

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DES TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.
ECOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI).

CONCOURS D'ADMISSION 2004

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : MP

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, TPE-EIVP.

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

CHIMIE 2004-Filière MP

Cet énoncé comporte 5 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.

DEBUT DE L'ENONCE

| |
|---------------------------|
| <p>Le THALLIUM</p> |
|---------------------------|

Les valeurs numériques utiles pour la résolution du problème sont données à la fin de l'énoncé.

En 1861, en étudiant par spectroscopie les boues résiduelles des chambres de plomb, réacteurs de fabrication de l'acide sulfurique, William Crookes observe la présence d'une raie verte inconnue dans le spectre d'émission. Le nom de thallium est donné au nouvel élément responsable de cette émission en 1862, du grec thallos = rameau vert. Claude Auguste Lamy, la même année, isole le thallium métallique.

Le thallium est un métal gris bleuté, mou, qui peut se couper comme le plomb au couteau.

Allié au mercure il forme des contacts électriques pour très basses températures.

Quelques dérivés (d'autres applications sont évoquées dans le sujet) :

- la conductivité électrique du sulfure de thallium variant si on illumine le cristal par rayonnement infrarouge, il est utilisé comme couche d'arrêt pour cellules photoélectriques ;
- le nitrate est utilisé pour la réalisation de feux de détresse marins de par sa couleur verte ;
- le chlorure est un catalyseur de réaction de chloration.

Enfin le thallium et ses sels sont hautement toxiques par contact avec la peau, ingestion ou inhalation.

I L'élément thallium (Tl)

L'élément thallium a pour numéro atomique $Z = 81$.

1- Quelle est la structure électronique de l'atome de thallium dans son état fondamental ?

2- Quels sont les degrés d'oxydation les plus probables pour le thallium ?

Le schéma représenté sur la figure 1 donne les raies d'émission du thallium. La connaissance de la nomenclature des niveaux d'énergie n'a pas d'importance pour répondre à la question suivante.

3- Quelle est la transition : niveau de départ et niveau d'arrivée, responsable de la raie verte observée par Crookes ?

Remarques : - l'intensité des raies est suggérée par l'épaisseur du trait.
 - Les valeurs indiquées sur les lignes sont les longueurs d'onde exprimées en Angström (Å).
 $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$.

4- Quelles sont les grandeurs représentées sur les axes verticaux à droite et à gauche ?

