

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 2003

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 2003-Filière MP

Cet énoncé comporte 6 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

LE CADMIUM

Métal découvert en 1817 par Stromeyer. Au cours d'une inspection de pharmacie de Hanovre, Stromeyer constata que certains échantillons de carbonate de zinc, dissous dans un acide, donnaient un précipité jaune avec de l'hydrogène sulfuré ; il isola le métal de ce sulfure et lui donna le nom de cadmium. On rencontre le cadmium dans presque tous les minerais de zinc, en particulier dans la blende et le carbonate de zinc qui peuvent en contenir jusqu'à 3 %.

I Cristallographie

Le cadmium cristallise dans le système hexagonal compact.

- 1- La symétrie hexagonale impose certaines caractéristiques aux six paramètres de la maille élémentaire a , b , c , α , β et γ . Rappeler sans démonstration les contraintes qui leur sont imposées (la relation entre c et a n'est pas demandée).
- 2- Représenter la maille élémentaire de la structure hexagonale compacte idéale et préciser les positions des atomes.
- 3- Déterminer le nombre d'atomes que contient la maille élémentaire du cadmium.
- 4- Établir les relations liant les paramètres a et c de la maille au rayon r de l'atome ainsi que la relation entre c et a .

5- On a, en réalité, $c/a = 1,89$ pour le cadmium. Que peut-on en conclure ?

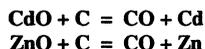
Données : $\sqrt{2} \approx 1,41, \sqrt{3} \approx 1,73$.

II Thermodynamique

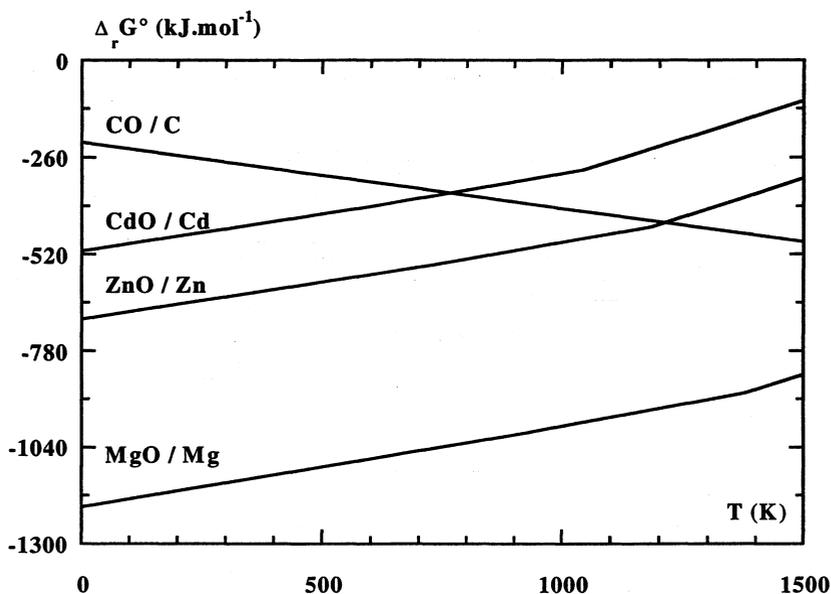
Remarque : dans tout le problème, les gaz seront supposés parfaits

II-1 Métallurgie du cadmium

Le plus souvent, l'élaboration du métal repose sur une réaction commune avec le zinc : le mélange d'oxydes (contenant jusqu'à 10 % de cadmium) est réduit par le carbone vers 1200 K :



On donne ci-dessous le diagramme d'Ellingham faisant intervenir les couples CdO/Cd, ZnO/Zn, MgO/Mg et CO(g)/C(s).



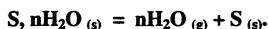
Les oxydes CdO, ZnO et MgO, ainsi que le carbone C sont en phase solide dans toute la plage de température considérée. CO est gazeux dans toute la plage d'intérêt pratique. Pour $P = P^\circ = 1$ bar, la température d'ébullition du zinc est de 1180 K, la température d'ébullition du cadmium est de 1040 K.

6- Pourquoi peut-on préparer assez facilement du cadmium pur à partir d'un mélange d'oxydes de cadmium et de zinc ?

7- WINKLER a proposé une méthode de préparation du cadmium en réduisant son oxyde (pur dans ce cas) par le magnésium Mg. Justifier cette méthode d'un point de vue thermodynamique (on fera une démonstration rigoureuse faisant intervenir l'affinité chimique).

