot \exp(-2\pi \cdot 6,0 \cdot 10^{23} \cdot 2 \cdot 10^{11} \cdot 0,85 \cdot 10^{-10} (1,00 \cdot 10^{-10} - 0,85 \cdot 10^{-10})^2 / 8,3 \cdot 1203) = 705 > 1.$$

L'ion U^{4+} a donc tendance à se concentrer dans le zircon.

$$C_{\text{zircon}}(\text{U}^{4+}) = D_{\text{U}^{4+}} \cdot C_{\text{U}^{4+}}(\text{liq}) = 705 \cdot 1 = 705 \text{ mg.kg}^{-1}.$$

Désintégrations radioactives et datation

13. Deux isotopes d'un élément ont même nombre de protons et d'électrons mais pas le même nombre de neutrons d'où un nombre de masse différent.

Une décroissance radioactive a une vitesse d'ordre 1.

En toute rigueur, λ dépend de la température. Mais cette dépendance n'est notable que pour de très grandes variations de température.

14. L'intégration de la loi de vitesse d'ordre 1 donne :

$$= \exp(-(\lambda_{235} - \lambda_{238})(t - t_0))$$

Le rapport d'abondance il y a deux milliards d'année valait donc

$$r(-2\text{milliards}) = r_{\text{actuel}} \cdot \exp(-(\lambda_{235} - \lambda_{238})(2 \cdot 10^9)) = 5,4 \cdot 10^{-2}.$$

Le rapport valait donc $5,4\% > 3\%$. De l'uranium enrichi était naturellement disponible.

15. On note t_0 la date de formation du grain de zircon. Le grain de zircon est un système fermé où il y a conservation de la matière. ($(^{206}\text{Pb})_{t_0} = (^{207}\text{Pb})_{t_0} = 0$)

On peut donc écrire : $(^{238}\text{U})_{t_0} = (^{238}\text{U})_t + (^{206}\text{Pb})_t$ et $(^{235}\text{U})_{t_0} = (^{235}\text{U})_t + (^{207}\text{Pb})_t$

Les deux lois de vitesse sont : $(^{238}\text{U})_t = (^{238}\text{U})_{t_0} \cdot \exp(-\lambda_{238}(t - t_0))$ et $(^{235}\text{U})_t = (^{235}\text{U})_{t_0} \cdot \exp(-\lambda_{235}(t - t_0))$

On en déduit donc $(^{206}\text{Pb})_t = (^{238}\text{U})_t \cdot (\exp(\lambda_{238}(t - t_0)) - 1)$ et $(^{207}\text{Pb})_t = (^{235}\text{U})_t \cdot (\exp(\lambda_{235}(t - t_0)) - 1)$

D'où =

16. Connaissant le rapport isotopique actuel et les constantes de désintégration λ_{235} et λ_{238} , la mesure du rapport du rapport isotopique du plomb permet de déduire l'intervalle $(t - t_0)$ qui est l'âge du grain.

Amorphisation du zircon

17. Un solide amorphe est non cristallin *i.e.* qu'il ne présente aucun ordre à longue distance à l'échelle atomique.

Un exemple courant est le verre, variété amorphe de silice.

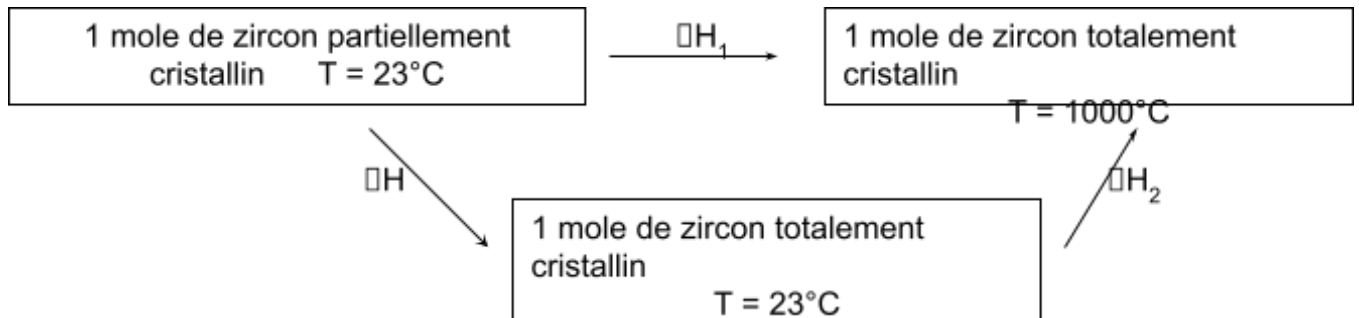
18. L'enthalpie H est définie par $H = U + PV$ où U est l'énergie interne.

