Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2003, filière PSI

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- 1ère partie : Quelques propriétés structurales
- 2ème partie : Réactions en phase sèche
- 3ème partie : Chlorure mercureux ou calomel
- 4ème partie : Diagramme potentiel-pH

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/psi/2003/chimie

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

ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Éducation Nationale
et de la Jeunesse

Ministère de l'Enseignement
Supérieur, de la Formation des Cadres
et de la Recherche Scientifique

Concours National Commun d'Admission aux Grandes Écoles d'Ingénieurs

Session 2003

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée 3 heures

Concours **PSI**

Cette épreuve comporte 6 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

L'énoncé de cette épreuve comporte 6 pages.
L'usage de la calculatrice est autorisé.

On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références *des questions abordées.*

Le mercure

Le problème propose l'étude de quelques aspects de la chimie du mercure. Aucune connaissance préalable de la chimie de cet élément n'est requise pour aborder les différentes parties du problème.

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 les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Données utiles

– Données générales

- Nombre d'AVOGADRO : $N_A = 6,023 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$;
- Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,314\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- Constante de FARADAY : $F = 9,65\ 10^4\ \text{C.mol}^{-1}$;
- $\dfrac{RT}{F}\ln 10 \approx 0,06\ \text{V}$ à $298\ \text{K}$, ln désignant le logarithme népérien ;

– Enthalpies standard de formation et entropies standard absolues à $298\ \text{K}$:

	$O_{2\,(g)}$	$Ag_{\,(s)}$	$Hg_{\,(\ell)}$	$SO_{2\,(g)}$	$AgCl_{\,(s)}$	$HgS_{\,(s)}$
$\Delta_r H_f^\circ\ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-	-	-	$-296,8$	$-127,1$	$-58,20$
$S^\circ\ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$205,1$	$42,55$	$76,02$	$248,2$	$96,25$	$82,40$

g : gaz, ℓ : liquide, s : solide.

– Masses molaires atomiques :

Élément	S	Cl	K	Hg
$M\,(\text{g.mol}^{-1})$	$32,1$	$35,5$	$39,1$	$200,6$

– Potentiels standard d'oxydoréduction de quelques couples rédox en solution aqueuse à $298\ \text{K}$:

Couple	$Cu^{2+}/Cu_{\,(s)}$	$Hg_2^{2+}/Hg_{\,(\ell)}$	Hg^{2+}/Hg_2^{2+}	O_2/H_2O
$E^\circ\ (\text{V})$	$0,34$	$0,80$	$0,92$	$1,23$

– Produit de solubilité de $HgO_{\,(s)}$: $K_s(HgO_{\,(s)}) = 10^{-26}$.

– Pression de vapeur saturante du mercure liquide à $800\ \text{K}$: $p_s(\text{Hg}) = 11,6\ \text{bar}$.

– Tous les gaz rencontrés dans le problème seront considérés comme parfaits.

1ère partie

Quelques propriétés structurales

1.1. Quelques propriétés de l'élément mercure

Le mercure Hg a pour numéro atomique $Z = 80$.

1.1.1. Dans quel été physique (gaz, liquide ou solide) se trouve le mercure dans les conditions normales de température et de pression ? Citer un autre élément qui se trouve dans le même état physique.

1.1.2. À l'état naturel, le mercure possède sept isotopes stables d'abondances respectives :

Isotope	$^{196}_{80}\mathrm{Hg}$	$^{198}_{80}\mathrm{Hg}$	$^{199}_{80}\mathrm{Hg}$	$^{200}_{80}\mathrm{Hg}$	$^{201}_{80}\mathrm{Hg}$	$^{202}_{80}\mathrm{Hg}$	$^{204}_{80}\mathrm{Hg}$
Abondance	0,15 %	9,97 %	16,87 %	23,10 %	13,18 %	29,86 %	6,87 %

1.1.2.1. Qu'appelle-t-on noyaux isotopes ?

1.1.2.2. Déterminer la masse molaire atomique M_{Hg} du mercure.

1.1.3. Quelle est la configuration électronique de l'atome de mercure dans son état fondamental ?

1.1.4. En déduire sa position (ligne et colonne) dans la table périodique des éléments. À quel bloc d'éléments appartient-il ?

1.1.5. Le mercure possède deux degrés d'oxydation stables +I et +II. Donner les configurations électroniques correspondantes et justifier leur stabilité relative.

