Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2020, filière MP

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : cristallographie
- Partie 2.1 : le palladium dans le tableau périodique
- Partie 2.2 : réduction de l'oxyde d'argent par le palladium
- Partie 2.3 : extraction du palladium

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/mp/2020/chimie

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

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *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 indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties de l'épreuve sont relativement indépendantes entre elles.*

Le palladium :

Propulsé sur les sommets en toute discrétion

Découvert en 1803 par WOLLASTON, chimiste britannique, le palladium vient du nom de l'astéroïde Pallas découvert en 1803, nom faisant référence à la déesse de la sagesse Pallas Athéna. Avec le ruthénium, le rhodium, l'osmium, l'iridium et le platine, le palladium forme l'ensemble des « platinoïdes ». Il s'agit d'un métal précieux blanc argenté mou. Le minerai le plus important est le stibiopalladinite (Pd_5Sb_2). Le palladium est actuellement l'objet d'une grande attention mondiale du fait de son prix et de son intérêt majeur en terme d'utilité industrielle en chimie verte ou en bijouterie. En effet, son attractivité s'est retrouvée décuplée depuis 4 ans, car il est utilisé en tant que composant d'alliage dans les alliages dentaires, les bijoux d'or blanc, les bijoux de palladium, dans l'industrie électronique et pour le revêtement des catalyseurs des automobiles. La production mondiale de palladium oscille actuellement autour de 225 tonnes par an. Les producteurs sont essentiellement la Russie (49%) et l'Afrique du Sud (36%).

Données :

- Masse molaire du palladium : $M(Pd) = 106,4\,g.mol^{-1}$.
- Masse volumique du palladium : $\rho(Pd) = 12,0.10^3\,kg.m^{-3}$.
- Numéro atomique du carbone : $Z(C) = 6$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- Potentiels standard à $25\,°C$:

Couple	$Pd^{2+}_{(aq)} / Pd_{(s)}$	$CO_{2(g)} / HCOOH_{(aq)}$	$H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$	$O_{2(g)} / H_2O$
Potentiel standard	$E^0_1 = 0,99\ V$	$E^0_2 = -0,20\ V$	$E^0_3 = 0,00\ V$	$E^0_4 = 1,23\ V$

- Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6,02.10^{23}\,mol^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314\,J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Constante de NERNST à $25\,°C$: $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0,06V$.
- Les gaz seront considérés parfaits, la pression de référence est la pression standard $P^0 = 1bar$ et les solutions aqueuses diluées.

L'épreuve est composée de deux parties indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

La partie 1 est notée sur ***4 points***, la partie 2 sur ***16 points***.

Partie 1
Cristallographie

Le palladium (Pd) possède une structure cristalline cubique à faces centrées (CFC). On note a_{Pd} le paramètre de maille du palladium et on modélise le contact des atomes par des sphères dures de rayon R_{Pd}.

1. Donner une représentation en perspective de la maille conventionnelle du palladium. Quel est le nombre d'atomes de palladium en propre dans la maille dessinée ?

2. Quelle est la coordinence des atomes de palladium dans le métal ?

3. Exprimer la masse volumique $\rho(Pd)$ du palladium en fonction de a_{Pd} et des autres données. Calculer la valeur numérique de a_{Pd}.

4. Sachant que le contact des atomes se fait selon la diagonale d'une face du cube, quelle relation y a-t-il entre a_{Pd} et R_{Pd} ? Évaluer R_{Pd}.

Partie 2

1. Le palladium dans le tableau périodique

On trouve généralement le palladium au nombre d'oxydation $+II$ avec une configuration électronique particulièrement stable se terminant en $5s^0 4d^{10}$.

1.1. Quelles sont les coordonnées, numéro de la ligne et numéro de la colonne, du palladium dans la classification périodique des éléments chimiques ? On explicitera la méthode utilisée.

1.2. Déterminer, en justifiant la réponse, le numéro atomique du palladium ainsi que sa configuration électronique.

1.3. La configuration électronique du palladium est-elle compatible avec les règles de remplissage électronique ? Justifier la réponse. Indiquer d'où provient la stabilité particulière du palladium.

1.4. Les configurations électroniques des autres platinoïdes sont : $[Kr]5s^1 4d^7$ (ruthénium), $[Kr]5s^1 4d^8$ (rhodium), $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^6$ (osmium), $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^7$ (iridium) et $[Xe]6s^1 4f^{14} 5d^9$ (platine). Parmi ces éléments platinoïdes, indiquer lequel possède des propriétés chimiques similaires à celles du palladium. Justifier la réponse.

1.5. Donner la structure électronique du carbone dans son état fondamental.

En déduire quels sont les degrés d'oxydation minimum et maximum du carbone.

2. Réduction de l'oxyde d'argent par le palladium

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude de la réduction de l'oxyde d'argent par le palladium. Pour cela, on considère les deux réactions suivantes :

$$4Ag_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2Ag_2O_{(s)} \ ; \qquad \text{réaction (1)}$$

$$2Pd_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2PdO_{(s)} \ ; \qquad \text{réaction (2)}$$

Dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, les enthalpies libres standard (en $kJ.mol^{-1}$) des réactions (1) et (2) sont respectivement $\Delta_r G_1^0(T) = -62 + 0{,}13\ T$ et $\Delta_r G_2^0(T) = -225{,}38 + 0{,}201\ T$, où la température T est en K.

2.1. Écrire l'équation bilan de la réaction (3) de réduction par le palladium d'une mole d'oxyde d'argent.

