Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2020, filière PSI

Chimie

Durée : 1 heure 30 minutes

Ce que traite le sujet

- A) L'ion Gd3+
- B) Le gadolinium métal : cristallographie et métallurgie
- C) Électrodéposition cathodique d'hydroxyde de gadolinium

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

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

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

A2020 – CHIMIE PSI

ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
ISAE-SUPAERO, ENSTA PARIS,
TÉLÉCOM PARIS, MINES PARISTECH,
MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,
IMT ATLANTIQUE, ENSAE PARIS, CHIMIE PARISTECH.

Concours Centrale-Supélec (Cycle International),
Concours Mines-Télécom, Concours Commun TPE/EIVP.

CONCOURS 2020

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

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

CHIMIE - PSI

L'énoncé de cette épreuve comporte 8 pages de texte.

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

Les sujets sont la propriété du GIP CCMP. Ils sont publiés les termes de la licence
Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 France.
Tout autre usage est soumis à une autorisation préalable du Concours commun Mines Ponts.

DEBUT DE L'ENONCE

Le gadolinium

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

Le gadolinium est l'élément de numéro atomique Z(Gd)=64. Le gadolinium à l'état métallique et certains de ses alliages sont utilisables comme absorbants neutroniques dans l'industrie nucléaire et pour la réfrigération magnétique, tandis que Gd^{3+} est employé comme agent de contraste en IRM et dans la composition de matériaux pour les lasers ou les piles à combustible.

A) L'ion Gd^{3+}.

La structure électronique de l'atome de gadolinium dans l'état fondamental est:
$[Xe]4f^{7}5d^{1}6s^{2}$.

1- Indiquer quelle devrait être la configuration électronique de l'atome de gadolinium suivant les règles usuelles de remplissage des orbitales atomiques.

2- Justifier le fait que l'ion Gd^{3+} soit le cation le plus fréquemment observé du gadolinium.

On considère la transformation chimique entre les ions Gd^{3+} et une espèce chimique L anionique ou neutre appelée ligand, qui peut être modélisée par une réaction d'équation $xGd^{3+}+yL^{u-}=[Gd_xL_y]^{3x-uy}$. Cette réaction est dite "réaction de complexation" et l'espèce $[Gd_xL_y]^{3x-uy}$ est appelée "complexe".

Les ions Gd^{3+} n'absorbent pas les photons du domaine UV-visible et ne peuvent donc pas être dosés directement par spectrophotométrie UV-visible. Toutefois il existe des ligands, comme le chrome azurol S, avec lesquels les ions Gd^{3+} forment des complexes colorés dont le spectre d'absorption UV-visible est très différent de celui des ligands seuls. La réaction de complexation avec le chrome azurol S permet ainsi le dosage des ions Gd^{3+}.
Le chrome azurol S, qu'on notera H_4Ch pour simplifier, est un tétra-acide. La première acidité est forte dans l'eau, les trois autres constantes d'acidité valent :
$pK_{a1} = 2,2$; $pK_{a2} = 4,7$; $pK_{a3} = 11,8$

3- Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques du chrome azurol S en fonction du pH.

On suit, par spectrophotométrie UV-visible, la formation d'un complexe $[Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)}$ par addition progressive de nitrate de gadolinium (III) à une solution de chrome azurol S tamponnée à pH 5,9. La figure 1 donne une série de spectres enregistrés après des additions successives de nitrate de gadolinium, la courbe n°1 correspondant au chrome azurol S seul. La figure 2 donne l'absorbance de la solution à 545nm en fonction du rapport $q=[Gd^{3+}]/C_L$, avec $[Gd^{3+}]$ concentration totale en gadolinium et C_L concentration totale en chrome azurol S sous toutes ses formes, soit la concentration initiale apportée en négligeant les effets de dilution.

