L'épreuve, focalisée sur la **chimie de l'étain**, comporte trois parties indépendantes. La première est consacrée à l'étain en solution avec l'application à l'étamage. La deuxième est centrée sur l'étude de l'alliage bismuth-étain, remplaçant récent de l'alliage de soudure à base d'étain-plomb. La troisième propose une **synthèse du chloramphénicol**, suivie d'une étude sur la **réalisation de liaisons entre noyaux aromatiques**.

<u>Remarques préliminaires importantes</u> : il est rappelé aux candidat(e)s que

- *les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation au même titre que les calculs ;*
- *les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés ;*
- *les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés par une lettre écrite entre parenthèses et en caractères gras : **(<u>H</u>)** par exemple. Pour alléger l'écriture, les candidat(e)s peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie « utile » qui intervient dans la réaction considérée ;*
- *les données numériques ainsi que les informations relatives aux spectres R.M.N. sont répertoriées en fin d'épreuve.*

L'étain est un métal gris-argent, malléable, connu depuis l'antiquité. Il est majoritairement utilisé comme métal d'apport dans les alliages de brasure, dans la fabrication des bronzes et pour recouvrir les métaux afin de les protéger de la corrosion. Il est par ailleurs employé dans la mise en forme du verre plat ou incorporé dans des pièces de monnaie.

PREMIERE PARTIE
ETAIN EN SOLUTION

Diagramme E-pH de l'étain

Ce diagramme, présenté sur la <u>figure 1</u> en version simplifiée, a été établi à 25°C, en prenant en compte uniquement les espèces suivantes : $Sn_{(s)}$, $SnO_{2(s)}$, $HSnO_2^-$, SnO_3^{2-} , Sn^{2+} , Sn^{4+} *. A l'exception des ions, les deux autres espèces sont solides. Le tracé a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à* $C_0 = 10^{-3}\ mol.L^{-1}$ *; il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes. Sur la même figure sont portées en traits pointillés les droites correspondant aux couples de l'eau :* $O_{2(g)}/H_2O$ *et* $H^+/H_{2(g)}$.

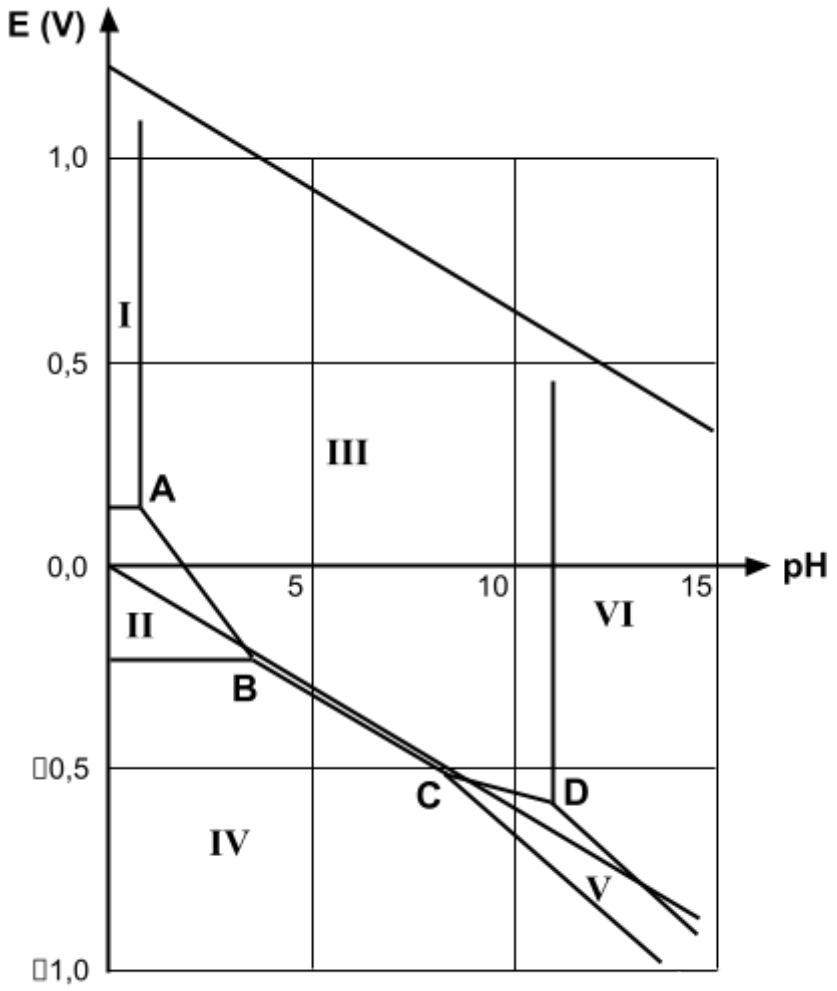


Figure 1

L'étain est dans la 5ème période et la 14ème colonne de la classification périodique.

