

ECOLE DES PONTS PARISTECH,
SUPAERO (ISAE), ENSTA PARISTECH,
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,
MINES DE SAINT-ETIENNE, MINES DE NANCY,
TELECOM BRETAGNE, ENSAE PARISTECH (FILIERE MP)
ECOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2013

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : MP

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, TELECOM INT, TPE-EIVP.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 2013-Filière MP

Cet énoncé comporte 6 pages de texte.

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

DEBUT DE L'ENONCE

LE PLOMB

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

Le plomb a été largement utilisé depuis 500 av-JC sous sa forme métallique, pur ou dans les alliages (bronze, par exemple) mais aussi sous forme oxydée dans les peintures, pesticides, additifs dans les essences, accumulateurs... Toutefois c'est l'un des métaux les plus nocifs pour la santé, d'où la recherche constante de produits de substitution. Depuis son interdiction dans les peintures puis les essences, son utilisation dans les accumulateurs au plomb reste la seule application grande consommatrice de plomb (3/4 de la consommation totale). Ce sujet s'intéresse à différents aspects de la chimie du plomb, en sous-parties relativement indépendantes, toutefois certaines données ou résultats peuvent être exploités d'une partie à l'autre.

A) Etude structurale

- 1- Justifier l'ordre de grandeur de la masse molaire du plomb par rapport à $Z(\text{Pb})$.
- 2- Définir les énergies de première et de deuxième ionisation du plomb. Sachant que leurs valeurs respectives sont 715 kJ.mol^{-1} et 1450 kJ.mol^{-1} , si on soumet des atomes de plomb à un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde $\lambda=120\text{nm}$, peut-on observer la première ionisation ? La deuxième ?
- 3- L'oxyde de plomb PbO a une structure cristalline de type CsCl : les anions forment une structure cubique simple, les cations occupent le centre de la maille cubique. En nommant r_+ le rayon des cations et r_- celui des anions, donner en la justifiant la relation permettant de calculer la masse volumique de PbO , qu'on notera ρ .

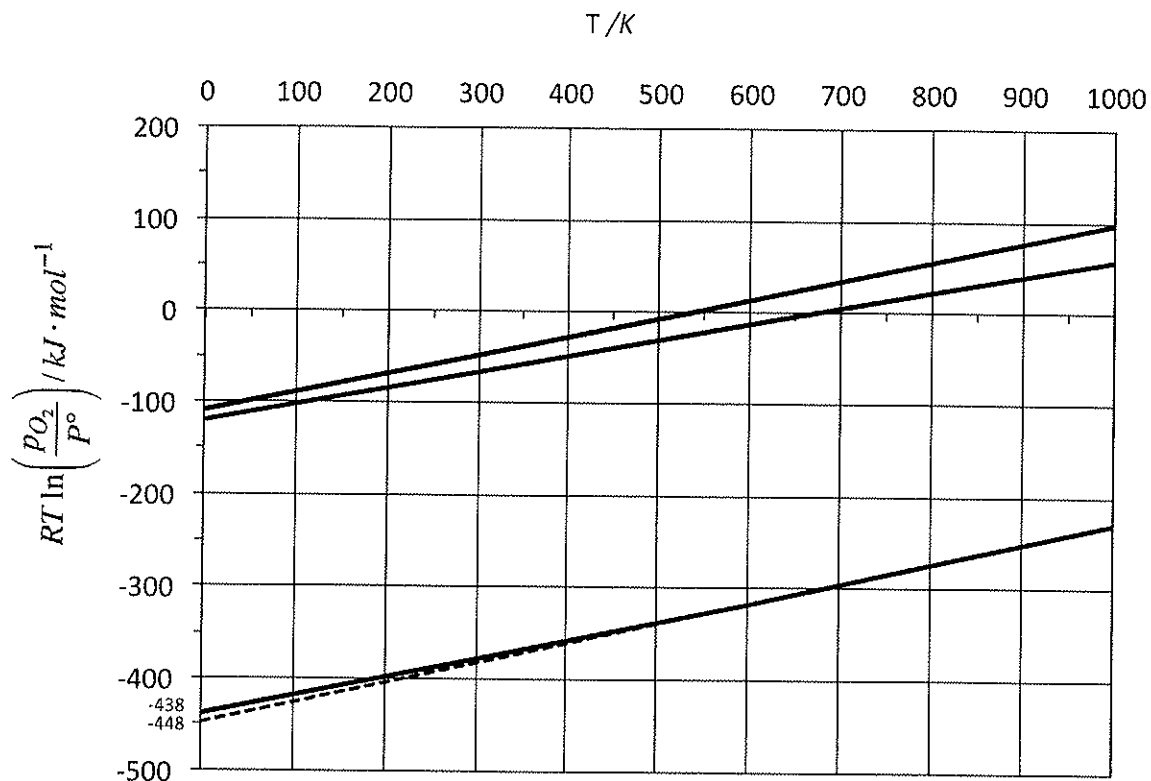
B) Oxydes de plomb: diagramme d'Ellingham.