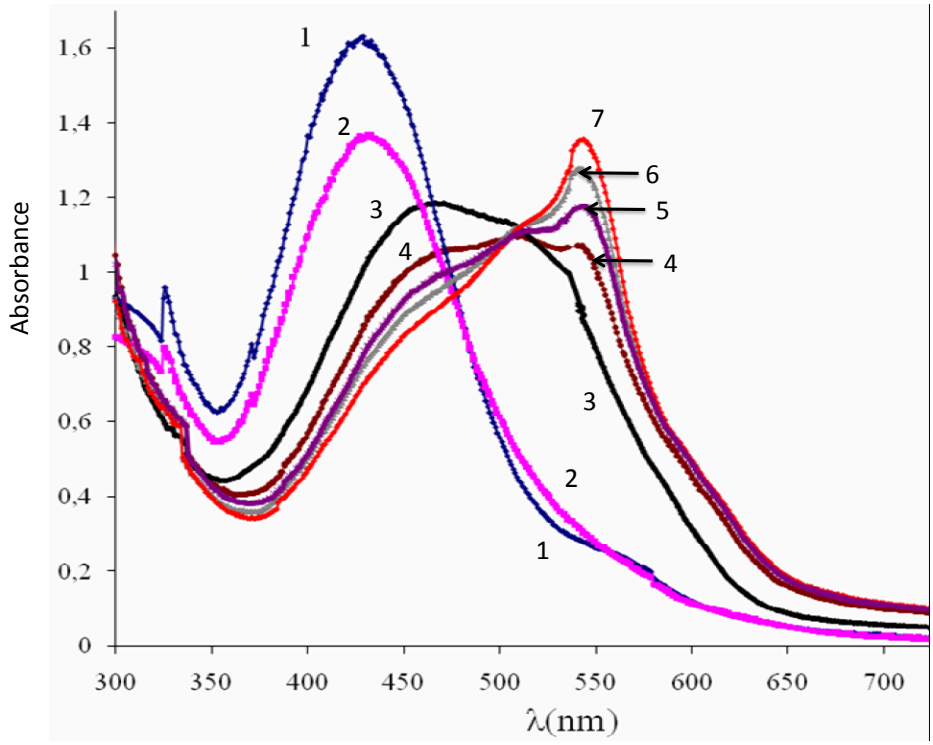


Figure 1 : spectres d'absorption UV-visible obtenus après ajouts successifs de nitrate de gadolinium dans la solution de chrome azurol S.

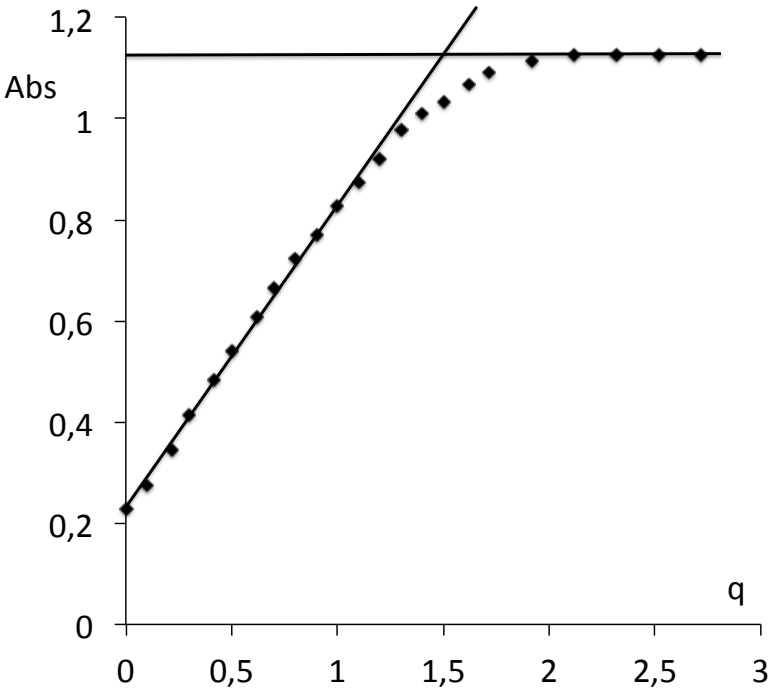


Figure 2 : absorbance à 545 nm en fonction du rapport $q=[Gd^{3+}]/C_L$.

4- Quelle est la couleur du complexe formé ? Expliquer qualitativement l'évolution des courbes de la figure 1.

On note ε_L le coefficient d'absorption molaire du ligand et ε_c celui du complexe, pour une longueur d'onde de 545 nm. On considère que la réaction de formation du complexe est quantitative.

