Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2010, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : oxydation d'un laiton
- Partie B : composition d'un laiton
- Partie C : séparation du cuivre et du zinc
- Partie D : structures cristallines
- Partie E : réduction de l'oxyde de zinc

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/mp/2010/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE MP

CHIMIE

Durée : 2 heures

*Les calculatrices sont **autorisées***

* * *

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.
Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

* * *

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DU ZINC

Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc dont les propriétés physiques dépendent fortement de sa composition. Les laitons simples ne contiennent que du cuivre et du zinc. L'ajout de zinc abaisse la température du point de fusion de l'alliage ainsi que sa conductivité électrique mais en augmente la dureté et la résistance mécanique. Le laiton étant très facile à usiner, il est utilisé pour la fabrication d'instruments de précision, d'instruments de musique, de robinetterie, de serrurerie, ...
Dans ce sujet, nous aborderons l'oxydation d'un laiton simple par l'acide nitrique concentré ce qui permettra de déterminer la composition de l'alliage étudié. Nous étudierons la séparation, par précipitation sous forme de sulfure, des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} obtenus lors de l'oxydation. Nous étudierons la structure cristalline de la blende qui est le minerai de zinc le plus répandu. La dernière partie du sujet est consacrée à la métallurgie du zinc qui repose sur la réduction, à l'abri de l'air, de l'oxyde de zinc par le monoxyde de carbone en présence de carbone en excès.

Les 5 parties du sujet sont indépendantes.

Données communes à l'ensemble de l'épreuve :

- Masse molaire de Zn : 65,390 $g \cdot mol^{-1}$
- Masse molaire de Cu : 63,546 $g \cdot mol^{-1}$
- Masse molaire de S : 32,066 $g \cdot mol^{-1}$
- Dans l'écriture de la formule du laiton Zn_xCu_y : $x+y = 1$
- L'activité de toutes les espèces solides est égale à 1.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,3145\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- $T(K) = \theta(°C) + 273,15$
- Une espèce A est notée A_s à l'état solide, A_g à l'état gazeux et A en solution aqueuse.

A. OXYDATION D'UN LAITON

Données spécifiques à la partie A :

- Les équations bilan des réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse seront écrites en faisant intervenir exclusivement H_2O et H_3O^+ (elles ne feront apparaître ni H^+ ni HO^-).
- $E°(Cu^{2+}/Cu_s) = 0,35$ V (E.S.H) $\quad E°(Zn^{2+}/Zn_s) = -0,76$ V (E.S.H)
  $E°(NO_3^-/NO_g) = 0,96$ V (E.S.H)
- Masse volumique à 25°C de la solution d'acide nitrique à 65 % massique : $\rho = 1,40$ g·mL^{-1}.
- La réaction d'oxydation du laiton par l'acide nitrique est considérée totale.
- L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort.
- Masse molaire de l'acide nitrique : 63,013 g·mol^{-1}.

Le laiton est un alliage métallique contenant du zinc et du cuivre. Il est oxydé par une solution d'acide nitrique pour donner une solution contenant des ions Cu^{2+} et Zn^{2+}. Le dosage du cuivre et du zinc présents dans la solution permettra de déterminer la composition du laiton.

A-1. Écrire les demi-équations électroniques pour les couples :

A-1-1. Cu^{2+}/Cu_s

A-1-2. Zn^{2+}/Zn_s

A-1-3. NO_3^-/NO_g

A-2.

A-2-1. Écrire la demi-équation électronique d'oxydation d'une mole de laiton Zn_xCu_y en Zn^{2+} et Cu^{2+}.

A-2-2. Déduire de la question précédente l'équation bilan traduisant l'oxydation du laiton par les ions nitrates NO_3^-.

A-3. Donner l'expression littérale, en fonction de x, de la masse molaire (M) du laiton Zn_xCu_y.

A-4. On verse, à 25°C, 5,00 mL de solution d'acide nitrique à 65 % massique dans un bécher contenant m = 1,5484 g de laiton. Après réaction on introduit lentement la solution dans une fiole jaugée de volume V = 0,500 litre contenant de l'eau puis, on ajuste au trait de jauge avec de l'eau. Lors de cette expérience, on observe le dégagement gazeux du monoxyde d'azote NO qui s'oxyde en NO_2 au contact de l'air. Pour les calculs, on considérera x = 0,5 dans la formule Zn_xCu_y.

A-4-1. Calculer la quantité de matière d'acide nitrique introduite dans le bécher.

A-4-2. Pour la solution contenue dans la fiole, donner l'expression littérale et la valeur numérique de la concentration molaire en :

A-4-2-1. Cu^{2+}

A-4-2-2. Zn^{2+}

A-4-2-3. NO_3^-

A-4-2-4. H_3O^+

B. DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN LAITON

Pour déterminer la composition du laiton, le cuivre présent dans la solution obtenue lors de l'oxydation d'une masse m = 1,5484 g de laiton (opération décrite à la question A-4) est dosé par

spectrophotométrie visible en mesurant l'absorbance A de la solution. Pour ce dosage, la droite d'étalonnage A = f([Cu^{2+}]) est donnée figure 1.

