

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 2010

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, TELECOM INT, TPE-EIVP.

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

CHIMIE 2010-Filière PSI

Cet énoncé comporte 8 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.

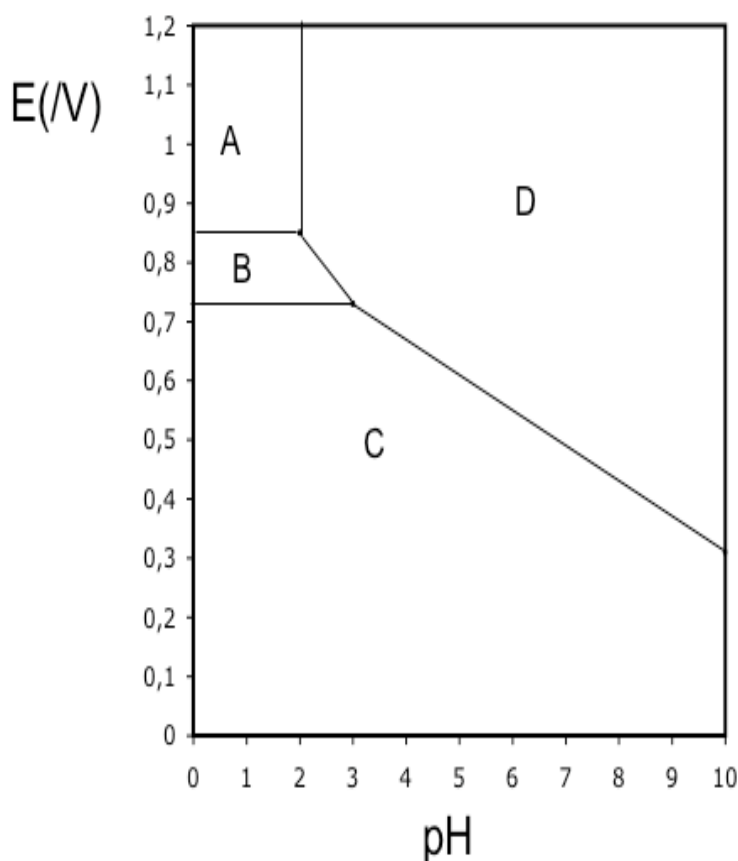
DEBUT DE L'ENONCE

LE MERCURE

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

- 1- Parmi les métaux, le mercure possède une propriété particulière. Laquelle ?
- 2- Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de mercure.
- 3- Quels sont les degrés d'oxydation stables du mercure ? Justifier.

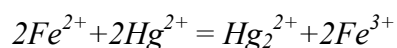
Nous allons à présent nous intéresser au diagramme potentiel-pH du mercure, représenté ci-dessous à 25°C avec une concentration totale en mercure en solution de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, les frontières entre espèces en solution correspondant à l'égalité de leurs concentrations respectives. Les espèces considérées sont $\text{Hg}_{(l)}$, $\text{HgO}_{(s)}$, $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$.



les coordonnées (pH ; E) du point commun aux domaines A,B et D sont (2,00 ; 0,85) et celles du point commun à B,C et D sont (3,00 ; 0,73).

- 4- A quoi correspond chaque domaine ? Justifier.
- 5- Déterminer à l'aide du diagramme les potentiels standard des couples $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ à 25°C.
- 6- A quelle réaction correspond la frontière entre A et D ? Calculer la constante d'équilibre correspondante.
- 7- Justifier la valeur de la pente de la droite séparant les domaines B et D.
- 8- Que se passe-t-il si on met en présence le mercure liquide avec un acide fort (en supposant l'anion inerte) ? Justifier. Citer un autre métal ayant le même comportement.