5- Ecrire l'équation de la réaction de formation du complexe $[Gd_x(HCh)_y]^{3(x-y)}$. Lorsque le ligand est en excès, exprimer l'absorbance A de la solution à 545 nm en fonction de ε_L, ε_c, C_L, q, x, y et la longueur de la cuve l.

6- A partir de la figure 2, expliquer comment obtenir la relation entre x et y et la donner.

En réalité les ions H^+ interviennent dans la complexation, l'équation de la réaction de formation du complexe s'écrit alors :

$$xGd^{3+}+yHCh^{3-}+zH^+ = [Gd_x(HCh)_yH_z]^{3(x-y)+z}.$$

On note K_{xyz} sa constante d'équilibre.
On appelle C_L la concentration totale en chrome azurol S (et donc sa concentration initiale) et α le taux de formation du complexe, défini par le rapport de la concentration en complexe sur sa concentration si la transformation était totale ($0 \leq \alpha \leq 1$). On étudie le cas où la quantité de gadolinium est telle que q=1,5 selon la figure 2, et on mesure l'avancement à différents pH.

7- A l'aide d'un tableau d'avancement, en utilisant la relation de la question précédente et en supposant le pH constant tout au long de la transformation, montrer qu'à l'équilibre du système on a la relation:

$$K_{xyz} = (1,5)^{-1,5y}\, \alpha(1-\alpha)^{-2,5y}\, y^{-1} C_L{}^{1-2,5y}\, [H^+]^{-z}.$$

*On fait l'hypothèse que x et y sont les plus petits entiers vérifiant la relation de la question **6**, à savoir x=3 et y=2. On définit la constante conditionnelle K'_{32z} par $K_{32z} = K'_{32z}[H^+]^{-z}$.*

8- Expliquer comment déterminer expérimentalement z et K_{32z}.

B) Le gadolinium métal : cristallographie et métallurgie.

Le gadolinium possède deux variétés allotropiques entre la température ambiante et sa température de fusion : une phase α pour $\theta < 1235°C$ et une phase β pour $\theta > 1235°C$, θ désignant la température. La phase β est une structure de type cubique centrée : la maille élémentaire est un cube avec un atome au centre et un atome à chaque sommet. Le paramètre de maille est a=406 pm.

9- Donner la coordinence du gadolinium dans la phase β.

10- Donner l'expression de la masse volumique de la phase β en fonction du paramètre de maille et de la masse molaire du gadolinium.

11- Exprimer le rayon atomique r du gadolinium dans la phase β en fonction du paramètre de maille et déterminer sa valeur. Vérifier la cohérence avec la valeur de référence fournie en annexe.

Le diagramme d'équilibre solide-liquide sous une pression de 1 bar du système cuivre-gadolinium est donné dans la figure 3 suivante :