A1. Déterminer le nombre d'oxydation de l'étain pour chaque espèce. Les différents domaines du diagramme étant numérotés de I à VI, attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité. *(présenter les résultats sous forme de tableaux)*

A2. Déduire du diagramme la valeur du potentiel rédox standard du couple Sn^{4+}/Sn^{2+} et déterminer la pente de la droite **AB**.

A3. Retrouver par le calcul la valeur du pH au point **B** de dismutation de Sn^{2+}.

A4. Montrer que le couple $SnO_{2(s)} / SnO_3^{2-}$ est un couple acide-base et déduire du diagramme la valeur de sa constante d'acidité K_a, exprimée pour deux protons échangés ; donner la valeur de pK_a.

A5. Qu'appelle-t-on domaine de corrosion, d'immunité et de passivation du métal ? Indiquer quels sont les domaines du diagramme E-pH (numérotés de I à VI) qui correspondent respectivement à la corrosion, l'immunité et la passivation de l'étain.

Dosage du dinosèbe par l'étain

Certains nitrophénols, tel le dinosèbe, ont une activité herbicide. L'étain permet de le doser dans un échantillon commercial. Le protocole expérimental est proposé comme suit :

Prélever une masse $m = 2,0\ g$ de produit commercial puis l'introduire dans une fiole jaugée ; compléter le volume à 500 mL avec de l'eau. Y prélever un volume de $10\ mL$ puis le verser dans un ballon rodé, surmonté d'un réfrigérant ; ajouter au contenu du ballon des volumes de $10\ mL$ d'acide éthanoïque glacial, de $6\ mL$ d'acide chlorhydrique concentré et de $20\ mL$ d'une solution de chlorure stanneux ($Sn^{2+}, 2Cl^-$) acidifiée. La solution de chlorure stanneux est à $3,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$.

Porter ce mélange à ébullition pendant 30 min.

A6. Sous quelle forme soluble, en milieu très acide, les ions Sn^{2+} sont-ils oxydés ?

Le dinosèbe, noté $R(NO_2)_2$, est réduit en $R(NH_3^+)_2$; en déduire l'équation-bilan de la réaction des ions stanneux sur le dinosèbe.

Le protocole expérimental se poursuit ainsi : refroidir le système, y ajouter quelques millilitres d'iodure de potassium et un peu d'empois d'amidon. Doser alors avec du dichromate de potassium de concentration $1,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$ jusqu'au virage au bleu-violet ; le volume de titrant versé est alors de $11,4\ mL$.

A7. Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage de l'excès d'ions stanneux par les ions dichromates.

A8. Préciser l'équation-bilan de la réaction qui a lieu après disparition des ions stanneux. Justifier l'apparition de la couleur bleu-violet.

A9. En déduire la quantité de matière de dinosèbe dans l'échantillon ainsi que le pourcentage massique de dinosèbe.

A10. Pourquoi faut-il titrer la solution de chlorure stanneux juste avant de l'utiliser ?

Etamage

Une application importante de l'étain est l'étamage : une boîte de conserve en fer blanc est formée d'une tôle d'acier recouverte d'une fine couche d'étain pour la protéger.

Une expérience d'étamage est effectuée à la température de 25°C sur un échantillon de fer de surface totale $S = 240\ cm^2$ *. L'électrolyte est constitué d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique et d'une solution d'ions* Sn^{2+} *; différents produits d'addition maintiennent son pH à une valeur proche de 0. L'étain intervient pour cette étude par le couple rédox* Sn^{2+}/Sn.

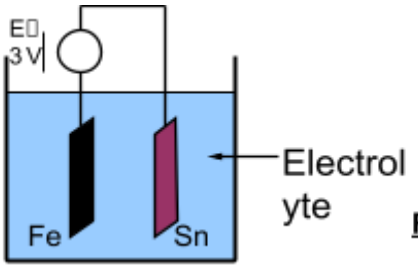


Figure 2

A11. Compléter le schéma de la figure 2, en précisant la polarité du générateur ainsi que le sens de passage du courant. Qualifier chaque électrode du terme « anode » ou « cathode ».

La surtension cathodique du couple H^+/H_2 ($\eta_C = -0,40\ V$) *est la même sur le fer et sur l'étain. Le couple* Sn^{2+}/Sn *est rapide sur le fer et sur l'étain ; l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique est considéré comme inerte.*

A12. Un petit dégagement gazeux est observé au niveau de l'électrode en fer. Quel est-il ? Ecrire les échanges électroniques au niveau de chaque électrode et représenter les courbes intensité-potentiel correspondant à ces échanges.