D'après le premier principe $\Delta U = Q + W$. A pression constante, $W = -P_0 \Delta V$

Alors $\Delta U = Q - P_0 \Delta V$ d'où $\Delta(U + P_0 V) = Q$.

A pression constante $\Delta H = Q$; une mesure calorimétrique correspond à une mesure de variation d'enthalpie.

19. cycle :



$$\Delta H_1 = \Delta H + \Delta H_2$$

$$\Delta H_2 = C_p \Delta T.$$

ΔH_2 permet de déterminer C_p (en le supposant indépendant de T).

20. Les mesures de ΔH_1 et ΔH_2 permettent de déterminer ΔH .

$$\Delta H = -x_a \cdot \Delta H_{\text{amorph}}$$

On trace la courbe $\Delta H_1 - \Delta H_2 = f(x_a)$. Il s'agit bien d'une droite passant quasiment par l'origine.

La pente est l'opposé de ΔH_{amorph} . On a $\Delta H_{\text{amorph}} = 81,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La recristallisation (inverse de l'amorphisation) est donc exothermique ($-81,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Solubilité du zirconium

21. La solubilité s et la quantité de Zr^{IV} qu'on peut dissoudre.

$$s = [\text{Zr}^{4+}] + [\text{Zr}(\text{OH})_5^-]$$

22. La précipitation commence quand le quotient de réaction atteint K_{S1} .

$$Q \cdot c^{05} = [\text{Zr}^{4+}][\text{OH}^-]^4 \quad K_{S1} = c^{03}[\text{Zr}^{4+}]_i \cdot K_e^4 / [\text{H}^+]^4_{\text{préc}} \quad \text{pH}_{\text{précipitation}} = \text{p}K_e - \log[\text{Zr}^{4+}]_i - \text{p}K_{S1} = 2.$$

Le jury attendait le calcul de $[\text{Zr}(\text{OH})_5^-]$ pour vérifier qu'il est bien $\ll [\text{Zr}^{4+}]$

$$23. s = [\text{Zr}^{4+}] + [\text{Zr}(\text{OH})_5^-] \quad K_{S2} = [\text{Zr}(\text{OH})_5^-] \cdot [\text{H}^+] / c^{02}$$

$$s = [\text{Zr}^{4+}] +$$

24. si $\text{pH} \leq \text{pH}_{\text{préc}} = 2$, tout le Zr^{IV} est sous forme Zr^{4+} . $s = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Au dessus de $\text{pH} = 2$, il y a apparition du solide $\text{Zr}(\text{OH})_{4(s)}$: la solubilité diminue jusqu'à la valeur s_{min} à pH_{min} .

Au delà de pH_{min} $\text{Zr}(\text{OH})_{4(s)}$ se redissout progressivement en $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$.

Pour une valeur de pH noté pH_{redi} , tout le Zr^{IV} est sous forme de $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ et la solubilité vaut de nouveau $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Sur l'intervalle $[pH_{\text{préc}}, pH_{\text{redi}}]$, $Zr(OH)_4(s)$ est présent donc l'égalité $[Zr^{4+}][OH^-]^4 = c^{05}K_{S1}$ est vérifiée.
 $s = +$

Le premier terme correspond à l'espèce Zr^{4+} et le second à l'espèce $Zr(OH)_5^-$.

Cherchons pour quel pH ces deux termes ont la même valeur :

= soit $[H^+]^5 = c^{05}$ correspond à $pH = 4,4$. Cette valeur est très proche de pH_{min} .

Récapitulatif :

- $pH \leq pH_{\text{préc}} = 2$ $s = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ $\log(s) = -4$

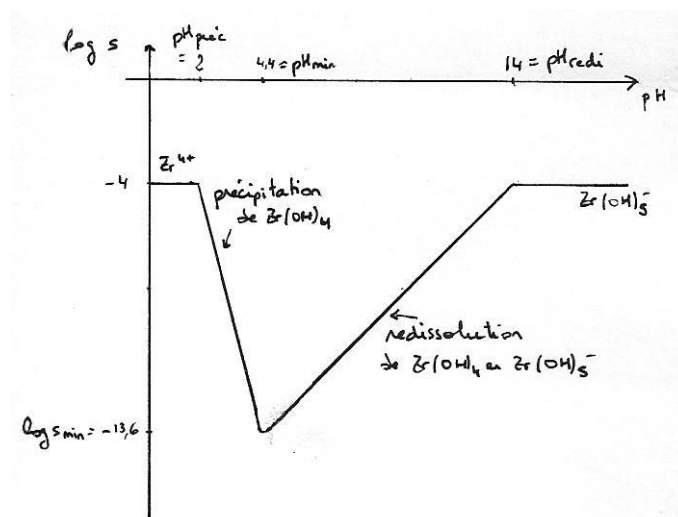
- $pH_{\text{préc}} \leq pH \leq pH_{\text{min}} - 1 = 3,4$ $\log(s) = 4pK_e - 4pH - pK_{S1}$