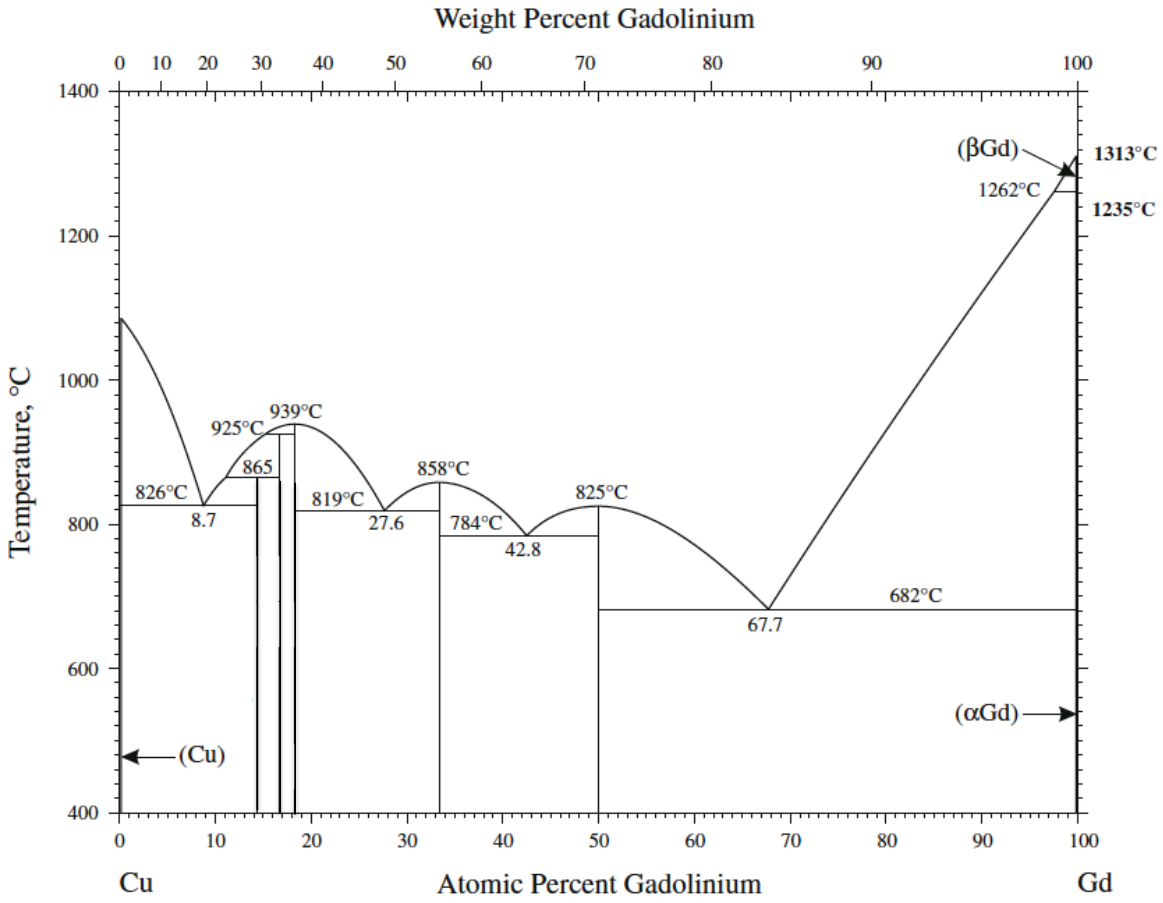


Figure 3 : diagramme d'équilibre solide-liquide Cu-Gd sous une pression de 1 bar.

12- Dénombrer les composés définis et préciser ceux dont la fusion est congruente. Indiquer la formule chimique de ces derniers sous la forme Cu_nGd ou Cu_nGd_2 avec n entier.

On refroidit, jusqu'à température ambiante en partant de 1000 °C, un mélange constitué à 60 % de gadolinium et 40 % de cuivre (pourcentages atomiques).

13- Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique, en précisant les températures de rupture de pente et les phases en présence lors des différentes étapes du refroidissement. Déterminer la nature et la proportion des phases en présence dans le solide final.

On admet que l'équation suivante est vérifiée pour le liquidus dans la zone des fractions molaires en gadolinium x élevées :

$$lnx = \frac{\Delta_{fus}H^\circ}{RT_f}\left[1 - \frac{T_f}{T}\right].$$

avec $\Delta_{fus}H°$ l'enthalpie standard de fusion du gadolinium et T_f sa température de fusion à pression atmosphérique. Afin de simplifier la question suivante, on fera comme s'il n'existait qu'une seule phase solide du gadolinium et on considèrera que le liquidus est une droite entre le point eutectique et x=1.

14- Exprimer la valeur de la pente du liquidus à x=1 et en déduire une valeur approchée de $\Delta_{fus}H°$. Vérifier la cohérence de cette valeur avec les données en annexe.

Le gadolinium est principalement extrait de la monazite, un phosphate mixte de lanthanides et de thorium, sous forme d'oxyde Gd_2O_3 après de multiples séparations impliquant des techniques d'échange d'ions. L'oxyde est transformé en fluorure ou chlorure avant d'être réduit à l'état métallique. Le chlorure est préparé en passant par une étape intermédiaire au cours de laquelle il se forme un chlorure mixte $(NH_4)_2[GdCl_5]$ par chauffage à 230 °C de l'oxyde Gd_2O_3 en présence de chlorure d'ammonium, sel qui se sublime à 338 °C.

15- Ecrire l'équation modélisant la formation du chlorure mixte $(NH_4)_2[GdCl_5]$, sachant que les autres produits de la réaction ne contiennent ni gadolinium ni chlore.