Le diagramme d'Ellingham ci-après a été construit en prenant le coefficient stoechiométrique du dioxygène égal à 1 pour les réactions considérées.

- 4- Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham, justifier le fait que le diagramme d'Ellingham est constitué d'un ensemble de segments de droites.

Les oxydes de plomb à considérer dans le diagramme d'Ellingham sont: PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 .

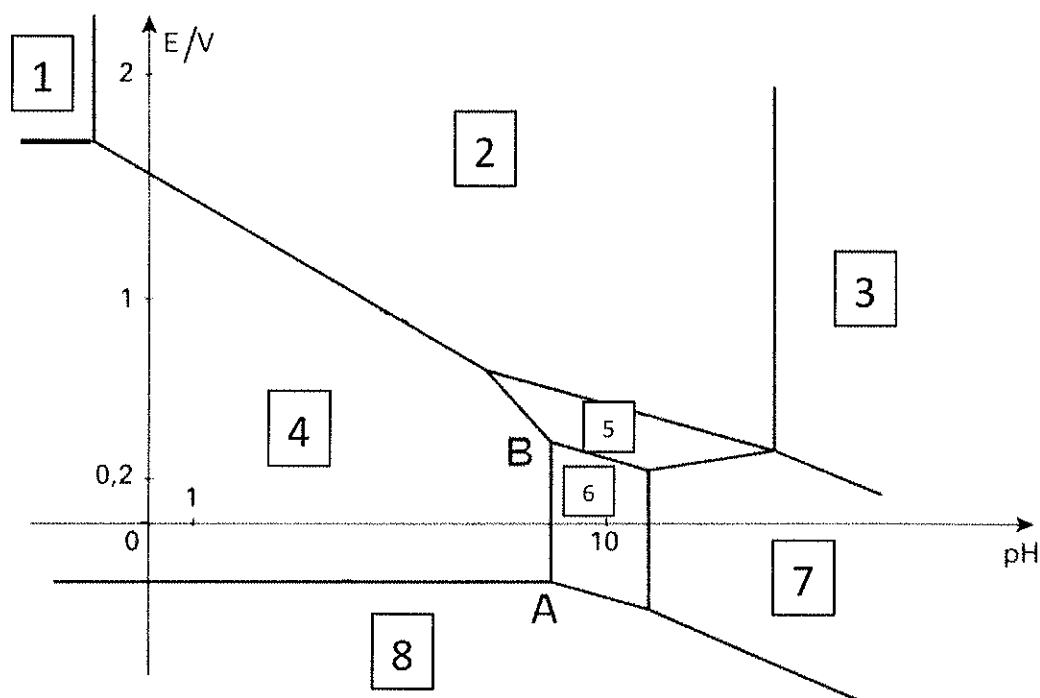
- 5- Donner la valeur du nombre d'oxydation du plomb dans ces oxydes.
- 6- Reproduire schématiquement le diagramme d'Ellingham suivant et placer en justifiant les différentes espèces du plomb.



