

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.  
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,  
DES TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,  
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,  
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.  
ECOLE POLYTECHNIQUE ( Filière TSI ).

CONCOURS D'ADMISSION 2002

**EPREUVE DE CHIMIE**

**Filière : PSI**

**(Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes)**

**(L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit)**

**Sujet mis à la disposition des concours : Cycle International, ENSTIM, TPE-EIVP.**  
Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

**CHIMIE 2002-Filière PSI**

Cet énoncé comporte 5 pages de texte.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**DEBUT DE L'ENONCE**

**Les deux parties sont indépendantes**

**Un certain nombre de valeurs numériques utiles sont données en fin d'énoncé.**

**I CHIMIE GÉNÉRALE : LE FER**

**L'élément et le corps simple fer**

Le numéro atomique du fer est 26.

1- Donner la structure électronique de l'atome de fer dans son état fondamental, et celle des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

Le fer cristallise soit dans un réseau cubique centré à basse température (fer  $\alpha$ ), soit dans un réseau cubique faces centrées à haute température (fer  $\gamma$ ).

2- Représenter les mailles correspondant à ces deux réseaux.

3- Calculer la compacité des deux structures.

On pourra prendre :  $\pi = 3,14$  ;  $\sqrt{2} = 1,41$  et  $\sqrt{3} = 1,73$

**Solutions aqueuses des ions fer(II) et fer(III)**

Les ions ferreux et ferrique forment avec l'ion cyanure des complexes hexacoordinés (on négligera ici l'existence potentielle de complexes de nombre de coordination différent de 6).

4- Donner la formule de LEWIS de l'ion cyanure  $\text{CN}^-$ . Pourquoi cet ion peut-il être un ligand et par quel atome ?

5- La formule de LEWIS est-elle en accord avec les électronégativités du carbone et de l'azote ?

6- On prépare une solution contenant  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{CN}^-$ .

Quelle est la forme prédominante du fer dans cette solution ?

7- Calculer le potentiel standard du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .

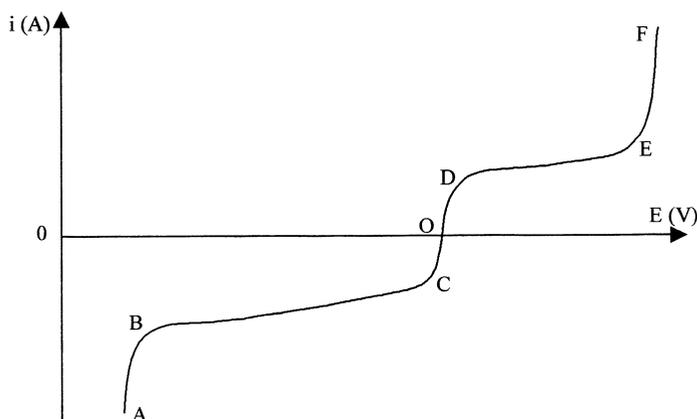
8- Calculer à  $\text{pH} = 5$  et  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ , la valeur du potentiel du couple  $\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$ .

Dessiner un montage expérimental permettant de vérifier cette valeur.

On réalise l'électrolyse entre deux électrodes de platine poli d'une solution aqueuse contenant  $\text{KCl}$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La mesure du pH indique une valeur proche de 5. Lorsque la différence de potentiel appliquée entre l'anode et la cathode est suffisamment importante, l'expérimentateur observe un dégagement gazeux à l'anode et à la cathode ainsi qu'une odeur piquante à l'anode.

La figure suivante donne la courbe intensité-potential permettant d'analyser ces phénomènes :



$i$  représente l'intensité entre les deux électrodes de platine.

$E$  représente le potentiel par rapport à l'ESH d'une des électrodes de platine, déterminé à l'aide d'une électrode de référence.

Les graduations sur les axes ne sont pas indiquées. Seule l'origine de l'axe des ordonnées est donnée.

9- Énumérer les couples rédox correspondant aux espèces présentes dans la solution. Les classer par potentiel croissant.

10- Indiquer la signification des six parties de cette courbe (AB, BC, CO, OD, DE et EF) en commençant par la partie AB.

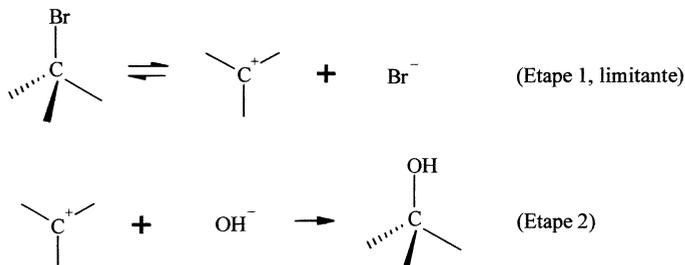
11- En déduire approximativement le potentiel correspondant aux trois parties à peu près verticales de la courbe (AB, CD et EF). Pourquoi ne peut-on pas prévoir exactement certaines de ces valeurs ?