1.2. Propriétés cristallographiques

Le mercure se rencontre à l'état naturel sous forme de sulfure HgS qui possède deux variétés allotropiques. La variété principale, de couleur rouge est appelée *cinabre*. Elle a une structure de type hexagonal assez complexe. Par contre, la variété moins courante, dite métacinabre, cristallise dans une structure cubique du type ZnS blende de paramètre de maille $a = 587,17\ \mathrm{pm}$. Les vecteurs de base de la maille sont notés $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. On s'intéresse par la suite aux propriétés cristallographiques du métacinabre.

1.2.1. Quelles relations existent-elles entre $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$?

1.2.2. Donner les coordonnées réduites des ions de la maille de HgS et représenter sa projection orthogonale dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

1.2.3. Quelle est la nature des sites cristallographiques occupés par les cations ? Sont-ils tous occupés ? Si non, donner les coordonnées des sites non occupés.

1.2.4. Calculer la distance la plus courte entre deux cations ainsi que la distance la plus courte entre deux sites du type de ceux occupés par les cations. Comparer et commenter.

1.2.5. Quel est le nombre d'entités HgS par maille ?

1.2.6. Calculer la masse volumique ρ du métacinabre HgS.

2ème partie

Réactions en phase sèche

Dans cette partie, on se propose d'étudier la réaction chimique à la base de l'obtention du mercure à partir du cinabre. On étudiera également un équilibre de décomposition de l'oxyde de mercure HgO.

2.1. Pyrométallurgie

L'extraction du mercure à partir du cinabre s'effectue par grillage du minerai à l'air :

$$\mathrm{HgS}_{(s)} + \mathrm{O}_{2\,(g)} \rightleftarrows \mathrm{Hg}_{(\ell)} + \mathrm{SO}_{2\,(g)}$$

2.1.1. Calculer la variance d'un tel système et interpréter la valeur obtenue.

2.1.2. Déterminer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ de cette réaction dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM. Commenter son signe.

2.1.3. Déterminer la valeur numérique de la constante d'équilibre K_1 à $300\ \mathrm{K}$. Commenter.

2.1.4. En réalité on travaille à $973\ \mathrm{K}$. Pourquoi doit-on travailler à température élevée pour extraire le mercure à partir du cinabre ? On donne la température d'ébullition du mercure sous pression standard : $\theta^\circ_{\mathrm{eb}}(\mathrm{Hg}) = 356,6\ ^\circ\mathrm{C}$.

2.2. Décomposition de l'oxyde mercurique

À température suffisamment élevée, l'oxyde de mercure HgO solide peut se décomposer pour donner du mercure gazeux et du dioxygène selon :

$$2\,\mathrm{HgO}_{(s)} \rightleftarrows 2\,\mathrm{Hg}_{(g)} + \mathrm{O}_{2\,(g)}$$

dont la constante d'équilibre vaut $K_2 = 6,2$ à $800\ \mathrm{K}$.

2.2.1. Calculer la variance du système général composé de $\mathrm{HgO}_{(s)}$, $\mathrm{Hg}_{(g)}$ et $\mathrm{O}_{2\,(g)}$ ainsi que celle du système obtenu par décomposition partielle de $\mathrm{HgO}_{(s)}$. Interpréter les valeurs obtenues.

Dans un récipient clos de volume $V = 1\ \mathrm{L}$, initialement vide et maintenu à une température $T = 800\ \mathrm{K}$, on introduit une quantité de matière n d'oxyde de mercure HgO solide.

2.2.2. Pourquoi, pour les faibles valeurs de n, l'oxyde de mercure se décompose-t-il totalement ?

2.2.3. À partir de quelle valeur n_0 de n, il y a coexistence de $\mathrm{HgO}_{(s)}$, $\mathrm{Hg}_{(g)}$ et $\mathrm{O}_{2\,(g)}$? Commenter.

2.2.4. Exprimer et représenter les variations de la pression totale p dans le récipient en fonction de n.

2.2.5. Montrer que, lors de cette expérience, il ne se forme pas de mercure liquide.

Dans le récipient précédent, contenant un excès de $\mathrm{HgO}_{(s)}$ et maintenu à la température constante $T = 800\ \mathrm{K}$, on introduit une quantité de matière N de mercure liquide.

