

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 : PSI**

**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 PSI**

Cet énoncé comporte 8 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.

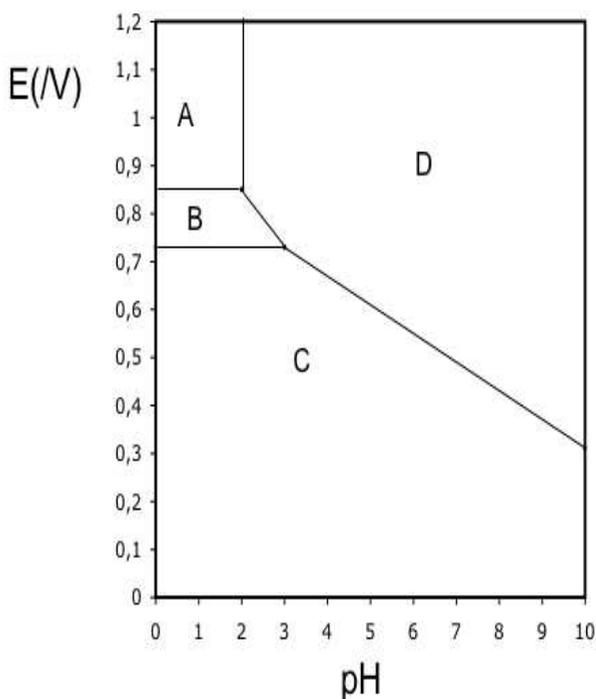
**DEBUT DE L'ENONCE**

**LE MERCURE**

**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.

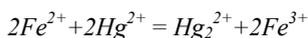
*Nous allons à présent nous intéresser au diagramme potentiel-pH du mercure, représenté ci-dessus à 25°C avec une concentration totale en mercure en solution de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , les fractions entre espèces en solution correspondant à l'égalité de leurs concentrations respectives. Les espèces considérées sont  $\text{Hg}_{(l)}$ ,  $\text{HgO}_{(s)}$ ,  $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$ .*



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  $Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$  et  $Hg_2^{2+}/Hg$  à  $25^\circ C$ .
- 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  $Hg^{2+}$  par  $Fe^{2+}$  :



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

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

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

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

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

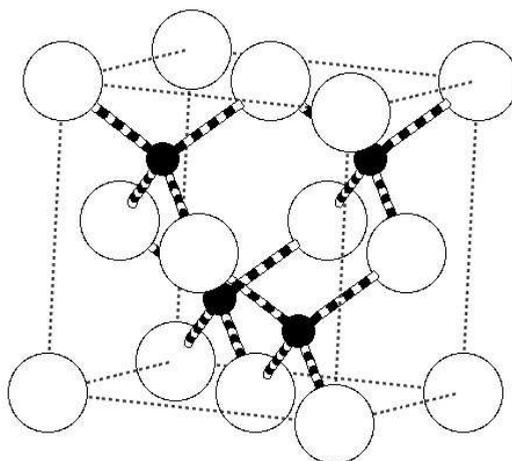
$t(\text{u.a.})$	0	1	2	4	$\infty$
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,66	0,45	0,20	0

9- Expliquer l'intérêt du choix  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Hg}^{2+}]_0$  dans la première expérience, et l'intérêt du choix  $[\text{Fe}^{2+}]_0 \gg [\text{Hg}^{2+}]_0$  dans la seconde.

10- Montrer que l'ordre global de la réaction est 2.

11- 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  $\text{HgS}$ . Il existe également une variété de même formule, le métacinabre, qui a la même structure que la blende  $\text{ZnS}$  : 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.



12- 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).