A13. Exprimer puis calculer la masse d'étain maximale déposée sur le fer, sachant que l'intensité totale du courant est $I = 1,0\ A$ et que l'électrolyse est arrêtée au bout de 4 min.

A14. Citer un autre procédé d'étamage que l'électrolyse.

DEUXIEME PARTIE

DIAGRAMME DE PHASES BISMUTH−ETAIN

Depuis l'époque des Romains, l'étain était associé au plomb pour réaliser des alliages de soudure et de brasure. Le plomb étant banni de ces alliages depuis 2006, les industriels ont dû se tourner vers d'autres éléments devant respecter des critères stricts tels que la température de fusion, la mouillabilité, la dilatation thermique ou le fluage. Parmi eux, le bismuth en association avec l'étain répond à ces exigences et cet alliage est employé depuis peu sur les lignes d'étamage et de brasage dans l'industrie de la microélectronique.

Le diagramme binaire isobare solide-liquide bismuth-étain est représenté sur la figure 3, sous une pression $p^\circ = 1,00\ bar$ *, avec en abscisse la fraction massique en étain,* w_{Sn} *et en ordonnée la température exprimée en degré Celsius. L'étain qui possède une structure cubique en dessous de 13°C, puis quadratique au-dessus, et le bismuth (de structure hexagonale) ne sont que partiellement miscibles à l'état solide. α et β désignent des solutions solides, respectivement de Sn dans Bi et de Bi dans Sn.*

Toutes les notations et les calculs feront exclusivement référence aux fractions <u>massiques</u> des constituants.

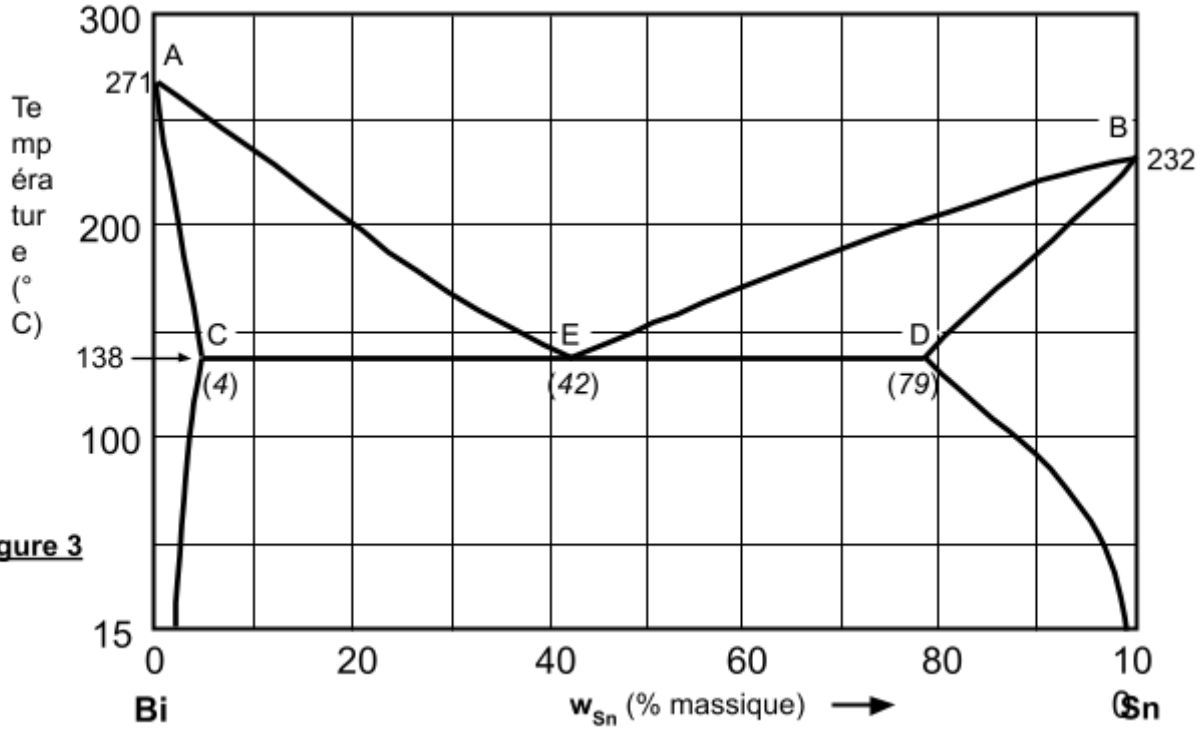


Figure 3

<u>B1.</u> Représenter succinctement le diagramme de phases et le compléter en y indiquant le nombre et la nature des phases en présence dans les différentes régions.