2.2.6. À partir de quelle valeur N_0 de N apparaît la première goutte de $\mathrm{Hg}_{(\ell)}$ en équilibre avec $\mathrm{HgO}_{(s)}$, $\mathrm{Hg}_{(g)}$ et $\mathrm{O}_{2\,(g)}$?

2.2.7. Calculer la variance du système ainsi obtenu et interpréter le résultat.

3ème partie

Chlorure mercureux ou calomel

Le calomel est le chlorure de mercure I ou chlorure mercureux Hg_2Cl_2. On admettra qu'en solution aqueuse, l'ion mercure (+I) se trouve uniquement sous forme de dimère Hg_2^{2+}.

3.1. Solubilité du calomel

À 298 K, la solubilité du calomel dans l'eau pure vaut $s = 6,8 \times 10^{-7}$ mol.L^{-1}.

3.1.1. En déduire le produit de solubilité K_s du calomel.

3.1.2. Calculer la solubilité s' du calomel dans une solution de chlorure de potassium à 10^{-2} mol.L^{-1}. Comparer les deux valeurs de solubilité et expliquer.

3.2. Mesure d'un potentiel standard

On réalise la pile suivante :

$$(-)\ Pt \mid H_{2\,(g)} \mid (H^+, Cl^-) \parallel Hg_2Cl_{2\,(s)} \mid Hg_{(\ell)}\ (+)$$

La pression de dihydrogène vaut 1 bar et la concentration en acide chlorhydrique est $c_1 = 10^{-2}$ mol.L^{-1}. La force électromotrice de cette pile vaut $e_1 = 510$ mV.

3.2.1. Déterminer le potentiel standard du couple $Hg_2Cl_{2\,(s)}/Hg_{(\ell)}$.

3.2.2. En déduire le potentiel standard du couple $Hg_2^{2+}/Hg_{(\ell)}$.

3.3. Électrode au calomel saturée

L'électrode au calomel est la demi-pile symbolisée par :

$$Hg_{(\ell)} \mid Hg_2Cl_{2\,(s)} \mid (K^+, Cl^-) \parallel$$

On note c la concentration de la solution de chlorure de potassium.

3.3.1. Faire un schéma réaliste d'une électrode au calomel de laboratoire.

3.3.2. Donner le montage *complet* permettant de mesurer le pH d'une solution aqueuse utilisant une électrode au calomel et une autre électrode dont on donnera le nom.

3.3.3. Exprimer le potentiel rédox E_{EC} de l'électrode au calomel.

3.3.4. Qu'appelle-t-on électrode de référence ? À quelle condition l'électrode au calomel peut-elle jouer le rôle d'électrode de référence ? Comment parvient-on à cela ?

3.3.5. Dans quel type de solution ne peut-on pas alors l'utiliser ? En donner un exemple concret. Comment arrive-t-on alors à résoudre ce problème ?

3.3.6. Calculer la valeur du potentiel E_{ECS} de l'électrode au calomel saturée à 298 K sachant que la solubilité du chlorure de potassium est $w = 355$ g.L^{-1}.

3.4. Mesure de grandeurs thermodynamiques

On réalise, sous une pression totale de $1\ \mathrm{bar}$, la pile suivante :

$$(-)\ \mathrm{Ag}_{(s)}\ |\ \mathrm{AgCl}_{(s)}\ |\ (\mathrm{K}^+, \mathrm{Cl}^-)\ ||\ \mathrm{Hg_2Cl_{2\,(s)}}\ |\ \mathrm{Hg}_{(\ell)}\ (+)$$

La concentration de la solution de chlorure de potassium est $c_2 = 0,1\ \mathrm{mol.L^{-1}}$. On note e_2 la force électromotrice de cette pile. Elle vaut $46,00\ \mathrm{mV}$ à $298\ \mathrm{K}$ et $65,03\ \mathrm{mV}$ à $353\ \mathrm{K}$.

3.4.1. Faire un schéma de la pile ainsi réalisée.

3.4.2. Écrire les équations des demi-réactions rédox ayant lieu à chaque électrode ainsi que la réaction globale de fonctionnement de la pile.

3.4.3. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de cette réaction. Commenter les valeurs obtenues. On supposera ces grandeurs indépendantes de la température.

