

Mines Chimie MP 2003 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Florence Darbour (ENS Lyon) ; il a été relu par Emmanuel Cornet (ENS Lyon) et Mickaël Profeta (ENS Cachan).

Cette épreuve propose une étude de la chimie du cadmium. Elle se compose de trois parties indépendantes, de longueurs inégales, qui abordent des domaines très différents.

- La première partie, très courte, traite de la structure cristallographique du cadmium. On demande de donner les caractéristiques générales d'un système hexagonal compact.
- La deuxième concerne la thermodynamique. L'utilisation d'un diagramme d'Ellingham permet d'étudier la formation de cadmium à partir d'oxydes. On s'intéresse ensuite à un équilibre entre la forme anhydre d'un sel solide, sa forme hydratée et de la vapeur d'eau. Cette partie, assez originale, permet de réviser l'ensemble des connaissances en thermodynamique.
- La dernière partie, la plus longue du sujet, porte sur l'oxydo-réduction en solution aqueuse. Après quelques généralités sur l'élément cadmium, on exploite le diagramme potentiel-pH pour déterminer des grandeurs caractéristiques des composés du cadmium (produit de solubilité, constante de formation de complexes, etc.). Enfin, l'exploitation des valeurs de la force électromotrice d'une pile de concentration permet de déterminer la constante de formation du complexe $\text{Cd}(\text{CN})_n^{(n-2)-}$ et le nombre de ligands n qui le composent.

Ce sujet couvre une grande partie du programme et reste, dans l'ensemble, relativement proche du cours.

INDICATIONS

Partie I

- 3 Ne pas oublier qu'un atome donné peut appartenir à plusieurs mailles.
- 4 Faire un dessin clair et appliquer la géométrie élémentaire dans les triangles équilatéraux et rectangles.

Partie II

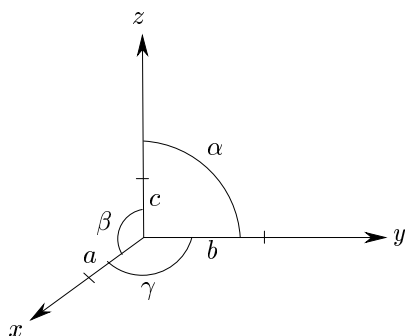
- 6 Observer la position relative des couples $\text{CdO}_{(s)}/\text{Cd}_{(s)}$ et $\text{ZnO}_{(s)}/\text{Zn}_{(s)}$.
- 7 Écrire la réaction qui forme de $\text{Cd}_{(s)}$ et déterminer le signe de l'affinité chimique.
- 9 Quel lien existe-t-il entre la variance et les paramètres d'état ?
- 10 Le système est composé de 3 phases (2 solides et une gazeuse).
- 11 Le système est composé de 2 phases.

Partie III

- 16 Écrire la réaction de formation de Hg_2^{2+} et de Cd_2^{2+} et discuter le signe de l'affinité chimique.
- 17 Écrire la loi de Nernst pour le couple $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}_{(s)}$.
- 18 Utiliser la définition du produit de solubilité et la valeur du pH de transition. Faire de même pour trouver la constante de formation du complexe.
- 19 Utiliser la définition du produit de solubilité pour éliminer $[\text{Cd}^{2+}]$ dans la loi de Nernst appliquée au couple $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}_{(s)}$.
- 20 Discuter suivant la position relative des couples $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$ et $\text{Cd (+II)}/\text{Cd}_{(s)}$. Pour cela, déterminer l'équation de la droite séparant HCdO_2^- et $\text{Cd}_{(s)}$.
- 21 Écrire le potentiel de chaque électrode en utilisant la définition de la constante de formation du complexe dans le compartiment 2.
- 22 Les ions CN^- sont en large excès : la quantité de matière d'ions cyanure dans le compartiment 2 peut être considérée comme égale à celle ajoutée.

I. CRISTALLOGRAPHIE

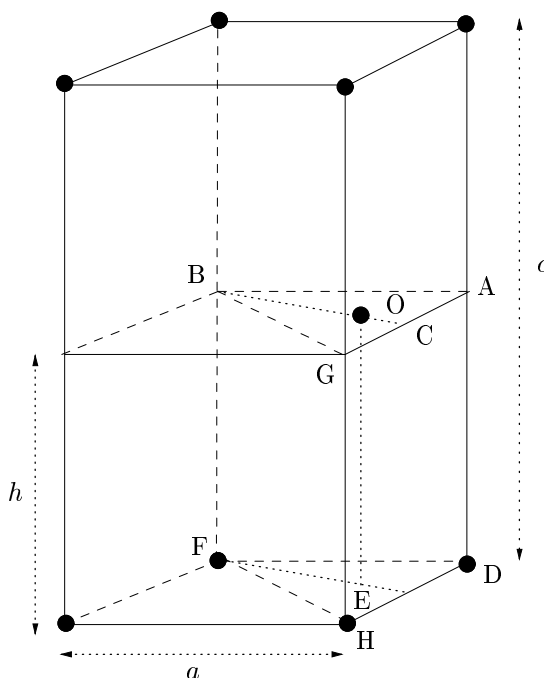
1 Les paramètres d'une maille élémentaire sont les longueurs a , b et c et les angles α , β et γ . Dans le cas d'un système hexagonal compact, comme le cadmium, on a les relations suivantes :



$$\begin{cases} a = b \neq c \\ \alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \\ \beta = \frac{2\pi}{3} \end{cases}$$

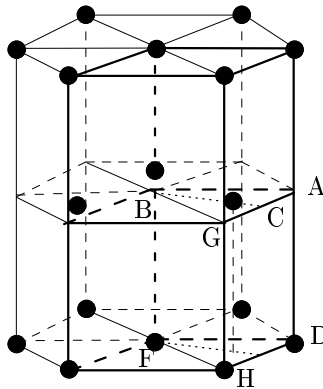
Par convention, a est selon l'axe des x , b selon y et c selon z (élévation verticale de la maille). On ne demande pas, dans cette question, la relation entre a et c .

2 La maille élémentaire de la structure hexagonale compacte se dessine de la manière suivante :



Les atomes se situent aux 4 sommets des faces supérieure et inférieure. Sur la face intermédiaire, il y a un atome qui forme le sommet d'un tétraèdre régulier avec les 3 atomes du dessus ou les 3 atomes du dessous.

Pour bien comprendre d'où vient le mot « hexagonal », on peut dessiner la maille élargie de la structure hexagonale compacte :



3 Dans la maille élémentaire de la structure hexagonale compacte, on compte :

- 8 atomes aux sommets des faces supérieure et inférieure qui sont en commun avec 8 mailles : $8 \times \frac{1}{8} = 1$;
- 1 atome situé sur la face intermédiaire : $1 \times 1 = 1$.

La maille élémentaire du cadmium comporte donc :

2 atomes par maille

4 On se place dans le triangle équilatéral ABG. La droite (BC) est la médiatrice du segment [AG] donc $AC = \frac{a}{2}$. En appliquant le théorème de Pythagore dans le triangle ABC, rectangle en C, il vient :

$$BC = \sqrt{AB^2 - AC^2} = \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