Le chauffage de ce chlorure sous vide au-dessus de 350 °C permet d'obtenir $GdCl_3$ sous forme anhydre. Le gadolinium étant un métal très électropositif, seuls quelques métaux peuvent être utilisés pour réduire $GdCl_3$. Le calcium peut effectuer cette réduction selon l'équation-bilan :

$$2GdCl_3 + 3Ca = 2Gd + 3CaCl_2.$$

La réaction a lieu sous atmosphère d'argon dans un creuset en tantale avec un léger excès de calcium. La température de réaction est de l'ordre de 1350 °C. Après refroidissement et lavages à l'eau, le bloc de métal obtenu est chauffé à nouveau -brièvement- par induction à 1350 °C sous vide de 0,1 Pa. On précise que la solubilité du calcium solide Ca(s) dans le gadolinium solide Gd(s) est très faible (<0,2 %). Les températures pour atteindre une pression de vapeur saturante de 0,1 Pa sont respectivement 790 K pour le calcium et 1680 K pour le gadolinium.

16- Réécrire l'équation de la réaction modélisant la réduction de $GdCl_3$ en faisant apparaître les états physiques des constituants. Evaluer, à l'aide des données et d'approximations éventuelles, l'enthalpie libre standard de réaction à 1350 °C. Commenter la valeur obtenue.

17- Quel est le rôle de la dernière étape de chauffage bref et sous vide ?

C) Electrodéposition cathodique d'hydroxyde de gadolinium.

La technique d'électrodéposition cathodique combine électrolyse de l'eau et précipitation: en prenant pour électrolyte une solution aqueuse de chlorure de gadolinium 0,01 mol.L^{-1}, les ions HO^- générés par réduction de l'eau à la cathode permettent la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium sur cette électrode. On précise que les ions chlorure ne sont pas électro-actifs dans les conditions considérées.

18- A quelle valeur de pH a lieu la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium au niveau de la cathode ?

19- Ecrire les équations des réactions qui se déroulent à la cathode, correspondant respectivement à la réduction de l'eau et à la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium. En déduire l'équation de la réaction modélisant l'électrodéposition de l'hydroxyde de gadolinium sur la cathode.

20- Proposer un schéma de cellule électrochimique pour réaliser cette expérience en contrôlant le potentiel de la cathode.

21- Risque-t-on d'observer un dépôt de gadolinium métallique en compétition avec la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium ? Justifier.

On réalise l'électrolyse avec une densité de courant fixe de 10 mA.cm^{-2} et on obtient le résultat suivant:

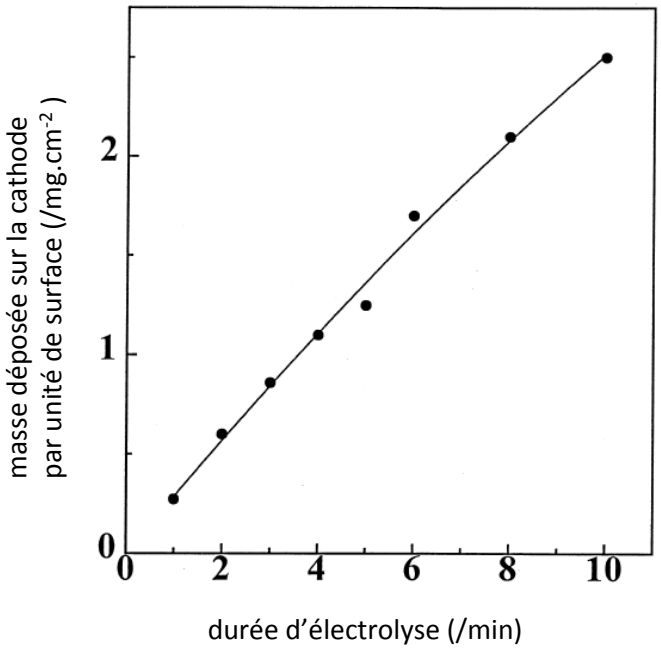


Figure 4 : masse déposée sur la cathode en fonction de la durée d'électrolyse.

22- En supposant que tout l'hydroxyde de gadolinium précipité est bien déposé sur la cathode, estimer la valeur de l'efficacité faradique du procédé et commenter.