On s'intéresse à présent à la cinétique de la réaction de réduction de Hg^{2+} par Fe^{2+} :



On supposera que la loi de vitesse suit la forme $v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$

On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales $[\text{Fe}^{2+}]_0$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0$, on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en unités arbitraires u.a. non précisées) :

Expérience n°1 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{u.a.})$	0	1	2	3	∞
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,50	0,33	0,25	0

Expérience n°2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$

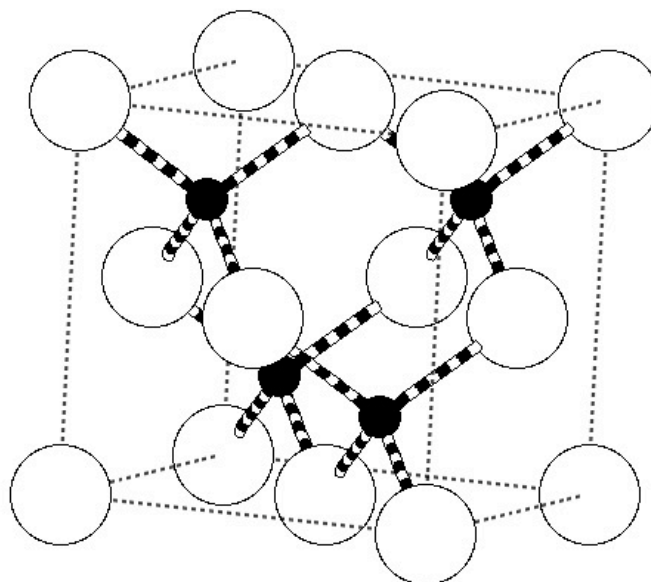
$t(\text{u.a.})$	0	1	2	4	∞
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,66	0,45	0,20	0

9- Expliquer l'intérêt du choix $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Hg}^{2+}]_0$ dans la première expérience, et l'intérêt du choix $[\text{Fe}^{2+}]_0 \gg [\text{Hg}^{2+}]_0$ dans la seconde.

10- Montrer que l'ordre global de la réaction est 2.

11- Montrer qu'on peut raisonnablement estimer que les ordres partiels vérifient $p=q=1$.

Le minerai le plus important pour l'obtention de mercure est le cinabre de formule HgS . Il existe également une variété de même formule, le métacinabre, qui a la même structure que la blende ZnS : les atomes de soufre (en blanc) sont en empilement de type cubique à faces centrées, ceux de mercure (en noir) occupent la moitié des sites tétraédriques.



12- Donner l'expression du paramètre de maille a du métacinabre en fonction de $M(\text{HgS})$, N_a (nombre d'Avogadro) et ρ (masse volumique).

13- Numériquement, on trouve $a = 650 \text{ pm}$. Calculer le rayon ionique de Hg^{2+} . Donnée : $r(\text{S}^{2-}) = 170 \text{ pm}$

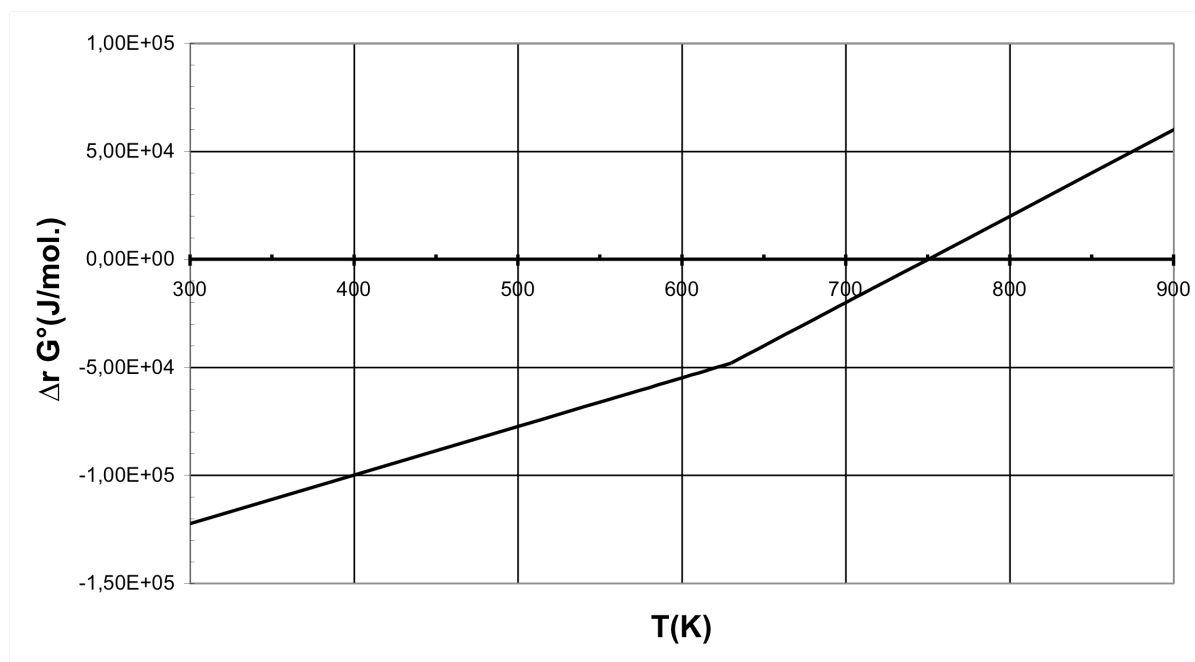
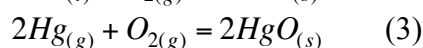
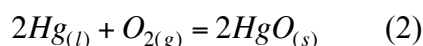
14- A une température supérieure à 580°C et à la pression atmosphérique, le cinabre se sublime de manière spontanée. La réaction globale de grillage à 700°C s'écrit :