- $\leq pH_{\text{min}} + 1 = 5,4 \leq pH \leq pH_{\text{redi}}$ $\log(s) = pH - pK_{S2}$

- $pH \geq pH_{\text{redi}}$ $\log(s) = -4$

$\log(s_{\text{min}})$ est obtenu approximativement à l'intersection des deux courbes. On trouve $\log(s_{\text{min}}) = -13,6$.

25



26. Puisque l'espèce comporte des ligands hydroxo, la première idée est de penser qu'elle existe plutôt en milieu basique.

Mais cette espèce se forme par olation à partir de $Zr(OH)_2(OH_2)_6^{2+}$ majoritaire dans les solutions de $Zr(OH_2)_8^{4+}$ et peut donc se former en milieu acide ou neutre.

Le bilan est : $4 Zr(OH)_2(OH_2)_6^{2+} \rightarrow [Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+} + 8 H_2O$

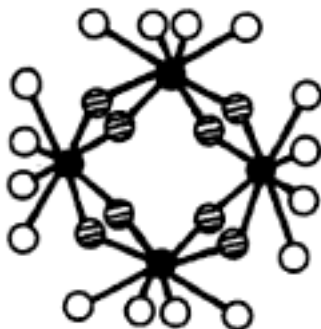
La réponse attendue par le jury était : milieu acide.

27. La réaction d'olation est favorisée en solution concentrée. La proportion du complexe polynucléaire est donc plus faible en solution diluée.

28. Nombreuses possibilités a priori....

Compte-tenu de la petite taille de l'ion zirconium, celui-ci adopte une coordinence 8 (antiprismatique à base carrée). Deux ions zirconium (sphères noires) sont liés par un double pont hydroxo. La sphère de coordination du zirconium est complétée par 4 molécules d'eau.

Dans le schéma ci-dessous (structure de l'article original), une sphère blanche représente l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau; une sphère grise, l'atome d'oxygène d'un ion hydroxo.



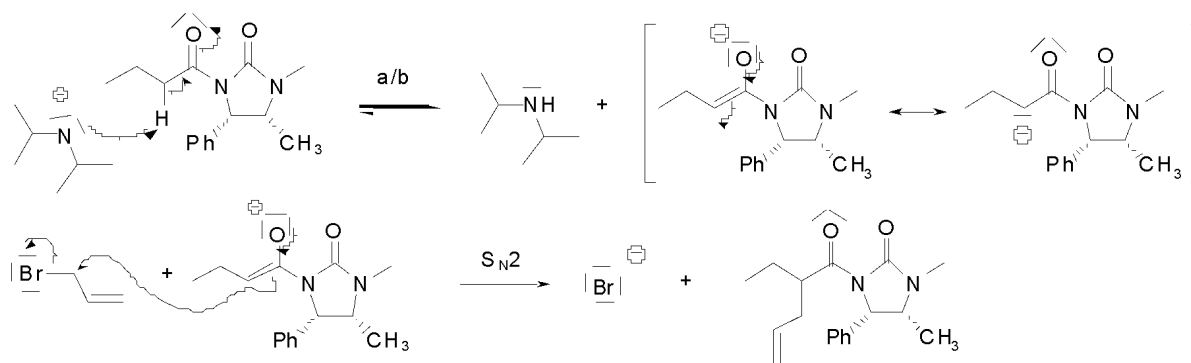
QuickTime™ et un
décodeur sont requis pour visionner

Le jury attendait une coordinence 6 comme réponse...