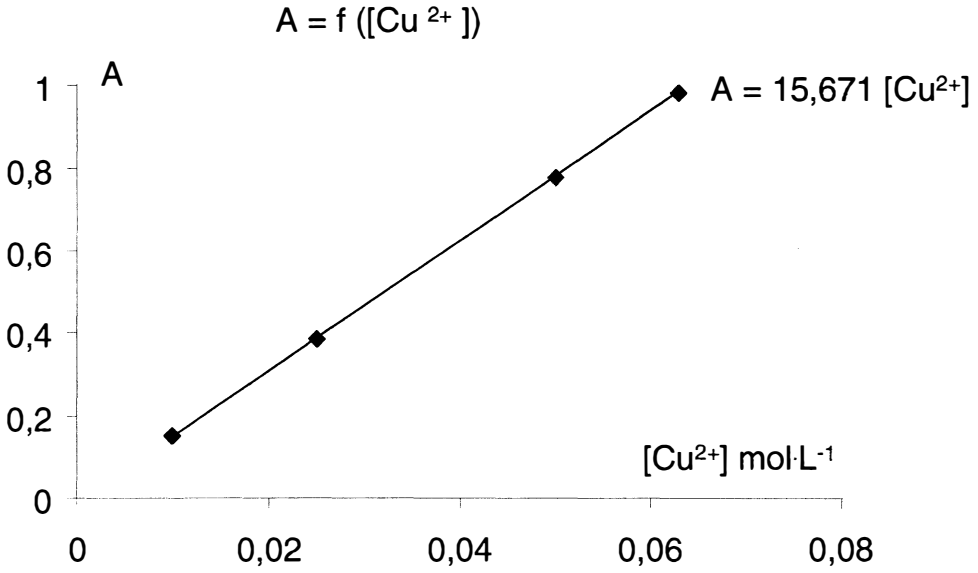


Figure 1 : Absorbance mesurée à λ_{max}= 811 nm à 25°C dans une solution d'acide nitrique.

B-1. L'absorbance de la solution obtenue lors de l'oxydation du laiton est A = 0,486. En déduire le pourcentage massique de cuivre dans le laiton.

B-2. Calculer la valeur numérique « x » de la formule du laiton Zn_xCu_y oxydé dans cette partie B.

C. SÉPARATION DU CUIVRE ET DU ZINC

Données spécifiques à la partie C

- L'activité d'une espèce en solution aqueuse sera assimilée au rapport entre sa concentration exprimée en mol·L^{-1} et la concentration de référence C_0 = 1 mol·L^{-1}.
- Anion sulfure : S^{2-}
- pKa (H_2S/HS^-) = 7,0 pKa (HS^-/S^{2-}) = 12,9
- pKs (ZnS_s) = 23,8 pKs (CuS_s) = 35,2
- Le nitrate de cuivre et le nitrate de zinc sont solubles dans l'eau.

L'objectif est de déterminer si une séparation du cuivre et du zinc est possible en précipitant sélectivement un des deux sulfures. La solution étudiée est une solution de nitrate de cuivre et de nitrate de zinc, tous les deux à la concentration molaire C = $1{,}00\times10^{-4}$ mol·L^{-1} dans l'acide nitrique à pH = 0,5. Cette solution est saturée en sulfure d'hydrogène de telle sorte que la concentration en sulfure d'hydrogène [H_2S] soit toujours égale à 0,100 mol·L^{-1}.

C-1. Identifier les espèces soufrées susceptibles d'être présentes en solution aqueuse et tracer leur diagramme de prédominance en fonction du pH.

C-2. Écrire l'équation bilan traduisant la réaction de précipitation du sulfure de zinc.

C-3. Quelle condition doit vérifier la concentration molaire [S^{2-}] pour ne pas observer la précipitation du sulfure de zinc ?

C-4. En déduire le domaine de pH pour lequel il n'y a pas précipitation du sulfure de zinc.

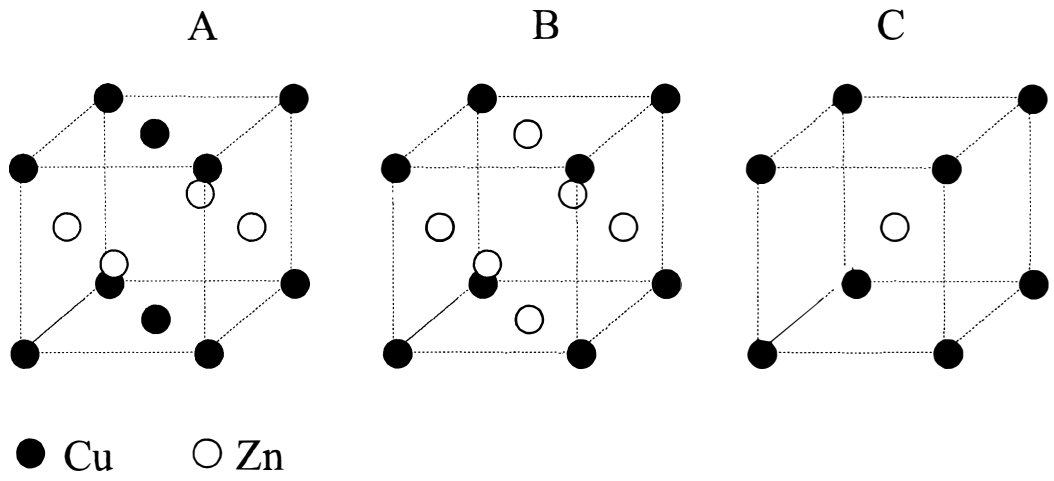
C-5. Pour la solution étudiée, la séparation est-elle possible ? Justifier votre réponse.