15- Déterminer la variance du système, la commenter.

16- On considère que le système est composé initialement d'une mole de HgS et d'une certaine quantité d'air amenant une mole de O_2 . Déterminer l'avancement maximal de la réaction à $T=700^\circ\text{C}$. On prendra $p^0 = 1 \text{ bar}$. Conclure.

Nous allons à présent nous intéresser à la stabilité de l'oxyde $\text{HgO}_{(s)}$ qui peut se former lors du grillage. La figure suivante représente les diagrammes d'Ellingham, donnant la variation d'enthalpie standard de réaction d'oxydation du mercure par le dioxygène, ramenée à une mole de dioxygène gazeux.



17- Affecter à chaque portion linéaire la réaction correspondante. Justifier.

18- Exprimer l'affinité chimique de la réaction (2) en fonction de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^\circ(T)$ de la réaction, de la pression P_{O_2} en dioxygène et de la température T .

19- Peut-on obtenir du mercure liquide par simple chauffage de HgO solide sous la pression en O₂ dans l'air atmosphérique $P_{O_2} = 0,2$ bar ? Justifier à l'aide d'un calcul approché.

20- Etablir à partir des données l'expression littérale de $\Delta_r G_3^0(T)$, enthalpie libre standard de la réaction (3). Vérifier la cohérence avec le graphe.

21- En s'appuyant sur le diagramme, déterminer la condition sur la température pour favoriser l'obtention de mercure (gaz) à partir de l'oxyde.

22- Dans une enceinte initialement vide de volume $V=10$ L, on introduit 2 moles de HgO et on chauffe à $T=480^\circ\text{C}$. Déterminer le taux de dissociation de HgO une fois l'équilibre atteint.

Un amalgame dentaire, ou « plombage », est un solide obtenu en mélangeant du mercure avec un ou plusieurs alliages en poudre. Ces alliages contiennent en général de l'argent, de l'étain, du cuivre et du zinc.

Lorsqu'on fabrique un amalgame dentaire, on obtient à l'équilibre thermodynamique un solide hétérogène composé d'un assemblage de microcristaux correspondant à des solides de compositions différentes (Ag_2Hg_3 (s), Ag_3Sn (s), Sn_8Hg (s)...)

Nous étudierons dans cette partie la corrosion du plus réducteur de ces solides : Sn_8Hg (s) et nous supposerons qu'aucun autre composé présent dans l'amalgame dentaire ne subit de corrosion.

C'est pourquoi, nous assimilerons dans toute cette partie un amalgame dentaire à du Sn_8Hg (s) pur

23- Ecrire la demi-équation redox correspondant au couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}$ (s) .

En fait, le mercure liquide $\text{Hg}(l)$ se combine à Sn_8Hg (s) pour donner le solide Sn_7Hg (s).

24- Ecrire l'équation de cette réaction. Comment doit-on alors écrire la demi-équation redox correspondant au couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}$ (s), sachant qu'elle ne fait pas apparaître $\text{Hg}(l)$?

25- Ecrire l'équation de réduction de l'eau par Sn_8Hg (s) et calculer sa constante d'équilibre $K(T)$ à la température du corps humain. On supposera que tous les solides intervenant dans cette équation sont purs. Conclusion?