Synthèse de la fluviricine B1

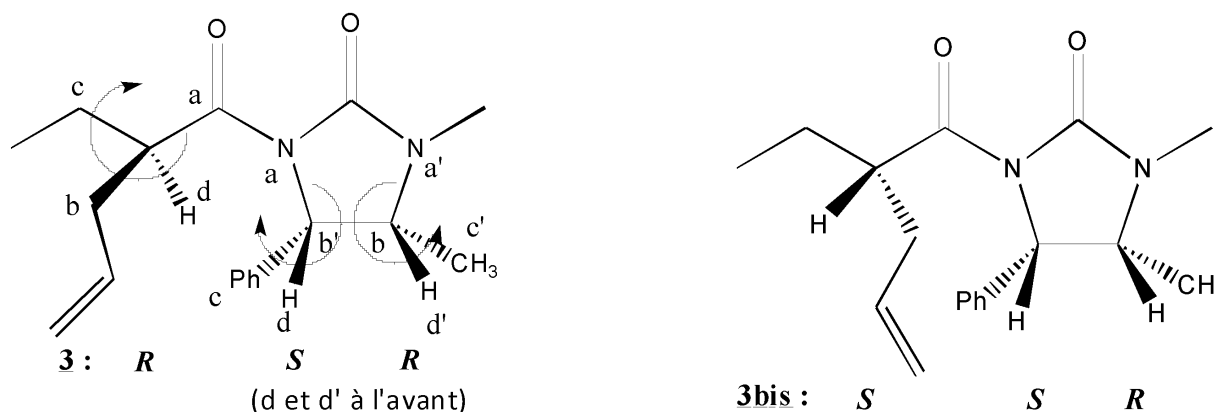
29- 3 C*, donc $2^3 = 8$ stéréoisomères possibles (pas de centre ou de plan de symétrie). La difficulté de la synthèse totale est d'arriver à contrôler la stéréochimie, mais on sait faire...

30- **2** possède un H acide en α du groupe mésomère attracteur $-\text{CO}-\text{N}$. Après déprotonation sous l'action de la base forte et encombrée (donc peu nucléophile) LDA, l'anion obtenu (analogue à un énolate) va attaquer le bromure d'allyle ; la réaction est une $\text{S}_{\text{N}}2$. Le substrat bromure d'allyle peut subir des $\text{S}_{\text{N}}2$ (carbone fonctionnel primaire, donc peu encombré), mais aussi des $\text{S}_{\text{N}}1$ (carbocation allyle stabilisé par délocalisation électronique). Mais le solvant THF est aprotique et peu dissociant, donc le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ est favorisé (nucléophile anionique).



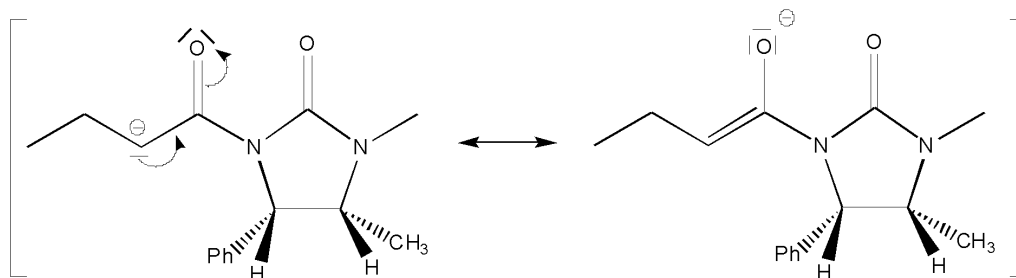
31-

On aurait pu obtenir aussi :



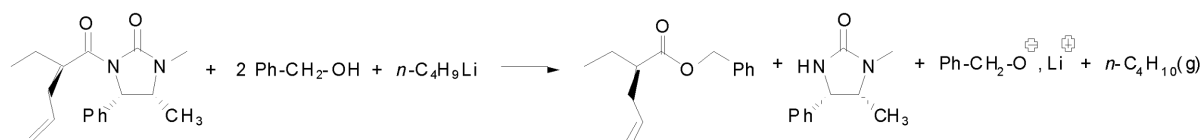
3 et **3bis** sont diastéréoisomères.

32- La géométrie autour du site nucléophile C^- est plane (à cause de la délocalisation électronique).