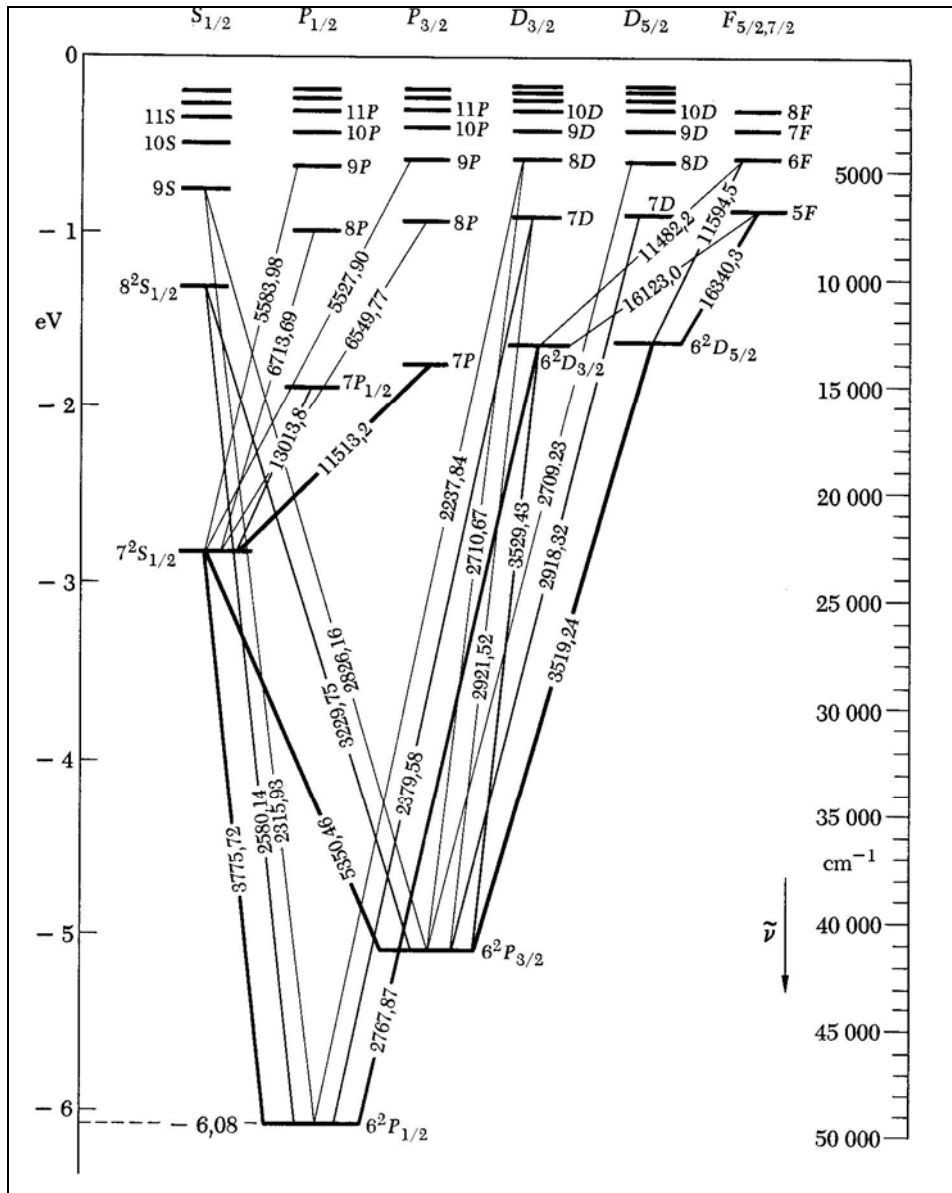


Figure 1

II L'iodure de thallium

L'iodure de thallium est utilisé pour la détection infrarouge et pour la thermographie.

Ce composé cristallise dans une structure cubique dans laquelle la coordinence de l'ion Tl^+ est 8 par rapport à l'ion iodure I^- .

5- A quel type structural connu appartient l'iodure de thallium ? Faire le schéma de cette structure. Vérifier la compatibilité des valeurs des rayons ioniques avec cette structure.

6- Calculer la valeur du paramètre a , arête de la maille, de l'iodure de thallium.

7- Exprimer la compacité en fonction des rayons ioniques ainsi que la masse volumique en fonction de la masse molaire de l'iodure de thallium et du paramètre a .

III L'oxyde de thallium

L'oxyde de thallium est utilisé dans la fabrication de verre à indice de réfraction élevé (flint).

8- Vérifier que l'entropie standard de fusion du thallium à 304°C est de l'ordre de $7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, valeur que l'on utilisera par la suite.

9- Ecrire l'équation-bilan de la réaction (1) de formation de l'oxyde de thallium Tl_2O solide à partir du thallium (solide ou liquide) et du dioxygène gazeux. Le coefficient stoechiométrique du dioxygène sera pris égal à 1.

10- Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

11- Donner les expressions de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ$ associée à la réaction (1) entre 300K et 1500K en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham.

12- Calculer à 300K, puis à 1500K, la valeur de la pression de dioxygène à l'équilibre. Comment appelle-t-on cette pression ? En déduire la forme stable du thallium à 300K et à 1500K sous une pression de dioxygène de 21300 Pa.

On pourra prendre $R = 8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

13- Tracer le graphe décrivant l'évolution de $\Delta_r G_1^\circ$ en fonction de T sur l'intervalle de température 300-1500K ; échelle en abscisse : 1 cm = 100K et en ordonnée : 1 cm = 20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Superposer la droite correspondant à l'oxydation (2) du cuivre Cu , solide, en oxyde CuO , solide, entre 300K et 1350K, toujours pour une mole de dioxygène gazeux :

$$\Delta_r G_2^\circ = -312 + 0,192 T \text{ en } \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

14- Dans quel domaine de température le cuivre métal peut-il réduire l'oxyde de thallium Tl_2O ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante.

IV Le thallium en solution aqueuse

IV-1 Diagramme potentiel-pH

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH du thallium en solution aqueuse ; la température est prise égale à 25°C . On se limitera aux espèces suivantes :

solides : thallium Tl ; hydroxyde $Tl(\text{OH})_3$;

ions solubles : Tl^+ ; Tl^{3+} .

Les limites des différents domaines de prédominance des espèces du thallium sont calculées et tracées sur la figure 2 :

Chimie 2004 – Filière MP

- pour l'égalité des concentrations dans le cas d'une limite entre deux ions en solution ;
- pour des concentrations de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le cas de la limite entre une espèce soluble en solution et un composé solide.

15- En le justifiant, donner le domaine de prédominance ou d'existence de chaque espèce. Déterminer par le calcul les ordonnées des points A et B.

16- A l'aide du graphe, déterminer la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde $\text{Tl}(\text{OH})_3$.

17- Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction correspondant au couple $\text{Tl}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{Tl}^+$. En déduire la pente de la droite séparant les domaines de prédominance de Tl^+ et $\text{Tl}(\text{OH})_3$. Calculer le potentiel standard de ce couple à $\text{pH} = 0$.

18- Quels sont les composés du thallium qui sont stables en solution aqueuse (préciser le domaine de pH correspondant) ? Pour ceux qui seraient instables, écrire l'équation-bilan de la réaction à laquelle ils donnent lieu selon la valeur du pH.