26- Quand un morceau d'aluminium touche un amalgame dentaire, on forme une pile en court-circuit qu'on modélise par le montage décrit en Annexe 1. En utilisant les courbes intensité-potentiel données en Annexe 3, décrire ce qui se passe. A-t-on corrosion de l'amalgame dentaire? L'amalgame est-il une anode ou une cathode?

27- Quand un amalgame dentaire touche une dent en or, on forme une pile en court-circuit qu'on modélise par le montage décrit en Annexe 2. En utilisant les courbes intensité-potentiel données en Annexe 3, décrire ce qui se passe. A-t-on corrosion de l'amalgame dentaire? L'amalgame est-il une anode ou une cathode?

28- Dans les conditions de la question précédente, on observe que la passivation de la surface de l'amalgame dentaire diminue puis empêche les réactions considérées. Expliquer.

Données :

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 : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

$Z(\text{Hg})=80$

à 298 K :

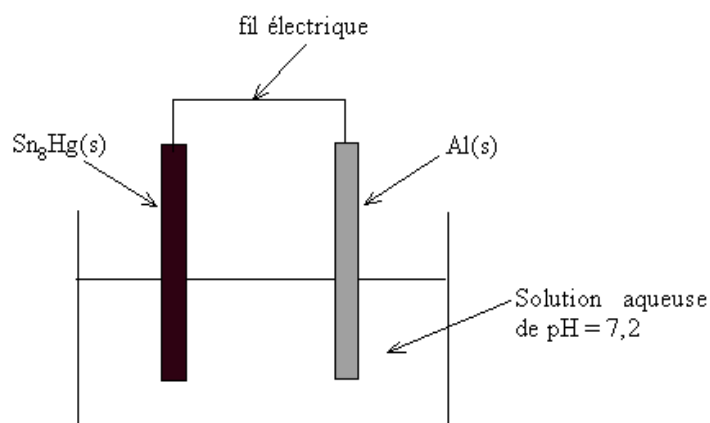
	$\Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$\text{Hg}_{(l)}$		76
$\text{Hg}_{(g)}$	59	170
$\text{HgO}_{(s)}$	-91	70
$\text{O}_{2(g)}$		205

Potentiels standard à 310,15 K, pH=7,2 (conditions biologiques) :

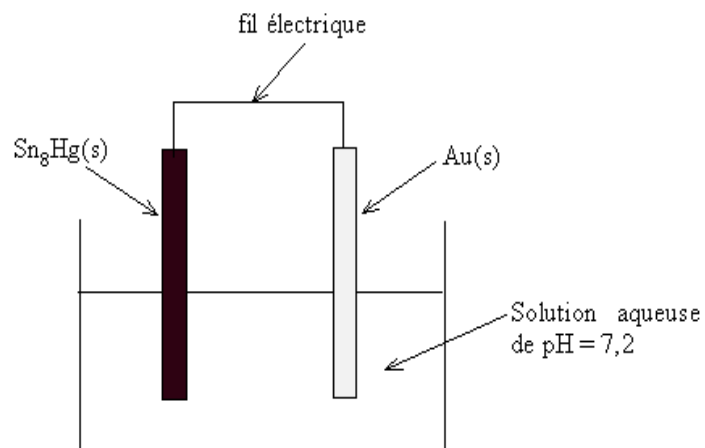
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}(s) \quad E_1^0 = -0,13 \text{ V}$