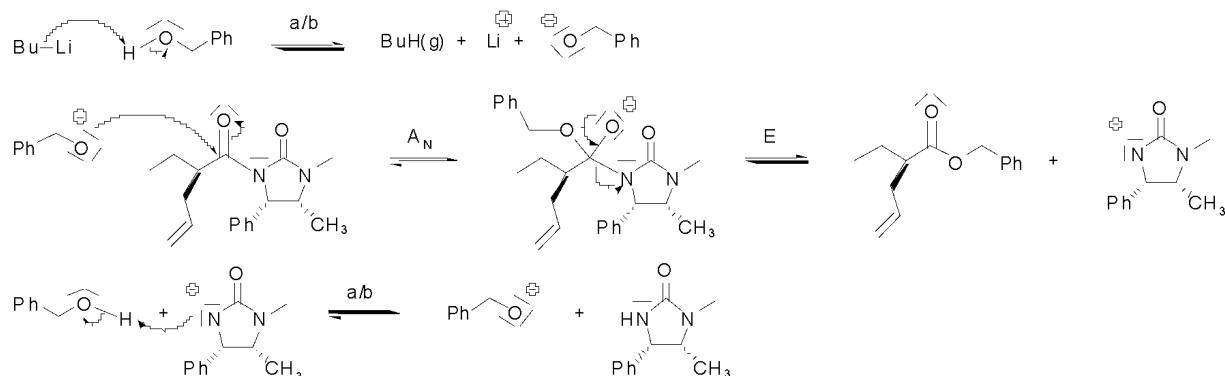
Mais la face arrière est la plus encombrée à cause du groupe phényle, donc le bromure d'allyle approche préférentiellement par la face avant, d'où l'obtention préférentielle de **3**.

33- Il se dégage du butane. L'équation de la réaction est :

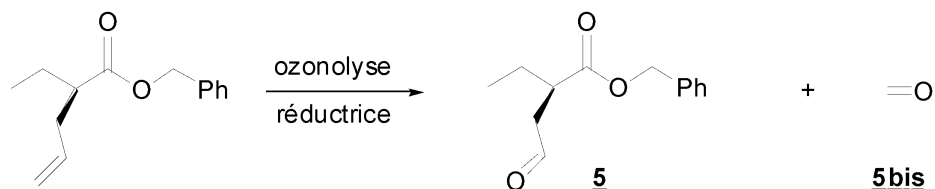


34- BuLi déprotone Ph-CH₂-OH pour former le nucléophile Ph-CH₂O⁻ qui attaque alors un site électrophile de **3**. L'atome de carbone de chaque double liaison C=O est un site électrophile. L'effet +M de l'azote voisin enrichit la double liaison C=O en électrons, donc la rend moins électrophile. La double liaison C=O intracyclique étant liée à deux atomes d'azote est donc moins réactive que la double liaison C=O extracyclique liée à un seul atome d'azote, d'où l'attaque de cette dernière.

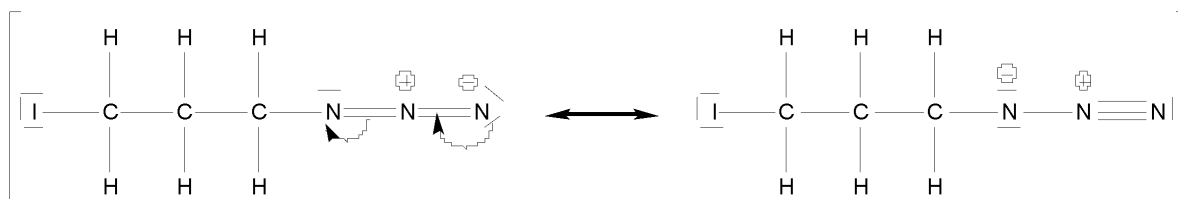
35- C'est un mécanisme d'addition-élimination.



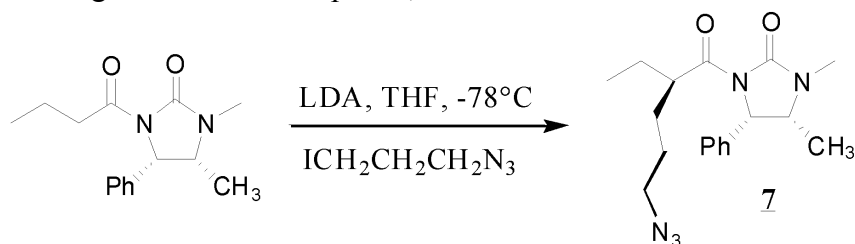
36-



37- Deux schémas de Lewis possibles de l'azoture sont :