II-2 Hydrates de sel

L'équilibre entre la forme anhydre (S), une forme hydratée (S, nH₂O) d'un sel solide et la vapeur d'eau s'écrit :



Soit ε la quantité moyenne d'eau fixée (exprimée en moles), à l'état solide, par mole de S (par exemple, $\varepsilon = n$ pour l'hydrate S, nH₂O pur). Cette grandeur permet de caractériser globalement le système mais on rencontre, selon la nature du sel S, deux situations très différentes :

- certains sels forment des composés définis, de composition fixée S, nH₂O : une valeur de ε strictement comprise entre 0 et n correspondra donc à un mélange des deux solides purs totalement non miscibles S et S, nH₂O ;
- d'autres sels forment des solutions solides dont la composition varie continûment de S à S, nH₂O. Dans ce cas, il n'y a qu'un solide de composition S, εH_2O , ε pouvant varier de 0 à n.

Nous allons chercher à déterminer dans quelle catégorie se situe le sulfate de cadmium CdSO₄.

Étude isotherme :

8- Proposer un dispositif expérimental permettant de mesurer ε en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau P_{H₂O}, à l'équilibre et à température constante.

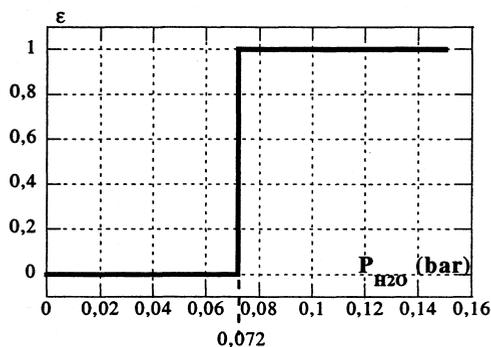
La courbe ainsi obtenue est traditionnellement appelée « isotherme d'équilibre ».

9- Définir la variance d'un système et donner une relation permettant de la calculer.

10- Calculer la variance si l'on suppose que coexistent les deux phases solides S et S, nH₂O à l'équilibre. Que peut-on alors conclure si la température est imposée ?

11- Répondre aux mêmes questions si l'on suppose qu'il n'existe qu'une seule phase solide S, εH_2O .

La courbe expérimentale obtenue pour T = 165 °C est la suivante :



12- A partir de cette courbe, déterminer à quel type de système (deux composés définis ou une solution solide) appartient le sulfate de cadmium.

13- Indiquer quelles sont les phases solides en présence :

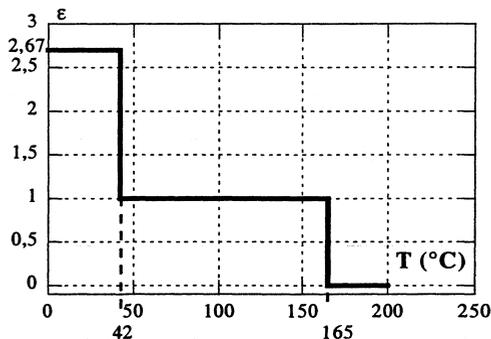
- pour P_{H₂O} < 0,072 bar,
- pour P_{H₂O} = 0,072 bar,
- pour P_{H₂O} > 0,072 bar.

Justifier l'allure de la courbe décrivant l'évolution de ε avec P_{H₂O}.

Étude isobare :

On considère maintenant une expérience où l'on fait varier la température à pression de vapeur d'eau constante (égale à 0,072 bar). La température initiale est de 200 °C, et on la fait diminuer par paliers successifs jusqu'à 25 °C. Après chaque décrétement de température, on attend suffisamment longtemps pour que le système soit à l'équilibre.

Le résultat expérimental obtenu est représenté sur la figure suivante :



14- Dédurre de ce résultat expérimental l'existence d'un troisième solide, dont on donnera la composition et le domaine d'existence à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,072$ bar.

III Oxydo-réduction en solution aqueuse

On prendra, dans cette partie : $\frac{RT}{F} \cdot \ln(x) = 0,06 \log(x)$, F étant la constante de Faraday.

III-1 Généralités

15- Déterminer la structure électronique de l'atome de cadmium ($Z = 48$). Quel est le degré d'oxydation le plus probable du cadmium ?