<u>B2.</u> Rappeler les définitions du solidus et du liquidus ; préciser leur localisation sur le diagramme.

<u>B3.</u> Expliquer pourquoi la miscibilité de Sn et Bi ne peut pas être totale à l'état solide.

<u>B4.</u> A quoi correspondent les points notés A et B sur le diagramme ?
Que représentent les abscisses des points notés C et D ?

<u>B5.</u> Nommer le point E. Ecrire l'équilibre existant en ce point et déterminer sa variance (ou sa variance réduite).

Préparons un mélange contenant 10 kg d'étain et 90 kg de bismuth ; le mélange est fondu, homogénéisé puis refroidi lentement.

<u>B6.</u> Déterminer :
- la fraction massique w_{Sn} de cet alliage ;
- la température de début de solidification du mélange ;
- la teneur approximative en étain du premier cristal qui se forme ;
- les masses et la composition des phases à 150°C.

<u>Etude de l'alliage 42Sn-58Bi</u> *(42 % massique d'étain et 58 % massique de bismuth)*

<u>B7.</u> Préciser l'intérêt d'utiliser un alliage de cette composition.

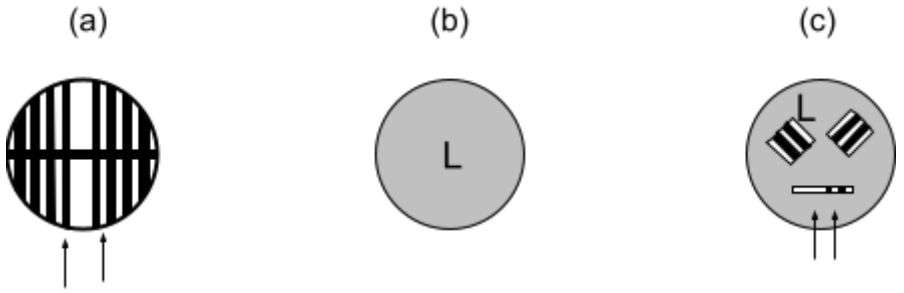
Le mélange fondu est refroidi depuis 250°C jusqu'à 100°C, où il subit une trempe (refroidissement brutal) jusqu'à la température ambiante.

<u>B8.</u> Tracer l'allure de la courbe de refroidissement de cet alliage en mentionnant les températures de rupture de pente et la nature des phases en présence durant chaque étape du processus de solidification jusqu'à 100°C.

B9. Recenser les phases en présence et indiquer leur composition à 100°C.

Lors du refroidissement, des prélèvements de matière sont effectués puis subissent une trempe ; après polissage, ils peuvent être observés à l'aide d'un microscope métallographique afin de vérifier leur microstructure.

Les clichés microstructuraux d'un échantillon de ce mélange ayant subi un refroidissement lent de 250°C à la température ambiante sont schématisés (dans le désordre) sur la figure ci-dessous, où les symboles α, β et L sont relatifs aux diverses phases en présence :



B10. Expliquer, en le justifiant, à quelle température (ou dans quel intervalle de température) chacun de ces clichés, notés respectivement (a), (b) et (c), peut être observé au microscope.

Etude structurale de l'étain

En dessous d'une température de 13°C, l'étain (dénommé l'étain gris) possède une structure cubique à faces centrées avec occupation d'un site tétraédrique sur deux par les atomes d'étain et sa masse volumique vaut $\rho_{Sn} = 5750\ kg.m^{-3}$.

B11. Représenter (vue perspective ou projetée) la maille élémentaire de l'étain.
Préciser le nombre d'atomes d'étain par maille élémentaire.

B12. Exprimer puis calculer le paramètre a de cette maille.
En déduire le rayon métallique R_{Sn} de l'étain.

B13. Déterminer, puis calculer la compacité de cette structure.

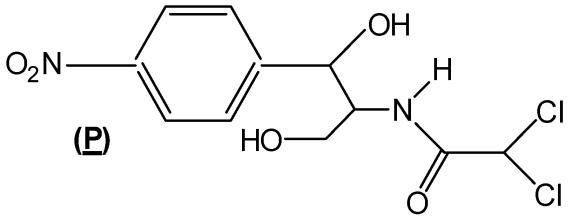
B14. Quel(s) élément(s) chimique(s) possède(nt) cette structure ; le résultat était-il prévisible ?