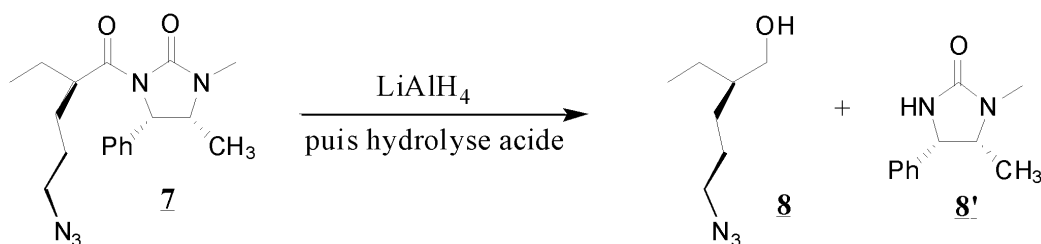
38- Par une réaction analogue à celle de l'étape A1, on obtient :



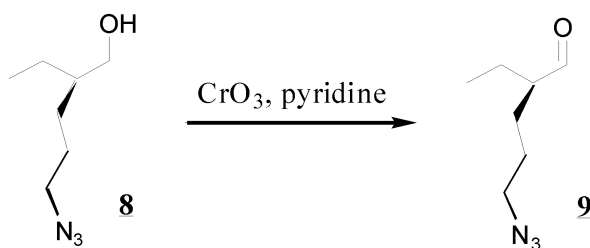
39- Il n'est pas fait mention de l'hydrolyse acide qui suit l'action de LiAlH₄ ; j'en tiens compte pour écrire l'équation-bilan :



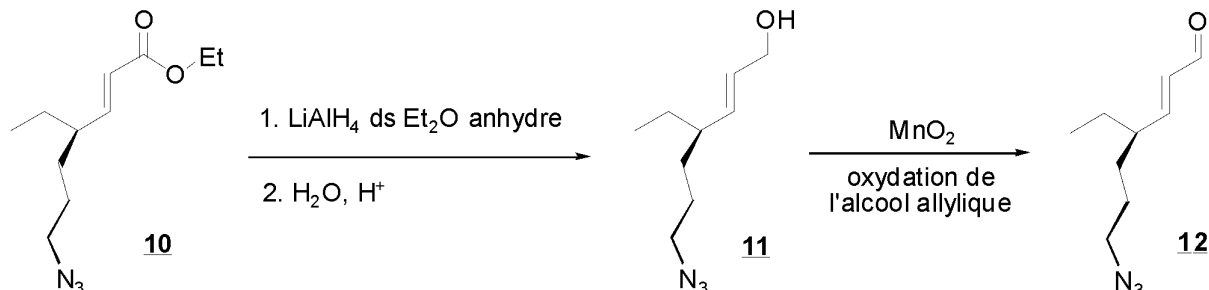
40-



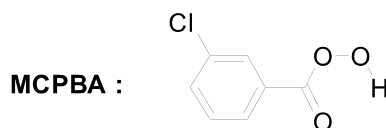
41-



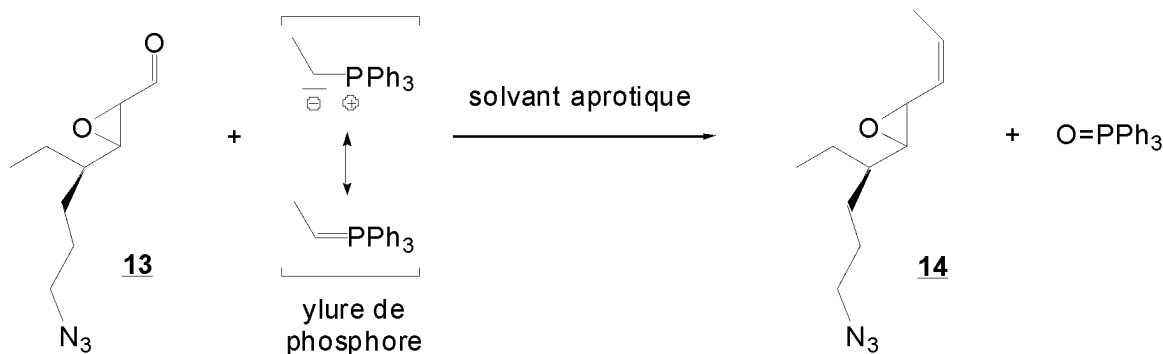
42-



43- Pour transformer un dérivé éthylénique en époxyde, on utilise un peracide (par exemple le MCPBA) à basse température.