3.4.4. En déduire l'entropie standard absolue et l'enthalpie standard de formation du calomel.

4ème partie

Diagramme potentiel-pH

Pour comprendre certains aspects de la chimie du mercure et de ses ions en solution aqueuse, on peut se servir d'un diagramme potentiel-pH.

On se propose donc de tracer le diagramme potentiel-pH du mercure pour une concentration $C = 10^{-2}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$.

On se limite aux espèces suivantes : $\mathrm{Hg}_{(\ell)}$, $\mathrm{Hg_2^{2+}}$, $\mathrm{Hg^{2+}}$ et $\mathrm{HgO}_{(s)}$ et on utilise les conventions suivantes pour définir les frontières entre domaines de prédominance ou de stabilité des espèces :

- à la frontière entre deux espèces A et B en solution, on écrit $[A] = [B] = C$;
- à la frontière entre une espèce A en solution et une espèce B liquide pure ou solide pure, on écrit $[A] = C$.

4.1. Tracé du diagramme

4.1.1. Établir l'expression de la frontière E_1 entre $\mathrm{Hg(+I)}$ et $\mathrm{Hg(0)}$.

4.1.2. Déterminer le pH de début de précipitation de $\mathrm{HgO}_{(s)}$ à partir d'une solution d'ions mercure (+II) ce concentration $C = 10^{-2}\ \mathrm{mol.L^{-2}}$. En déduire les domaines de prédominance des espèces $\mathrm{Hg(+II)}$.

4.1.3. Calculer le potentiel standard du couple $\mathrm{HgO/Hg_2^{2+}}$.

4.1.4. Établir les expressions de la frontière E_2 entre $\mathrm{Hg}(+II)$ et $\mathrm{Hg}(+I)$.

4.1.5. Montrer qu'à partir d'une certaine valeur pH_d du pH, les ions $\mathrm{Hg_2^{2+}}$ se dismutent et déterminer pH_d.

4.1.6. Quel couple rédox faut-il alors envisager pour $pH > pH_d$? Déterminer son potentiel standard ainsi que la frontière E_3 correspondante.

4.1.7. Tracer le diagramme $E-pH$ complet du mercure en se limitant au domaine $0 \leqslant pH \leqslant 14$. Indiquer clairement dans chaque domaine la nature de l'espèce prédominante.

4.1.8. Tracer sur le même diagramme les frontières correspondant aux couples de l'eau.

4.2. Exploitation du diagramme

4.2.1. Quelles sont, en fonction du pH, les espèces stables dans l'eau parmi $\mathrm{Hg}_{(\ell)}$, Hg_2^{2+}, Hg^{2+} et $\mathrm{HgO}_{(s)}$?

4.2.2. On place une lame de cuivre dans une solution aqueuse contenant des ions mercure (+II) et maintenue à $pH = 0$.

4.2.2.1. Que se passe-t-il ? Écrire l'équation de la réaction qui a lieu dans la solution et calculer sa constante d'équilibre.

4.2.2.2. Comment parvient-on à fixer le pH d'une solution aqueuse ?

4.2.3. Écrire, à $pH = 0$, l'équation de la réaction de dismutation de l'ion mercure (+I) pour une mole de Hg_2^{2+} et calculer sa constante d'équilibre K_i. Commenter et interpréter.

4.2.4. L'EDTA, noté Y^{4-}, forme une complexe avec les ions mercure (+II) de formule HgY^{2-}. Montrer qu'en présence d'EDTA, une solution d'ions mercure (+I) se dismute. On écrira la réaction qui a lieu dans une telle solution et on calculera sa constante d'équilibre. On donne la constante de dissociation du complexe HgY^{2-}, $K_d = 10^{-25}$.

4.2.5. On dissout, sans variation de volume, $n = 10^{-2}\ \mathrm{mol}$ de nitrate de mercure (+I) dans un volume $V = 1\ \mathrm{L}$ d'eau pure maintenue à $298\ \mathrm{K}$.

4.2.5.1. Que se passe-t-il dans la solution ainsi préparée ? Son pH sera-t-il acide ou basique ?

4.2.5.2. Montrer qu'il se forme du mercure liquide selon une réaction globale que l'on écrira et dont on exprimera et calculera la constante d'équilibre.

4.2.5.3. En déduire la composition de la solution ainsi préparée.

FIN DE L'ÉPREUVE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI 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

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Diagrammes potentiel-pH
- Réactions de complexation

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/psi