

ECOLE DES PONTS PARISTECH,  
SUPAERO (ISAE), ENSTA PARISTECH,  
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,  
MINES DE SAINT-ETIENNE, MINES DE NANCY,  
TELECOM BRETAGNE, ENSAE PARISTECH (FILIERE MP)  
ECOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2010

**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, TELECOM INT, TPE-EIVP.**

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

**CHIMIE 2010-Filière MP**

Cet énoncé comporte 7 pages de texte.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il est invité à le signaler sur sa copie et à poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il aura été amené à prendre.

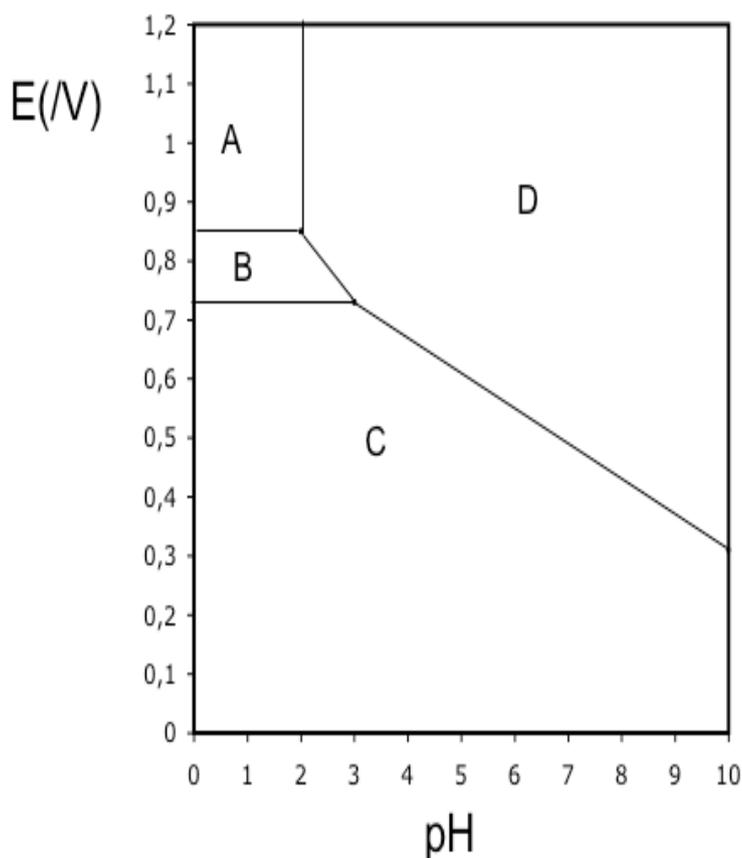
**DEBUT DE L'ENONCE**

<b>LE MERCURE</b>
-------------------

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

- 1- Parmi les métaux, le mercure possède une propriété particulière. Laquelle ?
- 2- Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de mercure.
- 3- Quels sont les degrés d'oxydation stables du mercure ? Justifier.

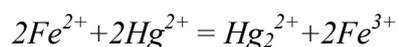
*Nous allons à présent nous intéresser au diagramme potentiel-pH du mercure, représenté ci-dessous à 25°C avec une concentration totale en mercure en solution de 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, les frontières entre espèces en solution correspondant à l'égalité de leurs concentrations respectives. Les espèces considérées sont Hg<sub>(l)</sub>, HgO<sub>(s)</sub>, Hg<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> et Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>.*



les coordonnées (pH ; E) du point commun aux domaines A, B et D sont (2,00 ; 0,85) et celles du point commun à B, C et D sont (3,00 ; 0,73).

- 4- A quoi correspond chaque domaine ? Justifier.
- 5- Déterminer à l'aide du diagramme les potentiels standard des couples  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$  et  $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$  à 25°C.
- 6- A quelle réaction correspond la frontière entre A et D ? Calculer la constante d'équilibre correspondante.
- 7- Justifier la valeur de la pente de la droite séparant les domaines B et D.
- 8- Que se passe-t-il si on met en présence le mercure liquide avec un acide fort (en supposant l'anion inerte) ? Justifier. Citer un autre métal ayant le même comportement.