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

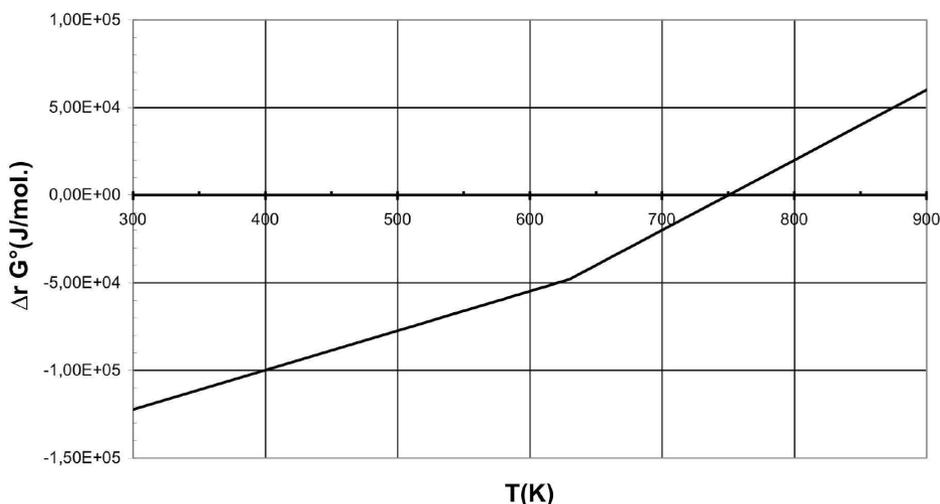
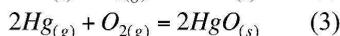
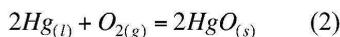
14- A une température supérieure à  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  et à la pression atmosphérique, le cinabre se sublime de manière spontanée. La réaction globale de grillage à  $700^\circ\text{C}$  s'écrit :



15- Déterminer la variance du système, la commenter.

16- 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 standard de réaction d'oxydation du mercure par le dioxygène, ramenée à une mole de dioxygène gazeux.



17- Affecter à chaque portion linéaire la réaction correspondante. Justifier.

18- 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  $T$ .

- 19- Peut-on obtenir du mercure liquide par simple chauffage de HgO solide sous la pression en O<sub>2</sub> dans l'air atmosphérique  $P_{O_2} = 0,2$  bar ? Justifier à l'aide d'un calcul approché.
- 20- Etablir à partir des données l'expression littérale de  $\Delta_r G_3^0(T)$ , enthalpie libre standard de la réaction (3). Vérifier la cohérence avec le graphe.
- 21- En s'appuyant sur le diagramme, déterminer la condition sur la température pour favoriser l'obtention de mercure (gaz) à partir de l'oxyde.
- 22- 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, « pl<sup>ombage</sup> », 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.*

*L'industrie fabrique un amalgame dentaire, on obtient à l'équilibre thermodynamique un solide hétérogène composé d'un assemblage de microcristaux respectivement à des solides composés différents ( $\text{Ag}_2\text{Hg}_3(s)$ ,  $\text{Ag}_3\text{Sn}(s)$ ,  $\text{Sn}_8\text{Hg}(s)$ ...)*

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

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

- 23- 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  $\text{Sn}_7\text{Hg}(s)$ .*

- 24- 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  $\text{Hg}(l)$ ?

- 25- 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?

- 26- Quand un morceau d'aluminium touche un amalgame dentaire, on forme une pile en court-circuit qu'on modélise par le montage décrit en Annexe 1. En utilisant les courbes intensité-potentiel données en Annexe 3, décrire ce qui se passe. A-t-on corrosion de l'amalgame dentaire? L'amalgame est-il une anode ou une cathode?

- 27- Quand un amalgame dentaire touche une dent en or, on forme une pile en court-circuit qu'on modélise par le montage décrit en Annexe 2. En utilisant les courbes intensité-potentiel données en Annexe 3, décrire ce qui se passe. A-t-on corrosion de l'amalgame dentaire? L'amalgame est-il une anode ou une cathode?

- 28- Dans les conditions de la question précédente, on observe que la passivation de la surface de l'amalgame dentaire diminue puis empêche les réactions considérées. Expliquer.

**Données :**

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

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

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

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

à 298 K :

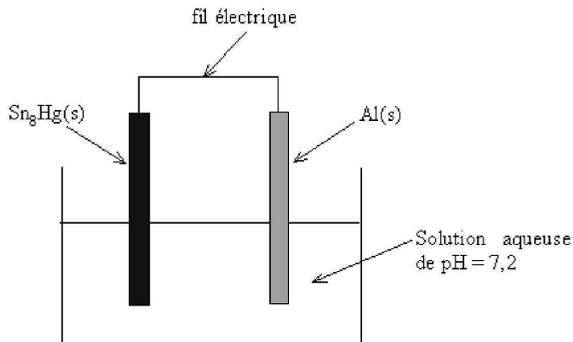
	$\Delta_f H^0 (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	$S^0 (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$\text{Hg}_{(l)}$		76
$\text{Hg}_{(g)}$	59	170
$\text{HgO}_{(s)}$	-91	70
$\text{O}_{2(g)}$		205