$\text{H}_2\text{O} (l) / \text{H}_2 (g) \quad E_2^0 = -0,83 \text{ V}$

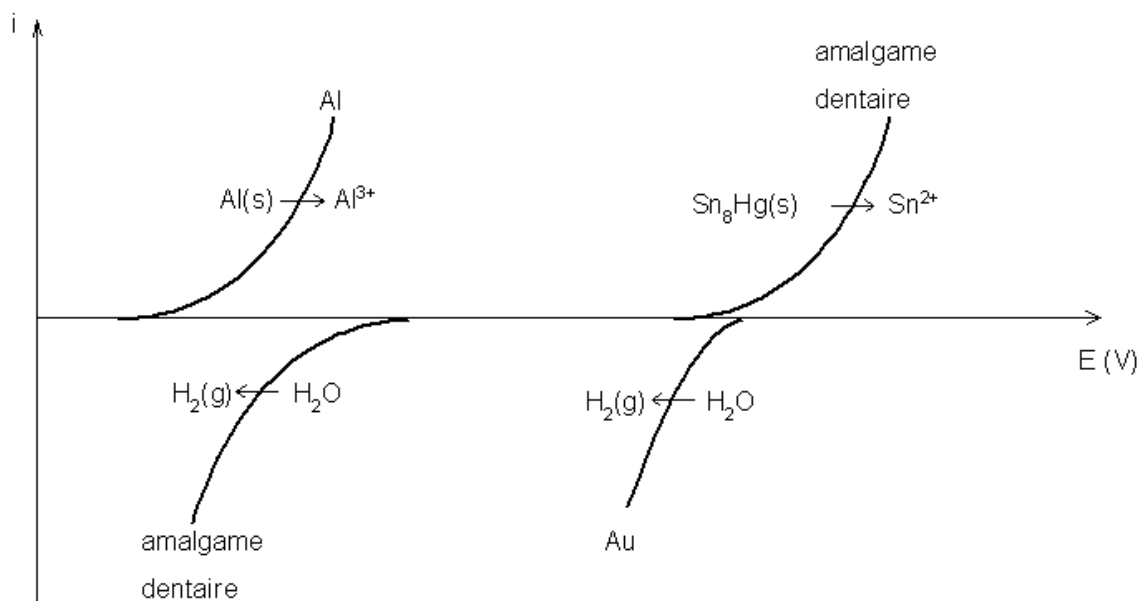
Annexe 1 - pile obtenue par contact entre un amalgame dentaire et un morceau d'aluminium :

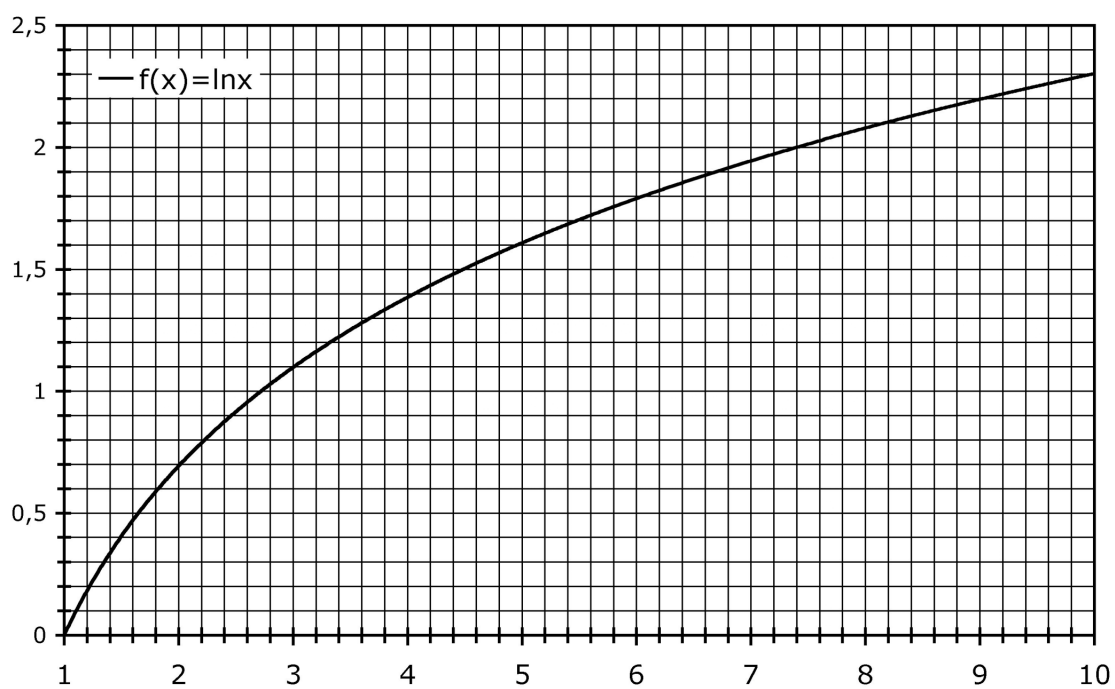


Annexe 2 - pile obtenue par contact entre un amalgame dentaire et une dent en or :



Annexe 3 - Courbes intensité-potentiel tracées à pH=7,2 :





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

FIN DE L'ENONCE