On s'intéresse à présent à la cinétique de la réaction de réduction de  $\text{Hg}^{2+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  :



On supposera que la loi de vitesse suit la forme  $v = k[Fe^{2+}]^p[Hg^{2+}]^q$

On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales  $[Fe^{2+}]_0$  et  $[Hg^{2+}]_0$ , on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en unités arbitraires u.a. non précisées) :

Expérience n°1 :  $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[Hg^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

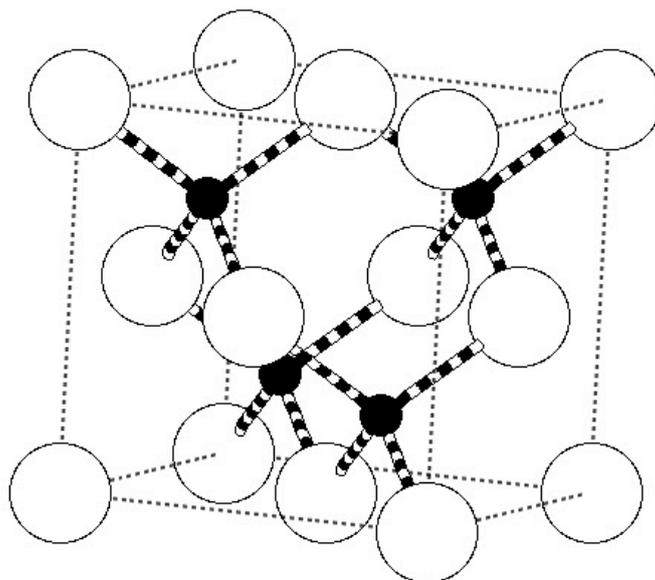
$t(\text{u.a.})$	0	1	2	3	$\infty$
$[Hg^{2+}]/[Hg^{2+}]_0$	1	0,50	0,33	0,25	0

Expérience n°2 :  $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[Hg^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{u.a.})$	0	1	2	4	$\infty$
$[Hg^{2+}]/[Hg^{2+}]_0$	1	0,66	0,45	0,20	0

- 9- Rappeler en quelques lignes le principe de la spectrophotométrie.
- 10- Expliquer l'intérêt du choix  $[Fe^{2+}]_0 = [Hg^{2+}]_0$  dans la première expérience, et l'intérêt du choix  $[Fe^{2+}]_0 \gg [Hg^{2+}]_0$  dans la seconde.
- 11- Montrer que l'ordre global de la réaction est 2.
- 12- Montrer qu'on peut raisonnablement estimer que les ordres partiels vérifient  $p+q=1$ .

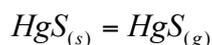
Le minerai le plus important pour l'obtention de mercure est le cinabre de formule HgS. Il existe également une variété de même formule, le métacinabre, qui a la même structure que la blende ZnS : les atomes de soufre (en blanc) sont en empilement de type cubique à faces centrées, ceux de mercure (en noir) occupent la moitié des sites tétraédriques.



13- Donner l'expression du paramètre de maille  $a$  du métacinabre en fonction de  $M(\text{HgS})$ ,  $N_A$  (nombre d'Avogadro) et  $\rho$  (masse volumique).

14- Numériquement, on trouve  $a = 650 \text{ pm}$ . Calculer le rayon ionique de  $\text{Hg}^{2+}$ . Donnée :  $r(\text{S}^{2-}) = 170 \text{ pm}$

A une température supérieure à  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  et à la pression atmosphérique, le cinabre se sublime de manière spontanée. On considère l'équilibre :



15- Ecrire la relation entre potentiels chimiques traduisant cet équilibre.

16- En déduire l'expression de la pression de sublimation du cinabre en fonction de  $T$  et des potentiels chimiques standard.