B15. Discuter, sachant que le rayon métallique du bismuth vaut $R_{Bi} = 151\,pm$, de l'insertion ou de la substitution potentielle (à l'état solide) du bismuth dans l'étain.

TROISIÈME PARTIE
SYNTHÈSES ORGANIQUES

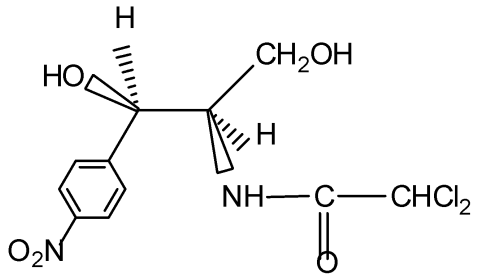
SYNTHESES DU CHLORAMPHENICOL

Le chloramphénicol est le premier antibiotique possédant un large spectre à avoir été synthétisé. Sa formule est représentée ci-contre :



(P)

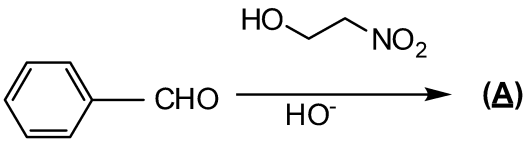
C1. *Le stéréoisomère actif est représenté ci-dessous en représentation de Cram :*



Déterminer les descripteurs stéréochimiques des carbones asymétriques.

Première synthèse

***(A)** peut être obtenu à partir du benzaldéhyde et du 2-nitroéthanol en milieu basique :*

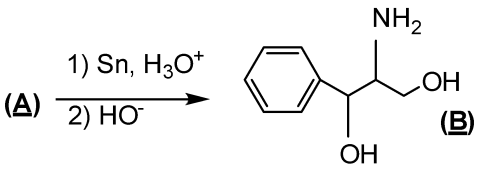


C2. Justifier la mobilité de l'hydrogène en α du NO_2 du 2-nitroéthanol.

C3. Ecrire le mécanisme de formation de **(A)**, obtenu par une réaction d'addition nucléophile.

C4. Comment obtenir le 2-nitroéthanol à partir du nitrométhane ?

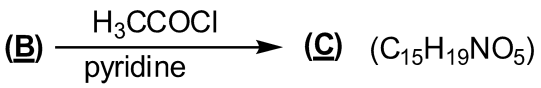
*Considérons l'étape de formation de **(B)** :*



C5. Préciser le rôle joué par l'étain. Ecrire l'équation-bilan de la deuxième réaction.

C6. Comment **(B)** peut-il être séparé en deux mélanges racémiques ? Proposer une méthode pour effectuer cette séparation sachant que tous les composés de **(B)** sont solides à 20°C.

Les réactions sont poursuivies avec le mélange $\{(R,R)\,et\,(S,S)\}$ *:*



C7. Donner la formule de **(C)** ; quelles fonctions comporte cette molécule ? Détailler le mécanisme d'obtention de ces fonctions et indiquer un autre réactif utilisable à la place du chlorure d'éthanoyle.

Un mélange sulfonitrique est ajouté à ***(C)*** *; un produit* ***(D)*** *est alors obtenu.*

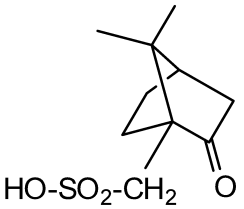
C8. Représenter les formes de Lewis principales des acides sulfurique et nitrique. Détailler le mécanisme de la formation de l'électrophile.
Quel sera le composé **(D)** majoritaire en considérant que le premier substituant du benzène oriente une seconde substitution comme le ferait un groupe alkyle ?

Le composé ***(D)*** *subit une hydrolyse acide ; un retour en milieu neutre conduit ensuite à* ***(E)*** *($C_9H_{12}O_4N_2$).*

C9. Représenter le composé **(E)**. Quelles sont les configurations des carbones asymétriques de chaque isomère obtenu ?

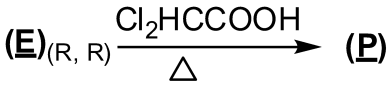
C10. Définir l'expression : « dédoublement d'un racémique ».

C11. Ce dédoublement fait intervenir l'acide sulfonique représenté ci-dessous :



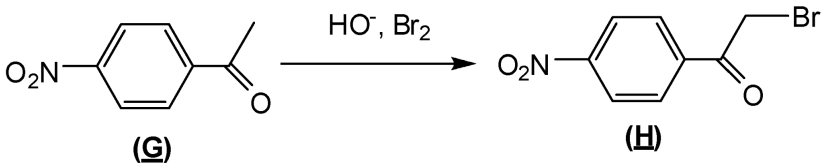
- Indiquer les configurations de ses carbones asymétriques.
- Par réaction avec **(E)**, un sel est obtenu : le représenter.
- Sous combien de stéréoisomères est-il obtenu ? Quelle relation existe-t-il entre ces stéréoisomères ?