2.2. Exprimer l'enthalpie libre $\Delta_r G_3^0(T)$ de cette réaction en fonction de $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$ puis en fonction de la température. Calculer sa valeur numérique à la température $T = 1000K$. Calculer de même la constante d'équilibre de la réaction (3). Commenter.

2.3. Calculer l'enthalpie de la réaction (3). Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ? En déduire l'influence d'une élévation de la température sur le rendement de cet équilibre.

2.4. Quelle est l'influence d'une élévation de température sur la vitesse de cette réaction ? Commenter.

2.5. Quel est l'effet de la pression sur la réaction (3) ?

3. Extraction du palladium

Les sources naturelles de palladium sont souvent des roches dans lesquelles on le trouve associé au cuivre, au nickel, au platine et à l'or. Après extraction du sol, le minerai subit plusieurs procédés physico-chimiques de séparation (flottation, lixiviation, …). Après l'élimination des différents métaux, on purifie le palladium en solution en le précipitant sous forme de $Pd(NH_3)_2Cl_2$ par ajout d'ammoniac. Le solide est isolé puis redissous par de l'ammoniac en excès en solution aqueuse. Le palladium métallique est ensuite obtenu par réduction grâce à de l'acide méthanoïque $HCOOH_{(aq)}$.

3.1. Quel est le nombre d'oxydation du palladium dans chacune des espèces $Pd^{2+}_{(aq)}$, $Pd_{(s)}$, $Pd(OH)_{2(s)}$ et $PdO_{2(s)}$?

3.2. Écrire les demi équations rédox des deux couples envisagés dans la réaction d'obtention du palladium solide $Pd_{(s)}$. En déduire l'équation bilan de cette réaction.

3.3. Établir l'expression du potentiel d'électrode de chacun de ces deux couples.

3.4. Calculer la constante d'équilibre $K°$ de la réaction conduisant au palladium solide $Pd_{(s)}$ à $25\ °C$. Conclure.

La figure ci-contre donne le diagramme potentiel-pH du palladium pour une concentration des espèces en solution aqueuse $C_{tr} = 1,0.10^{-5}\ mol.L^{-1}$ et une pression partielle pour les espèces gazeuses $P° = 1\ bar$ à $25°C$. Les espèces du palladium considérées sont : $Pd^{2+}_{(aq)}$, $Pd_{(s)}$, $Pd(OH)_{2(s)}$ et $PdO_{2(s)}$.

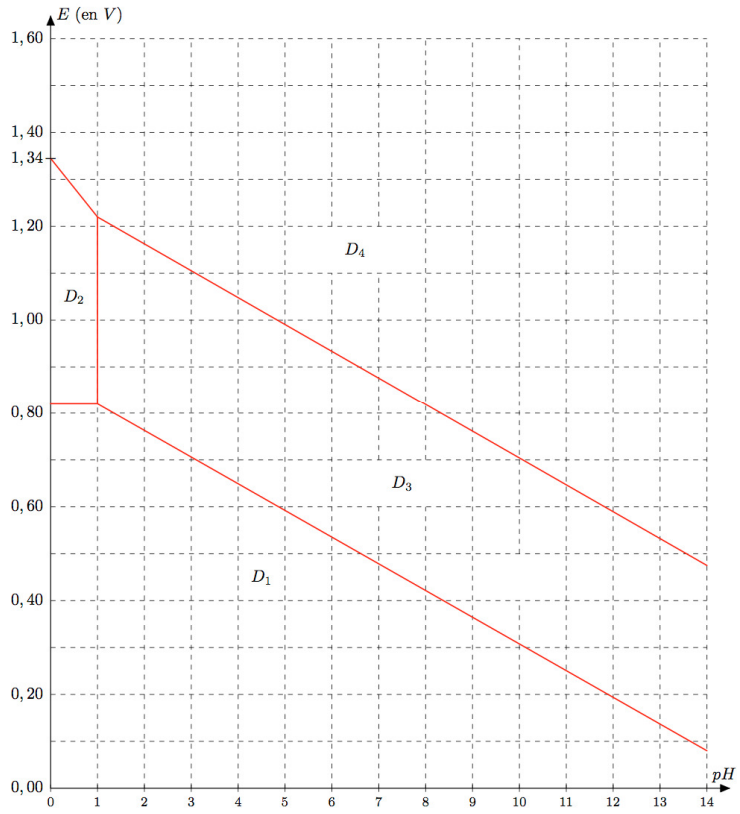


Diagramme potentiel-pH du palladium à $25°C$

3.5. Indiquer en justifiant la réponse les domaines de prédominance et d'existence des espèces considérées.

3.6. Le pH de début de précipitation de $Pd(OH)_{2(s)}$ est $pH = 0,99$. Calculer le produit de solubilité K_s de $Pd(OH)_{2(s)}$.

3.7. L'oxyde de palladium PdO est la forme déshydratée de l'hydroxyde de palladium $Pd(OH)_2$. Écrire l'équation bilan de la réaction de dissolution de l'oxyde de palladium PdO dans l'eau. Calculer sa constante d'équilibre $K'°$. Commenter.

3.8. Discuter la stabilité du palladium $Pd_{(s)}$ dans l'eau pure. Justifier l'utilisation du palladium en bijouterie.

3.9. Pourquoi le métal palladium se rencontre dans la nature à l'état de corps simple (on parle de métal natif) ?

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
- Diagrammes potentiel-pH
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- 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/cnc/mp