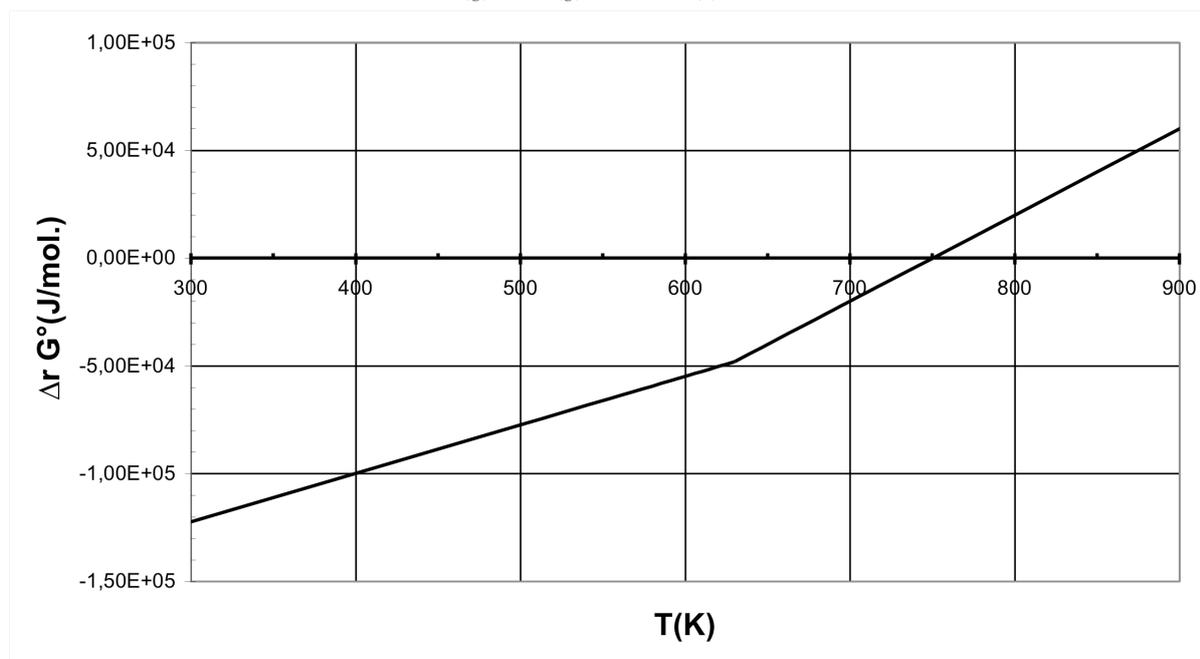
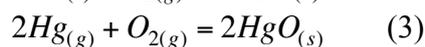
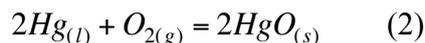
17- Application numérique : donner un ordre de grandeur de la pression de sublimation à  $700^\circ\text{C}$ . On prendra  $\mu^\circ(\text{HgS}_{(s)}) = -54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\mu^\circ(\text{HgS}_{(g)}) = -73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

La réaction globale de grillage s'écrit :



18- On considère que le système est composé initialement d'une mole de  $\text{HgS}$  et d'une certaine quantité d'air amenant une mole de  $\text{O}_2$ . Déterminer l'avancement maximal de la réaction à  $T=700^\circ\text{C}$ . On prendra  $p^0 = 1 \text{ bar}$ . Conclure.

Nous allons à présent nous intéresser à la stabilité de l'oxyde  $\text{HgO}_{(s)}$  qui peut se former lors du grillage. La figure suivante représente les diagrammes d'Ellingham, donnant la variation d'enthalpie libre standard de réaction d'oxydation du mercure par le dioxygène, ramenée à une mole de dioxygène gazeux.



- 19- A quelle(s) condition(s) obtient-on des portions linéaires sur ces diagrammes ? Que représentent l'ordonnée à l'origine et la pente d'une droite ?
- 20- Comment explique-t-on la présence d'un changement de pente sur la courbe d'Ellingham ?
- 21- Affecter à chaque portion linéaire la réaction correspondante. Justifier.
- 22- Exprimer l'affinité chimique de la réaction (2) en fonction de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_2^\circ(T)$  de la réaction, de la pression  $P_{\text{O}_2}$  en dioxygène et de la température T.
- 23- Peut-on obtenir du mercure liquide par simple chauffage de HgO solide sous  $P_{\text{O}_2} = 0,2$  bar (pression en  $\text{O}_2$  dans l'air atmosphérique) ? Justifier à l'aide d'un calcul approché.
- 24- Etablir à partir des données l'expression littérale de  $\Delta_r G_3^0(T)$ , enthalpie libre standard de la réaction (3). Faire l'application numérique et vérifier la cohérence avec le graphe.
- 25- En s'appuyant sur le diagramme, déterminer la condition sur la température pour favoriser l'obtention de mercure (gaz) à partir de l'oxyde.
- 26- Dans une enceinte initialement vide de volume  $V=10$  L, on introduit 2 moles de HgO et on chauffe à  $T=480^\circ\text{C}$ . Déterminer le taux de dissociation de HgO une fois l'équilibre atteint.