D. STRUCTURES CRISTALLINES

Données spécifiques à la partie D :

- Masse volumique de la blende $\rho = 4\ 100\ kg \cdot m^{-3}$
- Nombre d'Avogadro : $N = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$

D-1. Parmi les trois réseaux cubiques suivants (A, B, C) indiquer, en justifiant votre réponse, ceux qui sont en accord avec la formule CuZn.



D-2. La blende est une forme allotropique de sulfure de zinc (ZnS). Dans cette structure, les anions occupent les nœuds d'un réseau cubique (d'arrête a) à faces centrées et les cations occupent la moitié des sites tétraédriques. Cette structure peut aussi être décrite en considérant que les anions occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et que les cations occupent aussi les nœuds d'un autre réseau cubique à faces centrées décalé d'un quart de diagonale du premier cube.

D-2-1. Déterminer le nombre de cations et d'anions par maille en expliquant votre calcul.

D-2-2. Indiquer la coordinence des cations par rapport aux anions et celles des anions par rapport aux cations.

D-2-3. Donner l'expression littérale reliant le paramètre de maille « a » à la masse volumique de la blende. Calculer sa valeur numérique.

D-2-4. Sachant qu'il y a contact entre les cations et les anions, donner l'expression du paramètre de maille « a » en fonction des rayons ioniques et en déduire la valeur numérique de la somme des rayons du zinc et du soufre dans cette structure.

E. ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DE L'OXYDE DE ZINC

La métallurgie du zinc repose sur la réduction, à l'abri de l'air, de l'oxyde de zinc par le monoxyde de carbone en présence de carbone en excès.

Données spécifiques à la partie E :

- Tous les constituants gazeux seront assimilés à des gaz parfaits.
- Pression standard de référence : $P^\circ = 1$ bar.
- Enthalpie libre standard à 1 000 °C :

$2\ Zn_g + O_{2g} = 2\ ZnO_s$	[1]	$\Delta_{r,1}G^\circ(1\ 000°C) = -\ 410{,}58\ kJ{\cdot}mol^{-1}$
$2\ C_s + O_{2g} = 2\ CO_g$	[2]	$\Delta_{r,2}G^\circ(1\ 000°C) = -\ 449{,}11\ kJ{\cdot}mol^{-1}$
$2\ CO_g + O_{2g} = 2\ CO_{2g}$	[3]	$\Delta_{r,3}G^\circ(1\ 000°C) = -\ 344{,}58\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

E-1. L'équilibre chimique de Boudouard.
Il s'agit de la réaction : $C_s + CO_{2g} = 2\ CO_g$ [4]

E-1-1. Déterminer la valeur numérique de l'enthalpie libre standard à 1 000°C de cette réaction : $\Delta_{r,4}G^\circ(1\ 000°C)$.

E-1-2. En déduire la valeur numérique de la constante d'équilibre : $K_4^\circ(1\ 000°C)$.

E-2. La réduction de l'oxyde de zinc par le monoxyde de carbone à 1 000°C est :

$$CO_g + ZnO_s = CO_{2g} + Zn_g \quad [5]$$

E-2-1. Calculer l'enthalpie libre standard ($\Delta_{r,5}G^\circ(1\ 000°C)$) et la constante d'équilibre ($K_5^\circ(1\ 000°C)$) de cette réaction à 1 000°C.

E-2-2. Calculer les pressions partielles P_{CO}, P_{Zn} et P_{CO_2} à l'équilibre, à 1000°C, en considérant que dans l'état initial le système n'est constitué que par du monoxyde de carbone et par de l'oxyde de zinc en excès et que la pression totale est constante et égale à 1 bar.

E-3. En présence d'un excès de carbone, la réaction globale de réduction de l'oxyde de zinc est :

$$C_s + ZnO_s = CO_g + Zn_g \quad [6]$$

E-3-1. Déduire sa constante d'équilibre ($K_6^\circ(1\ 000°C)$) des questions E-1-2. et E-2-1.

E-3-2. Pour réaliser la réduction de l'oxyde de zinc, vaut-il mieux opérer à basse pression ou à pression élevée ? Justifier votre réponse.

Fin de l'énoncé.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Titrages et dosages
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Réactions acide-base
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/mp