- 7- En utilisant le diagramme, estimer, en expliquant la méthode, la valeur de l'enthalpie standard de fusion du plomb (température de fusion $T_f = 600 \text{ K}$).
- 8- Pourquoi les droites du diagramme d'Ellingham sont-elles à peu près parallèles ? Quelle grandeur peut-on en déduire (on ne demande pas d'application numérique) ?
- 9- On traite, à 1000 K, du plomb par de l'air à pression atmosphérique. Quel oxyde obtient-on ? Justifier.

C) Diagramme potentiel-pH

La figure suivante donne le diagramme potentiel-pH du plomb pour des concentrations en espèces dissoutes $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces présentes dans ce diagramme sont Pb , Pb^{2+} , Pb^{4+} , Pb_3O_4 , PbO_2 , PbO , PbO_3^{2-} et $HPbO_2^-$.



10- Affecter les espèces dans les domaines correspondants. On expliquera brièvement le raisonnement.

11- Déterminer par calcul la pente séparant les domaines 2 et 4.

12- Le segment vertical AB coupe l'axe des abscisses à $\text{pH} = 9$. Calculer la valeur du produit de solubilité correspondant.

D) Accumulateur au plomb.

L'accumulateur au plomb fait intervenir les couples $\text{PbO}_{2(s)}/\text{PbSO}_{4(s)}$ et $\text{PbSO}_{4(s)}/\text{Pb}_{(s)}$. En pratique il est constitué de plaques de plomb spongieux et de plaques de plomb dont les alvéoles sont tapissées de PbO_2 , immergées dans une solution concentrée d'acide sulfurique (pH proche de 0). On considérera que $\text{PbSO}_{4(s)}$ est insoluble et que l'activité des ions sulfate est égale à 1.

13- Faire un schéma du montage en situation de décharge. Indiquer les demi-équations aux électrodes, l'équation bilan, le sens du courant, la cathode et l'anode.

14- A l'aide du diagramme potentiel-pH de la partie précédente, estimer les potentiels standard des couples $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ et Pb^{2+}/Pb .

15- Estimer la valeur de la force électromotrice d'un accumulateur chargé, en expliquant la démarche et les hypothèses.

16- Pourquoi met-on PbO_2 sur du plomb métal ? Quel inconvénient cela peut-il présenter ? Quels phénomènes peuvent limiter la durée de vie de l'accumulateur ?

E) dosage du plomb contenu dans une peinture.

Si le plomb a été interdit en France dès 1949 dans les peintures utilisées par les professionnels du bâtiment, il en va tout autrement pour la vente aux particuliers et l'utilisation de peintures contenant du plomb (en l'occurrence de la céruse, un carbonate de plomb) n'a été réellement interdite dans les logements que par l'arrêté du 1er février 1993. Si on ajoute à cela la possibilité que les lois ne soient pas toujours strictement respectées, il reste d'actualité de contrôler la teneur en plomb des peintures.

On prélève sur une tôle des éclats de peinture antirouille que l'on introduit dans un bécher. En travaillant sous une hotte ventilée, on verse sur la peinture de l'acide nitrique concentré, pour faire passer le plomb en solution. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on obtient une solution S.

On prélève 5 mL de solution S que l'on introduit dans un tube à essais, puis on verse dans le tube 0,5 mL d'une solution de iodure de potassium à 1 mol.L^{-1} . Il apparaît un précipité jaune.

17- Donner l'équation-bilan de la réaction, et indiquer la concentration minimale en plomb (en mol.L^{-1}) dans S ainsi détectée (seuil de précipitation).

On prélève 10 mL de la solution S, que l'on introduit dans un bécher. On y ajoute environ 10 mL d'une solution de nitrate de chrome III (Cr^{3+} , 3 NO_3^-) à $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'une solution de bromate de potassium (K^+ , BrO_3^-) à $0,2\text{ mol.L}^{-1}$.

Après avoir ajusté, avec quelques gouttes de soude concentrée, le pH à 4,5 et porté la solution à ébullition pendant une minute, on obtient un précipité de chromate de plomb : PbCrO_4 . Le précipité est ensuite redissous par ajout de 170 mL d'acide chlorhydrique à la solution précédente, on obtient la solution S_1 .