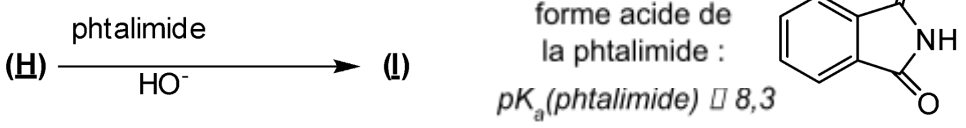
La synthèse du chloramphénicol se termine par la réaction :



Synthèse stéréospécifique

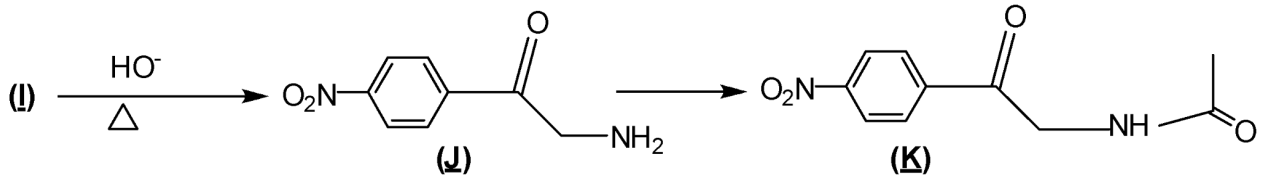
Une synthèse stéréospécifique du chloramphénicol est développée à partir de ***(G)*** *:*



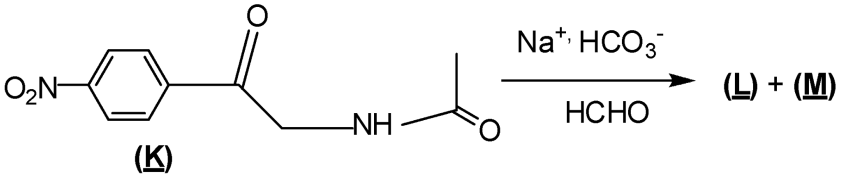


C12. Sous quelle forme la phtalimide est-elle à $pH > 10$? En déduire la formule de **(I)** qui ne comporte plus de brome et décrire son mécanisme d'obtention.

(I), chauffé en milieu basique conduit à (J), puis une acylation conduit à (K) :



Un intermédiaire nucléophile est formé par réaction acide-base de (K) avec de l'hydrogénocarbonate de sodium. Il réagit sur le méthanal :



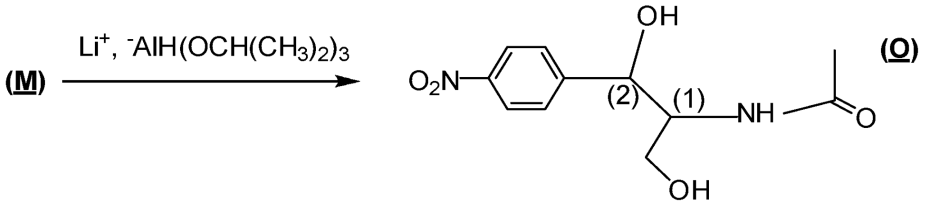
Cette réaction conduit à deux isomères (L) et (M) ; ces derniers présentent en RMN les signaux figurant dans les tableaux suivants (pour simplifier, certains signaux ne sont pas donnés) :

Tableau 1 : (M)	*Déplacement chimique*	*Intensité relative*	*Multiplicité*
	8,4	*4*	*multiplet (deux doublets)*
	4,8	*1*	*triplet*
	1,9	*3*	*singulet*

Tableau 2 : (L)	*Déplacement chimique*	*Intensité relative*	*Multiplicité*
	8,3	*4*	*multiplet (deux doublets)*
	4,5	*2*	*singulet*
	2,4	*2*	*triplet*

C13. Représenter **(L)** et **(M)**. Attribuer pour chaque molécule les signaux RMN.

L'hydrure, tri-isopropoxyaluminohydrure de lithium, très encombré permet d'avoir une réduction stéréosélective par attaque du côté le moins encombré de la cétone en α du noyau aromatique :



Le produit (O) est un mélange d'énantiomères (R,R) et (S,S) ; par chauffage, il permet de former le composé (E) de la première synthèse et d'obtenir ensuite le chloramphénicol.