Données :

Numéro atomique du gadolinium : Z(Gd)=64
Masses molaires atomiques : M(Gd)=157,25 g.mol^{-1} ; M(O)=16 g.mol^{-1}
Rayon atomique du gadolinium mesuré selon la diffraction des rayons X: r(Gd)=180 pm

Constante d'Avogadro : N_A= 6,0.10^{23} mol^{-1}
Constante des gaz parfaits : R= 8,3 J.K^{-1}.mol^{-1}
Constante de Faraday : F= 96500 C.mol^{-1}

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

Enthalpies standard de formation et entropies standard (à 298 K), températures de fusion ou vaporisation, masses volumiques des solides

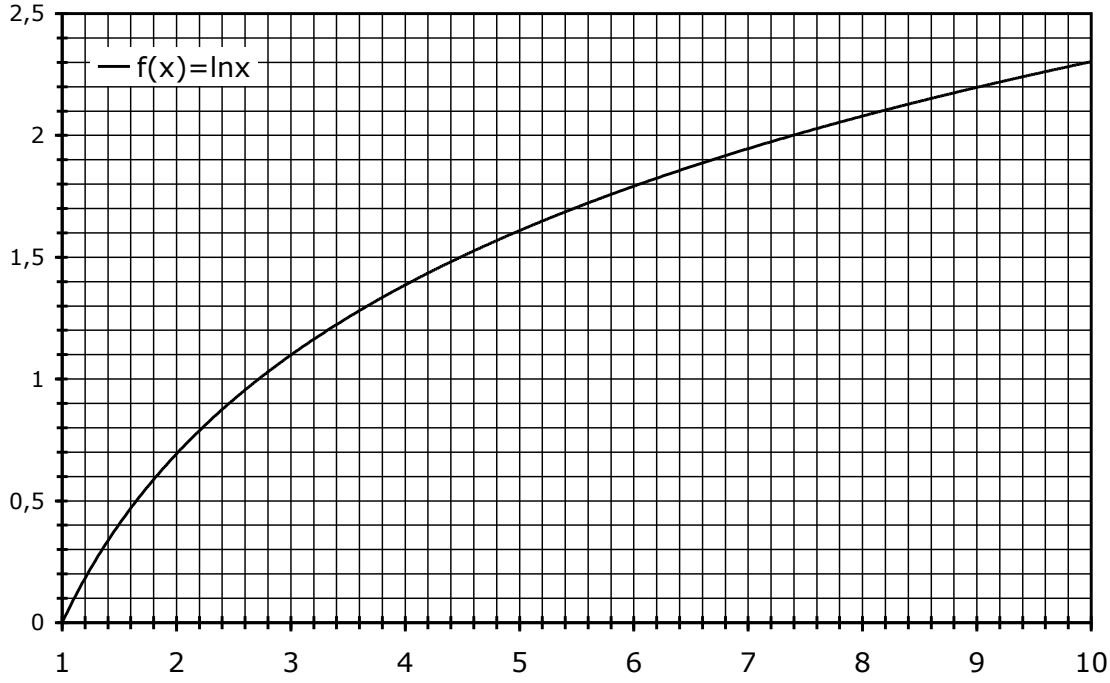
	$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	S_m° (J.K^{-1}.mol^{-1})	T_ϕ (K)	ρ (kg/m^3)
Ca(s)	0	42	1112	1500
Ca(l)	9	50	1757	-
Ca(g)	178	155	-	-
$CaCl_2$(s)	-796	104	1045	2200
$CaCl_2$(l)	-768	131	>2000	-
Gd(s)	0	68	1585	7900
Gd(l)	10	74	>2000	-
$GdCl_3$(s)	-1008	151	875	4500
$GdCl_3$(l)	-967	198	1853	-

T_ϕ représente la température de fusion pour un solide, de vaporisation pour un liquide.

Produit de solubilité Ks de l'hydroxyde de gadolinium à 298 K:
$Gd(OH)_{3,s} = Gd^{3+} + 3OH^-$ Ks=2.10^{-23}

Potentiel standard du couple Gd^{3+}/Gd à 298 K:
$E°(Gd^{3+}/Gd)$ = -2,40 V (à 25 °C et pH=0)

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



FIN DE L'ENONCE

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

- Réactions acide-base
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Oxydoréduction et piles électrochimiques

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/mines/psi