18- Donner les équations-bilans des réactions faisant intervenir le chrome (on ne prendra pas en compte le caractère basique de CrO_4^{2-}).

Une prise d'essai de 100 mL de S_1 est dosée par une solution de sel de Mohr de concentration $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1\text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré, le diphénylsulfonate de baryum. Le changement de couleur de l'indicateur a lieu pour un volume versé égal à 12 mL.

19- Donner l'équation-bilan de la réaction de titrage et calculer sa constante d'équilibre. La réaction est-elle quantitative ?

20- Calculer la concentration en ion Pb^{2+} dans la solution S.

Données :

La notation grandeur/unité, introduite par Guggenheim, signifie que la grandeur prend la valeur indiquée dans l'unité indiquée. Ainsi, $p(x)/\text{bar} = 0,10$ indique que la pression partielle de x vaut 0,10 bar.

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

Constante de Planck : $h = 6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

célérité de la lumière: $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

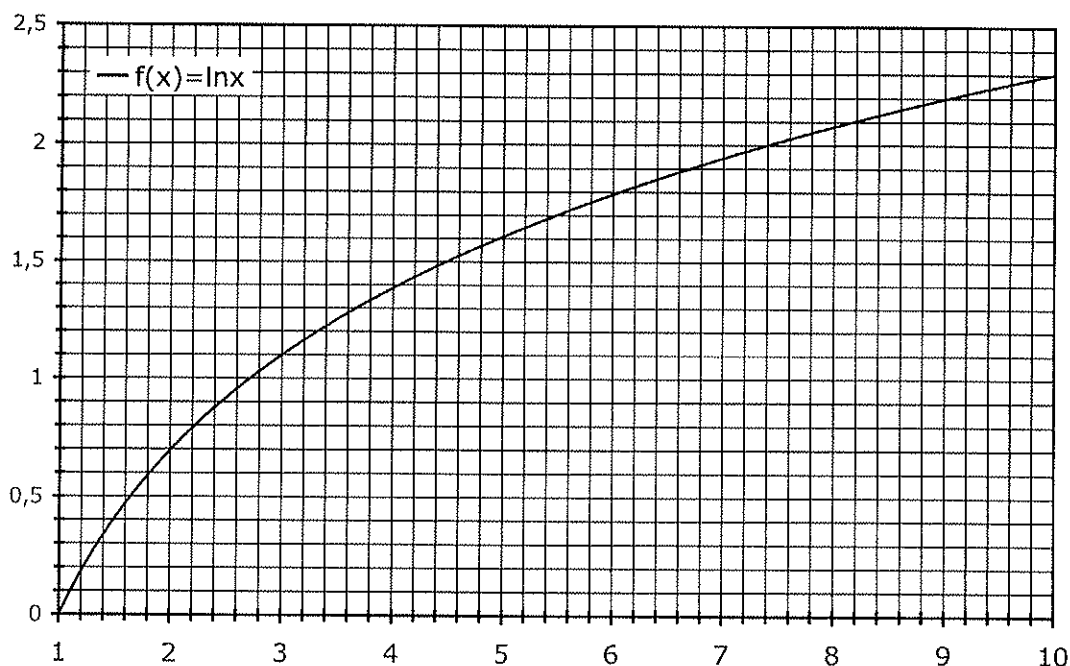
$Z(\text{Pb}) = 82$

$M(\text{Pb}) \approx 207 \text{ g.mol}^{-1}$

$K_s(\text{PbI}_2) = 1,3 \cdot 10^{-8}$

Potentiels standard à pH = 0 :
 $E^\circ (\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$
 $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$
 $E^\circ (\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-) = 1,42 \text{ V}$

Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$



FIN DE L'ENONCE

Entre la question **17** et la question **18**, remplacer le texte suivant :

Le précipité est ensuite redissous par ajout de 170 mL d'acide chlorhydrique à la solution précédente, on obtient la solution S_1 .

par :

Le précipité est ensuite extrait, lavé et dissous dans 200 mL d'acide chlorhydrique, on obtient la solution S_1 .

Donnée numérique manquante :

$$K_s(\text{PbSO}_4) \approx 1.10^{-8}$$