16- Hg a la capacité de former une liaison Hg-Hg pour donner l'ion Hg_2^{2+} . Cette tendance est beaucoup moins marquée pour Cd. Justifier ce phénomène à partir des données suivantes :

$$\begin{array}{ll} E^\circ(\text{Cd}_2^{2+}/\text{Cd}) & = -0,20 \text{ V} & E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}_2^{2+}) & = -0,60 \text{ V} \\ E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) & = 0,80 \text{ V} & E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) & = 0,91 \text{ V} \end{array}$$

III-2 Diagramme potentiel-pH

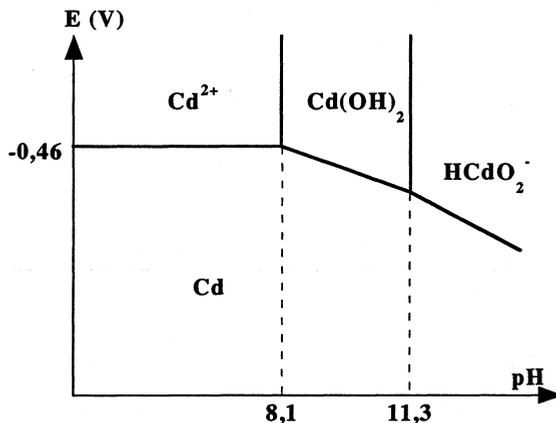
On donne le diagramme E-pH suivant, tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à 10^{-2} mol.L⁻¹.

17- Déterminer $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ en utilisant à bon escient le diagramme.

18- Calculer le produit de solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2(s)$ et la constante de formation de HCdO_2^- à partir de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et OH^- .

19- Donner l'équation de la droite séparant le domaine de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ du domaine de Cd .

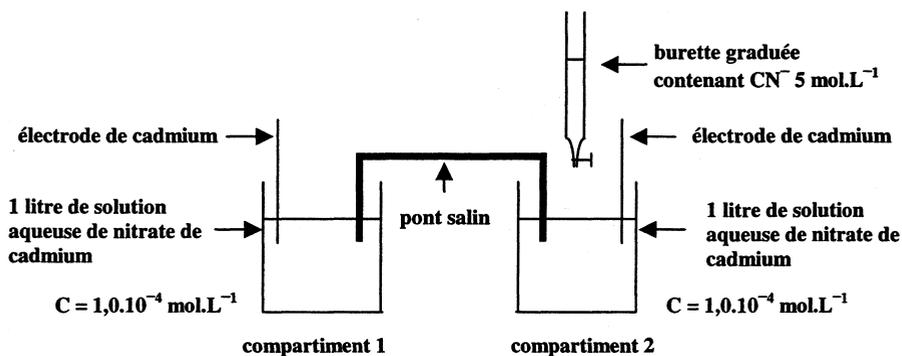
20- Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau (on donne $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ et $25 \text{ }^\circ\text{C}$) ? Discuter suivant les valeurs du pH.



III-3 Complexe cyanuré du cadmium

L'ion cyanure CN^- donne avec les ions cadmium Cd^{2+} un complexe stable de formule $[\text{Cd}(\text{CN})_n]^{(n-2)-}$. On cherche à déterminer expérimentalement la constante de formation K de ce complexe et l'indice de coordination entier n .

On réalise pour cela une pile formée de deux compartiments reliés par un pont salin :



Dans le compartiment (2), on verse des volumes V_{CN^-} de solution de cyanure de potassium de concentration molaire 5 mol.L^{-1} . On mesure la force électromotrice $e = E_1 - E_2$ (E_i représentant le potentiel dans le compartiment i) de la pile formée pour différents volumes de la solution de cyanure versés. Les résultats sont à 298 K :

| | | | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| V_{CN^-} (mL) | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 12,0 | 16,0 | 20,0 |
| e (mV) | 327 | 363 | 384 | 399 | 420 | 435 | 447 |

On pourra négliger l'effet de dilution dû à l'addition de la solution de cyanure et, la concentration des ions CN^- dans cette solution étant très élevée, on pourra considérer que pour toutes les valeurs de V_{CN^-} indiquées, CN^- est en large excès, après formation du complexe, dans le compartiment (2).

21- Ecrire la relation existant entre e, K, n et $[\text{CN}^-]$, concentration des ions CN^- dans le compartiment (2).

22- Montrer qu'il est possible, dans les conditions expérimentales proposées, de déterminer graphiquement K et n.

23- En déduire la valeur de n ainsi qu'une valeur approchée de K.

Données numériques : $\log 2 = 0,3$
 $\log 3 = 0,48$
 $\log 5 = 0,7$.

FIN DE L'ENONCE.