12- En utilisant des électrodes de platine platiné, l'odeur piquante n'est plus observée. Expliquer.

## II CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION DE CHIMIE ORGANIQUE

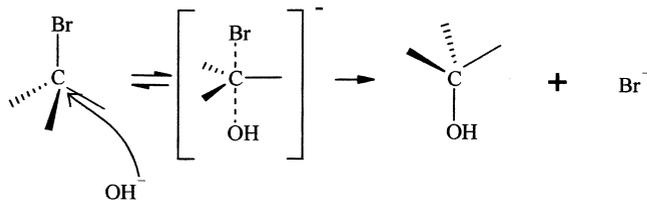
En solution dans l'éthanol, la potasse KOH est totalement dissociée. On étudie la cinétique à 20°C de la réaction entre la potasse et le 1-bromo-2-méthylpropane (qui sera noté RBr dans la suite de l'énoncé) qui conduit à l'obtention du 2-méthylpropan-1-ol. Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile. Une telle réaction peut, d'une manière générale, s'opérer selon deux mécanismes limites:

Substitution Nucléophile monomoléculaire  $S_N1$  :



La loi de vitesse correspondant à ce mécanisme est donnée par la relation :  $v = k[\text{RBr}]$

Substitution Nucléophile bimoléculaire  $S_N2$  :



La loi de vitesse correspondant à ce mécanisme est donnée par la relation :  $v = k[\text{RBr}][\text{OH}^-]$

Nous nous proposons dans ce problème d'identifier le mécanisme de la réaction entre la potasse et le 1-bromo-2-méthylpropane.

13- Définir l'ordre d'une réaction. Expliquer qualitativement les lois de vitesse observées pour les réactions de type  $S_N1$  et  $S_N2$ .

14- Définir le temps de demi-réaction.

Dans le cas d'une réaction  $A \rightarrow B$  admettant un ordre apparent, exprimer  $t_{1/2}$  en fonction de la constante apparente de vitesse  $k$  et de  $[A]_0$  pour des ordres 0, puis 1, puis 2.

Une expérience a pour conditions initiales  $[\text{RBr}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{OH}^-]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On détermine la concentration de RBr à l'instant  $t$  :

|   |    |     |     |     |     |
|---|----|-----|-----|-----|-----|
| $t$ (min)   | 0  | 10  | 20  | 30  | 40  |
| $1000 \cdot [\text{RBr}]$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) | 10 | 5,0 | 2,5 | 1,2 | 0,6 |

15- Comment peut-on déterminer cette concentration (une seule proposition)?

16- Pourquoi utiliser des concentrations aussi différentes ?

17- Déterminer à l'aide du tableau, trois valeurs de  $t_{1/2}$  à différentes origines.

Cette réaction admet-elle un ordre ? Si oui, quel est-il et combien vaut la constante apparente de vitesse ?

18- On recommence la même expérience avec une solution de concentrations initiales  $[\text{RBr}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{OH}^-]_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On obtient un nouveau tableau de concentrations :

| t (min)                           | 0  | 10  | 20  | 30  | 40  |
|-----------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|
| 1000.[RBr] (mol.L <sup>-1</sup> ) | 10 | 7,1 | 5,0 | 3,5 | 2,5 |

Déterminer des valeurs de  $t_{1/2}$  et en déduire éventuellement une constante apparente de vitesse.

En déduire l'ordre partiel par rapport à OH<sup>-</sup>.

19- Écrire l'équation bilan et le mécanisme de cette réaction. Calculer sa constante de vitesse.

Ce mécanisme était-il prévisible ? La stéréochimie des réactifs et produits permet-elle de le vérifier ?

20- Dans d'autres conditions, en présence de nitrate d'argent, il apparaît des traces de 2-méthylpropan-2-ol.

Expliquer.

### Valeurs numériques :

#### Numéros atomiques

C : 6 , N : 7.

$\ln(2) \approx 0,7$

$$\frac{298.R.\ln(10)}{F} = 0,06 \text{ V}$$

#### Données en solution aqueuse à 25°C :

##### Potentiels standard (volt) à pH = 0

$$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 0,77$$

$$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe} = -0,44$$

$$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} = 1,23$$

$$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^- = 1,36$$

##### Constantes globales de formation

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} : \log \beta_6 = 24$$

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} : \log \beta_6 = 31$$

**FIN DE L'ENONCE**

**FIN DE L'EPREUVE.**