LIAISON ENTRE NOYAUX AROMATIQUES

Etablir une liaison entre deux noyaux aromatiques est un problème classique de synthèse organique. Une méthode simple, polyvalente et régiosélective met en jeu des composés organostanniques et du trifluorométhanesulfonate de benzène.

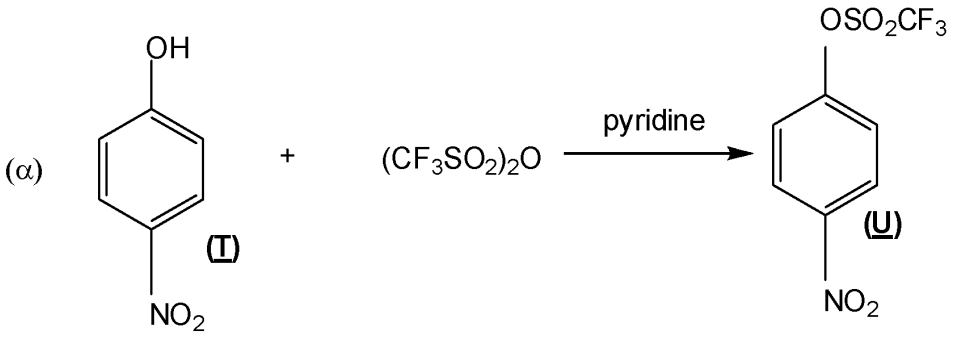
D1. Le composé **(V)** a été synthétisé par une synthèse magnésienne (voir enchaînements réactionnels, page suivante). Indiquer l'équation-bilan de la réaction de formation de **(V)** et citer trois précautions à prendre pour obtenir un bon rendement lors de sa synthèse.

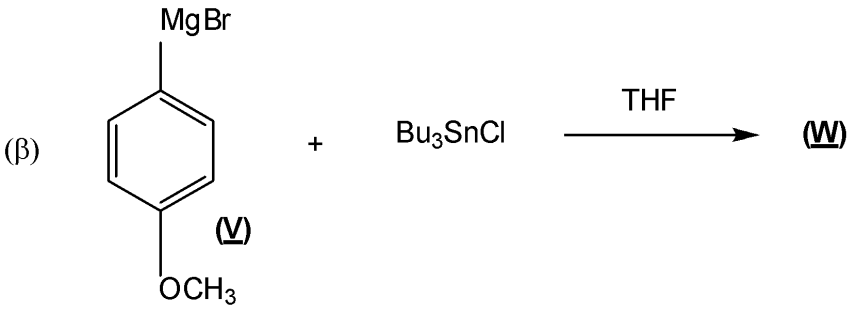
Le dosage de la quantité d'organomagnésien obtenue dans le volume final de 500 mL de solution est effectué ainsi : prélever rapidement, en fin de réaction, 5,0 mL de la solution et y ajouter 20,0 mL d'une solution de diiode 1,00.10^{-1}.mol.L^{-1} dans le méthylbenzène ; doser le diiode

excédentaire par du thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ à 1,00.10^{-1} mol.L^{-1}. Expérimentalement, le volume nécessaire de $S_2O_3^{2-}$ est de 16,0 mL.

L'organomagnésien réagit avec le diiode selon : RMgX + I_2 = RI + IMgX.

D2. Pourquoi faut-il prélever la solution rapidement ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage du diiode excédentaire. En déduire la quantité d'organomagnésien initialement présente.





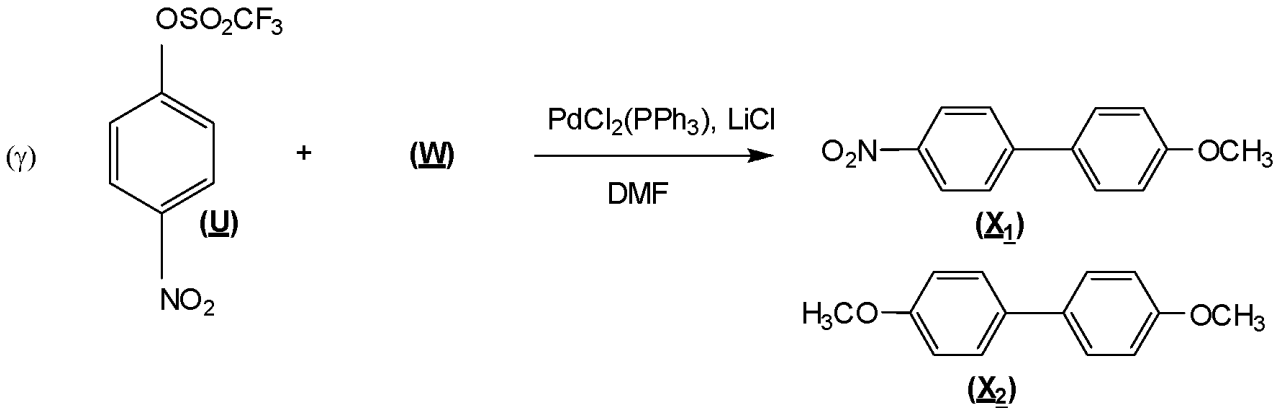
*L'organomagnésien restant dans le ballon réagit in situ avec 30,5 mL de chlorure de tributylétain (d = 1,19 ; M = 325,2 g.mol^{-1}). Après avoir chauffé le mélange à reflux puis refroidi le milieu, la solution est introduite dans une ampoule à décanter ; 220 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium et 220 mL d'éthoxyéthane y sont ajoutés ; la fraction organique est lavée deux fois avec 100 mL d'eau (d = 1) puis séchée ; une distillation fractionnée permet enfin de récupérer 39 g de **(W)**, composé huileux incolore.*