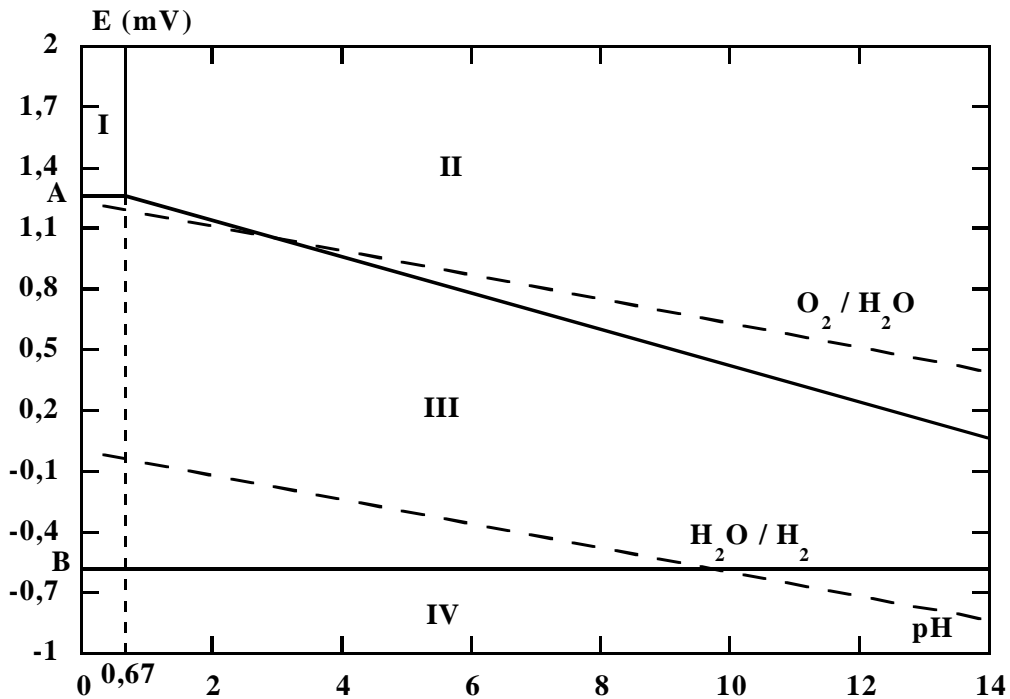


Figure 2

IV-2 Cinétique de l'oxydation de Tl^+ en Tl^{3+}

On peut titrer l'ion Tl^+ par l'ion cérium Ce^{4+} en solution aqueuse dans des conditions pour lesquelles $\text{Tl}(\text{OH})_3$ n'est pas formé.

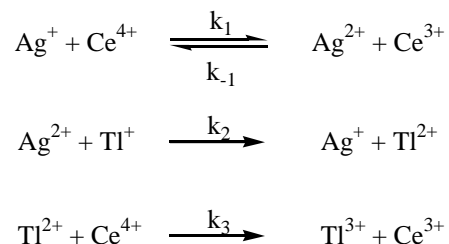
19- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de titrage ; calculer la constante d'équilibre associée ; conclure.

Cette réaction, extrêmement lente, est catalysée par l'ion Ag^+ . La vitesse déterminée expérimentalement est donnée par l'expression suivante :

$$v_{\text{exp}} = k_{\text{exp}} \times \frac{[\text{Ag}^+][\text{Ce}^{4+}][\text{Tl}^+]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

Chimie 2004 – Filière MP

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :



20- Quels sont les ordres partiels et l'ordre global de cette réaction ?

21- Donner les expressions des vitesses v_i des différentes étapes du mécanisme en fonction des concentrations et des constantes de vitesse k_i .

22- Ecrire la vitesse v_F de formation de l'ion Tl^{3+} selon ce mécanisme.

23- A partir d'une hypothèse classique que l'on précisera, donner l'expression de v_F en fonction des constantes k_i et des concentrations de Ag^+ , Tl^+ , Ce^{3+} et Ce^{4+} .

24- Quelle hypothèse supplémentaire doit-on faire pour avoir $v_F = v_{\text{exp}}$?

VALEURS NUMERIQUES

Données structurales :

$R(\text{Tl}^+) = 173 \text{ pm}$; $R(\Gamma) = 220 \text{ pm}$

Données thermodynamiques :

$\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{Tl}) = 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 304°C

Température de fusion du $\text{Tl}(\text{s})$: 304°C sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

| A 300 K | $\text{Tl}_2\text{O}(\text{s})$ | $\text{Tl}(\text{s})$ | $\text{O}_2(\text{g})$ |
|--|---------------------------------|-----------------------|------------------------|
| $\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$ | - 180 | 0 | 0 |
| $S_m^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$ | 125 | 65 | 206 |

Données en solution aqueuse à 25°C :

Potentiel standard (volt) à $\text{pH} = 0$:

| $\text{Tl}^{3+} / \text{Tl}^+$ | Tl^+ / Tl | $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2(\text{g})$ | $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ |
|--------------------------------|---------------------------|---|---|-----------------------------------|
| 1,26 V | - 0,34 V | 1,23 V | 0,00 V | 1,44 V |

Données numériques approchées:

$$\begin{array}{l}
 \sqrt{3} \approx 1,73 \qquad \sqrt{3}/3 \approx 0,58 \qquad \frac{298R}{F} \ln(10) = 0,06V \\
 e^{123} \approx 3.10^{53} \qquad \text{pour : } -1 < x < -0,5 \text{ alors : } 0,37 < e^x < 0,61
 \end{array}$$

FIN DE L'ENONCE.

FIN DE L'EPREUVE.