*Un amalgame dentaire, ou « plombage », est un solide obtenu en mélangeant du mercure avec un ou plusieurs alliages en poudre. Ces alliages contiennent en général de l'argent, de l'étain, du cuivre et du zinc.*

*Lorsqu'on fabrique un amalgame dentaire, on obtient à l'équilibre thermodynamique un solide hétérogène composé d'un assemblage de microcristaux correspondant à des solides de*

compositions différentes. Nous étudierons dans cette partie la corrosion du plus réducteur de ces solides :  $\text{Sn}_8\text{Hg}(s)$  et nous supposerons qu'aucun autre composé présent dans l'amalgame dentaire ne subit de corrosion.

C'est pourquoi, nous assimilerons dans toute cette partie un amalgame dentaire à du  $\text{Sn}_8\text{Hg}(s)$  pur

27- Ecrire la demi-équation redox correspondant au couple  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}(s)$  .

En fait, le mercure liquide  $\text{Hg}(l)$  se combine à  $\text{Sn}_8\text{Hg}(s)$  pour donner le solide  $\text{Sn}_7\text{Hg}(s)$ .

28- Ecrire l'équation de cette réaction. Comment doit-on alors écrire la demi-équation redox correspondant au couple  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}(s)$ , sachant qu'elle ne fait pas apparaître  $\text{Hg}(l)$ ?

29- Ecrire l'équation de réduction de l'eau par  $\text{Sn}_8\text{Hg}(s)$  et calculer sa constante d'équilibre  $K(T)$  à la température du corps humain. On supposera que tous les solides intervenant dans cette équation sont purs. Conclusion?

### Données :

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

$Z(\text{Hg})=80$

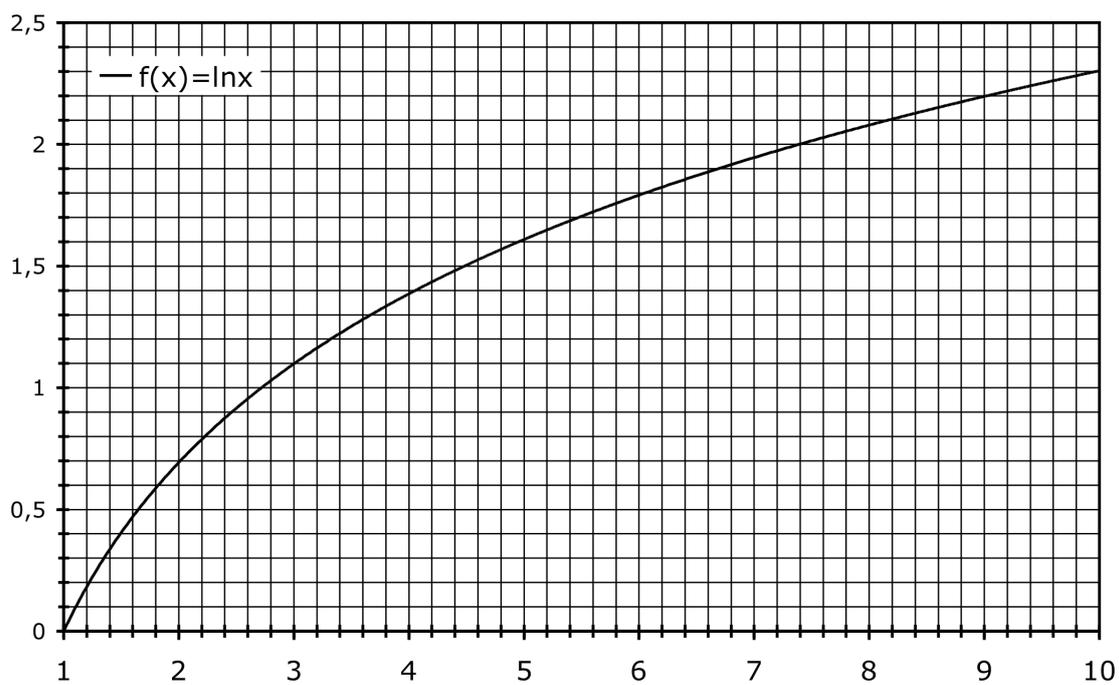
à 298 K :

	$\Delta_f H^0(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^0(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Hg}(l)$		76
$\text{Hg}(g)$	59	170
$\text{HgO}(s)$	-91	70
$\text{O}_2(g)$		205

Potentiels standard à 310,15 K,  $\text{pH}=7,2$  (conditions biologiques) :

$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}(s)$        $E^0_1 = -0,13 \text{ V}$

$\text{H}_2\text{O}(l)/\text{H}_2(g)$        $E^0_2 = -0,83 \text{ V}$



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

**FIN DE L'ENONCE**