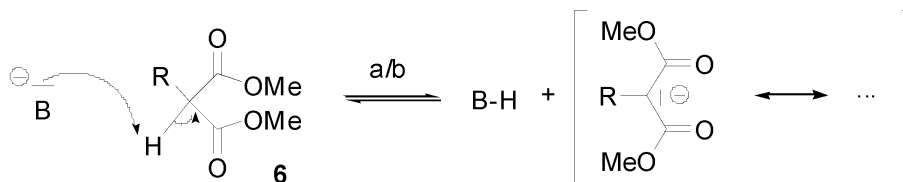


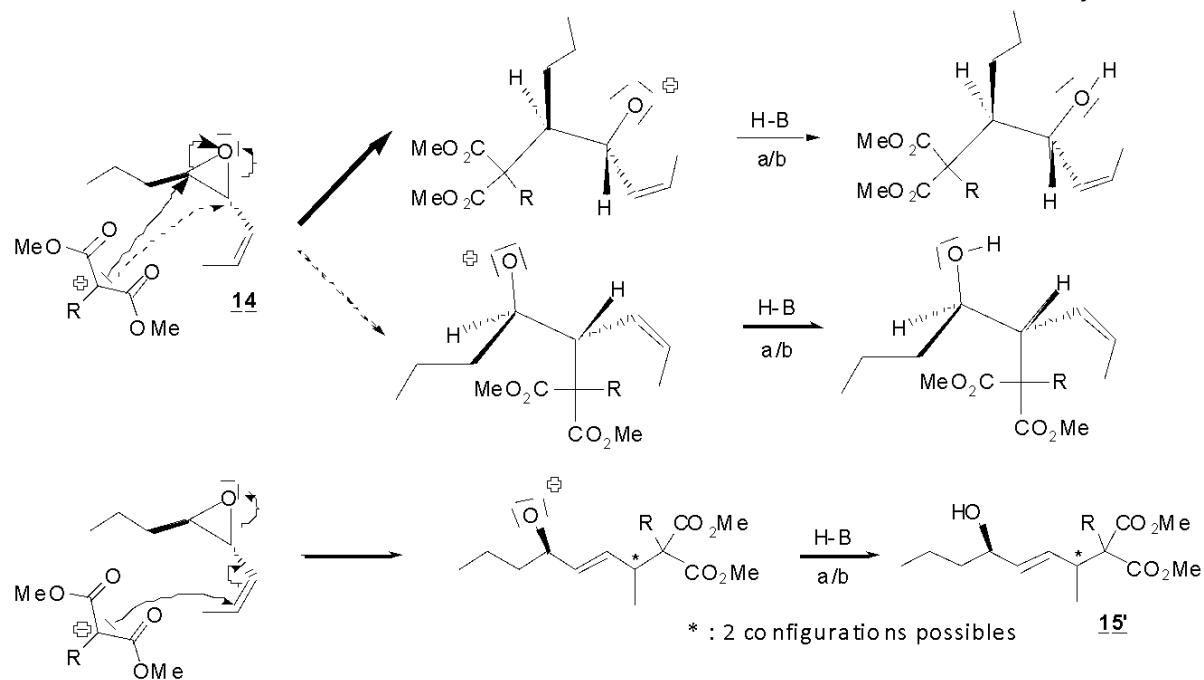
44- Pour transformer l'aldéhyde **13** en dérivé éthylénique **14**, il faut réaliser une réaction de Wittig.



Pour fabriquer cet ylure de phosphore, il faut partir de bromoéthane sur lequel on fait agir la triphénylphosphine PPh_3 (S_N). Puis on déprotone le bromure de phosphonium obtenu par action d'une base très forte telle que le butyllithium.

45- Il y a 3 attaques possibles sur **14** pour le nucléophile formé par déprotonation de **6** sous l'action d'une base :

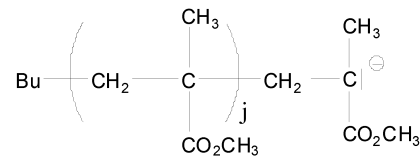




46- En donnant son doublet π au palladium pour former un complexe π , la double liaison $C=C$ est appauvrie en électrons, ce qui la rend plus électrophile, d'où le rôle catalytique du complexe de palladium.

52- Le MAM est modélisé par l'acroléine qui possède 4 électrons π . Ces électrons occupent les 2 OM π de plus basse énergie, donc la BV est la troisième OM dans le classement par énergie croissante (énergie E_3). La réaction est une addition nucléophile sur le MAM : ce dernier joue le rôle d'électrophile. Dans l'interaction principale, il met en jeu sa BV. D'après le principe de recouvrement maximum, le nucléophile attaque l'atome du MAM qui possède le plus gros coefficient en valeur absolue dans la BV du MAM, donc C_4 , ce qui correspond bien à la régiosélectivité observée.