D3. Préciser la polarité des liaisons carbone-magnésium d'une part et étain-chlore d'autre part. En déduire la formule semi-développée du composé **(W)**, de masse molaire 396,7 g.mol^{-1}.

D4. Calculer la quantité (en mol) de chlorure de tributylétain utilisé. Quel est le réactif limitant ? En déduire le rendement de l'étape (β).

D5. Décrire l'opération de séchage d'un liquide organique ; citer un desséchant.

*L'étape (γ), décrite ci-dessous, conduit majoritairement à un mélange de produits qui peuvent être séparés par chromatographie ; **(X_1)** est majoritaire.*



D6. Présenter le principe d'une séparation par chromatographie sur couche mince ; préciser la signification des termes : éluant, phase stationnaire.

L'éluant est d'abord l'hexane, puis un mélange hexane-éthanoate d'éthyle.

D7. Comment les solubilités dans l'éluant de **(X_1)** et de **(X_2)** évoluent-elles lorsque la proportion d'éthanoate d'éthyle augmente ?

DONNÉES NUMERIQUES

Données numériques générales

Masses molaires atomiques (en $g.mol^{-1}$) : H : 1,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0 ; Cl : 35,5 ; Sn : 118,7 ; Bi : 209,0

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23}\ mol^{-1}$

Masse volumique de l'eau : $\rho_{H_2O} = 1000\ kg.m^{-3}$

Données électrochimiques

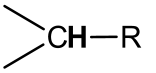
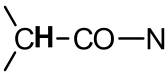
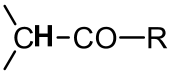
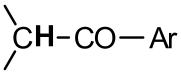
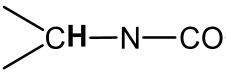
Constante de Faraday : $F = 96\ 500\ C.mol^{-1}$ $\quad \frac{RT\ln 10}{F} = 0,06\ V$ (à 25°C)

Potentiels standard d'oxydoréduction (à 25°C et pH = 0)

Couple	Potentiel E°(V)	Couple	Potentiel E°(V)
$Fe^{2+}_{(aq)} / Fe_{(s)}$	−0,44	$HSnO^{-}_{2(aq)} / Sn_{(s)}$	0,33
$Sn^{2+}_{(aq)} / Sn_{(s)}$	−0,14	$I_{2(aq)} / I^{-}_{(aq)}$	0,62
$S_4O^{2-}_{6(aq)} / S_2O^{2-}_{3(aq)}$	0,09	$Cr_2O^{2-}_{7(aq)} / Cr^{3+}_{(aq)}$	1,33
$SnO_{2(s)} / Sn^{2+}_{(aq)}$	0,14		

Déplacements chimiques moyens de quelques espèces de protons

(δ est exprimé en ppm par rapport au TMS pris comme référence)

Protons C**H**$_3$	δ	Protons C**H**$_2$	δ	Protons C**H**	δ	
C**H**$_3$-R	0,9	R-C**H**$_2$-R	1,4		1,5	Protons Ar-**H** δ = 6,0-8,5
C**H**$_3$-CO-N	2,0	R-C**H**$_2$-CO-N	2,2		2,4	
C**H**$_3$-CO-R	2,2	R-C**H**$_2$-CO-R	2,4		2,7	
C**H**$_3$-CO-Ar	2,6	R-C**H**$_2$-CO-Ar	2,9		3,3	
C**H**$_3$-N-CO-R	2,9	R-C**H**$_2$-N-CO-R	3,2		4,0	

R : radical aliphatique saturé Ar : radical aromatique

FIN DE L'EPREUVE