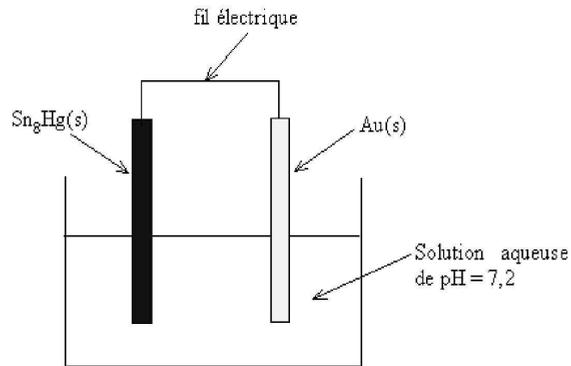
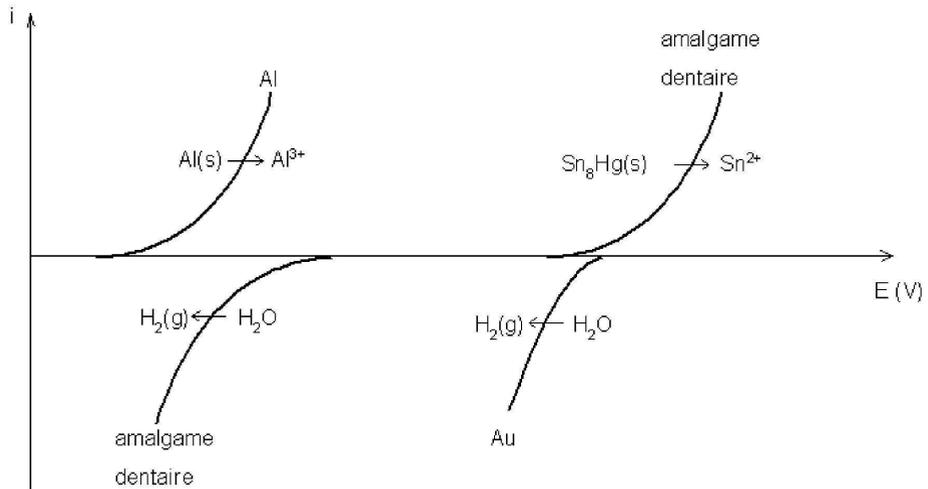
Potentiels standard à 310,15 K, pH=7,2 (conditions biologiques) :

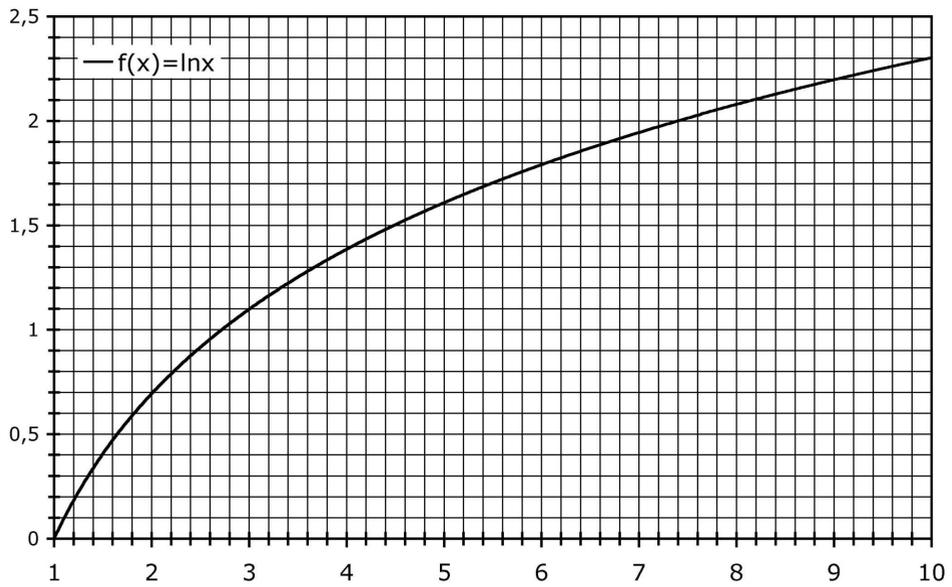
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}(s) \quad E_1^0 = -0,13 \text{ V}$

$\text{H}_2\text{O}(l) / \text{H}_2(g) \quad E_2^0 = -0,83 \text{ V}$

**Annexe 1 - pile obtenue par contact entre un amalgame dentaire et un morceau d'aluminium :**



**Annexe 2 - pile obtenue par contact entre un amalgame dentaire et une dent en or :****Annexe 3 - Courbes intensité-potentiel tracée à pH=7,2 :**



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

**FIN DE L'ENONCE**