53- La formule générale du PMAM est donc



54- La géométrie autour du site nucléophile C^- est localement plane, donc l'attaque du MAM peut se faire indifféremment sur chaque face de ce plan, d'où l'obtention de chaînes atactiques.

Rq : la réalité est bien plus complexe... Cette question est très discutable.

55- La température de transition vitreuse est la température à partir de laquelle le polymère ramollit quand on le chauffe. Elle correspond à des mouvements de reptation des chaînes (mouvements segmentaires conformationnels à longue distance). Elle dépend de la barrière de rotation autour des liaisons simples, donc de la flexibilité des chaînes. Elle dépend aussi pour un polymère donné de son taux de cristallinité, de sa masse molaire moyenne en nombre et de la vitesse de chauffage...

56- A température ambiante, donc en dessous de T_g , le PMAM est dans un état vitreux (dur et cassant). A 110°C , donc au-dessus de T_g , le PMAM est dans un état caoutchoutique (solide souple).

57- L'indice de polymolécularité I est défini comme le rapport de la masse molaire moyenne en masse à

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} > 1.$$

la masse molaire moyenne en nombre :

En polymérisation anionique, l'amorçage est généralement instantané, donc toutes les chaînes sont créées dès les premiers instants ; comme la réactivité des extrémités anioniques ne dépend pas de la longueur des chaînes, le polymère obtenu est presque isomoléculaire. En polymérisation radicalaire, l'amorçage est lent ; de nouvelles chaînes sont créées à tout instant, donc le polymère possède une distribution plus large des masses molaires : I est plus élevé.

58-

$$\overline{V}_i = \frac{V_i}{P_{T,n_j}}$$

(volume molaire partiel du constituant i dans le mélange).

59- Le mélange est idéal, donc : $\square_{\text{benzène}}(T, P, x_b) = \square_{\text{benzène}}^*(T, P) = RT \ln x_b$ en notant x_b la fraction

molaire en benzène. Donc, $\square_{\text{benzène}}(T, P, x_b) = \square_{\text{benzène}}^*(T, P) = \int_{P_b}^P V_{m\text{benzène}} dP = RT \ln x_b$, soit

$$\square_{\text{benzène}}(T, P, x_b) = \square_{\text{benzène}}^*(T, P) = V_{m\text{benzène}}(P) - RT \ln \square_{\text{benzène}}(P)$$

60- La condition d'équilibre du benzène entre les deux compartiments s'écrit :

$$\square_{\text{benzène}}^*(T, P_A) = \square_{\text{benzène}}(T, P_B, x_p)$$

$$\square_{\text{benzène}}^*(T, P) = V_{m\text{benzène}}(P_A - P) = \square_{\text{benzène}}^*(T, P) = V_{m\text{benzène}}(P_B - P) + RT \ln \square_{\text{benzène}}(P) x_p$$

$$V_{m\text{benzène}}(P_A - P_B) = RT \ln \square_{\text{benzène}}(P) x_p$$

$$V_{m\text{benzène}} \square_{\text{benzène}} = RT \ln \square_{\text{benzène}}(P) x_p \quad (\text{équ 1})$$

61- La solution étant très diluée, on a $x_p \ll 1$, donc

$$\ln \square_{\text{benzène}}(P) x_p = \ln \square_{\text{benzène}}(P) + \ln x_p = \ln \square_{\text{benzène}}(P) - \frac{n_p}{n_b} = \ln \square_{\text{benzène}}(P) - \frac{m_p}{M_p n_b}$$

(équ 1) devient
$$M_p = \frac{RT}{\rho_{\text{benzène}} g h} \frac{m_p}{V_{\text{benzène}} n_b} = \frac{RT}{\rho_{\text{benzène}} g h} \frac{m_p}{V} = \frac{RTC_p}{\rho_{\text{benzène}} g h}.$$

62- Le degré de polymérisation n est le nombre d'unités de répétition par chaîne. Si M_0 est la masse molaire de l'unité de répétition, on a (en négligeant les extrémités des chaînes) $n = \frac{M_p}{M_0}$.

63- Si le polymère n'est pas isomoléculaire, il faut écrire $\sum_{i=1}^{\infty} x_i = 1$ (où x_i est la fraction molaire en chaînes de degré de polymérisation i). M_p n'a plus de sens : il faut introduire la masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ et on peut démontrer comme précédemment que $\overline{M}_n = \frac{RTC_p}{\rho_{\text{benzène}} g h}$ ou plus précisément

que $\overline{M}_n = \lim_{C_p \rightarrow 0} \frac{RTC_p}{\rho_{\text{benzène}} g h}.$