

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE
L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DE 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 2009

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 : Télécom SudParis (ex INT), ENSTIM, TPE-EIVP.

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

CHIMIE 2009-Filière PSI

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 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

L'OR

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

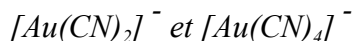
- 1-** Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome d'or. Identifier les électrons de valence de l'or.
- 2-** L'or constitue une exception à l'application de ces règles. Une stabilisation énergétique assez forte se produit si les orbitales *d* sont totalement remplies. En déduire la configuration électronique réellement observée pour l'atome d'or dans l'état fondamental.
- 3-** L'or métallique cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (C.F.C.). Les atomes d'or, occupant les noeuds de ce réseau, sont supposés être des sphères rigides de rayon $R(\text{Au})$. Fournir une représentation perspective de la maille conventionnelle. Situer précisément les atomes d'or.

4- La structure est dite *compacte*. Que signifie cette affirmation ? Calculer numériquement le paramètre de maille a associé à la maille conventionnelle.

En solution aqueuse, outre l'or métallique, on rencontre l'or au degré d'oxydation I et au degré d'oxydation III.

5- En considérant les valeurs des potentiels standard, quel équilibre chimique peut-on écrire entre ces différentes espèces ? Comment s'appelle cette réaction ?

En présence d'ions cyanure, les ions de l'or forment les complexes :



6- Calculer les potentiels standard des couples :



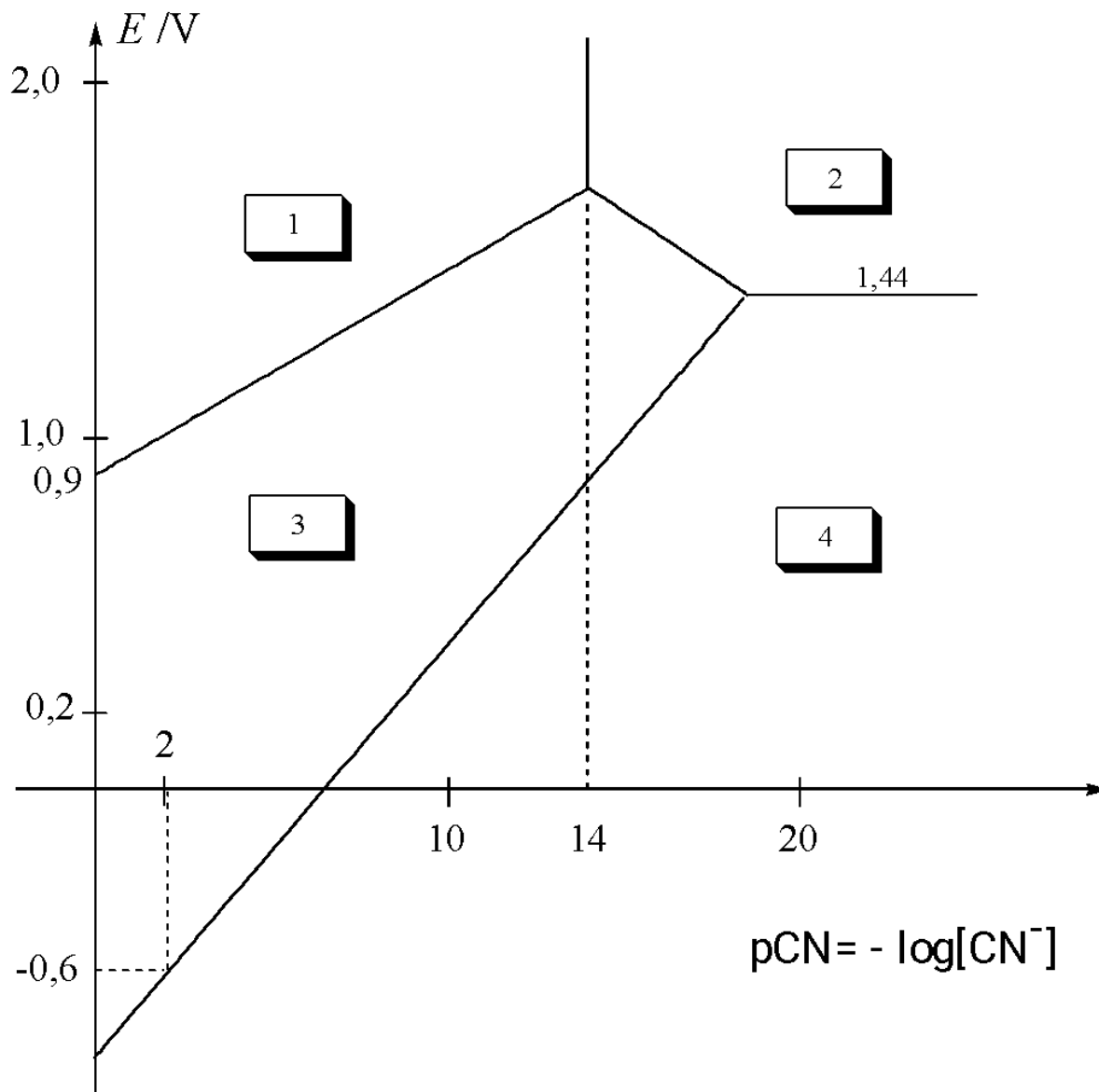
Quel est l'effet des ions cyanure sur la stabilité de Au^+ en solution aqueuse ?

Les déchets électroniques (ou scraps) sont considérés comme des matériaux intéressants à recycler car ils contiennent d'une part des métaux précieux : Au (2 à 3 g/tonne), Ag, Pt....et d'autre part des métaux lourds, dangereux pour l'environnement. A titre de comparaison, la teneur moyenne des minerais naturels d'or ont une teneur moyenne de 5g / tonne...

Après démantèlement, suivi d'un traitement mécanique, un des procédés de recyclage de l'or à partir de scraps consiste en un traitement hydrométallurgique.

Lixiviation cyanurée :

Le diagramme E-pCN de l'or est un analogue des diagrammes E-pH. Il est adapté à l'étude de phénomènes engageant l'or ou ses ions en milieu cyanuré (CN^-). En abscisse figure la valeur de $p\text{CN} = -\log[\text{CN}^-]$. La concentration de tracé est prise égale à $c_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La température est fixée à 25°C.



7- Identifier chacune des espèces présentes dans le diagramme. Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité (existence ou prédominance) en justifiant succinctement. On raisonnera par analogie avec les diagrammes potentiel-pH.

8- Déterminer à l'aide du diagramme la valeur de la constante globale de formation du complexe $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, la comparer avec celle donnée en annexe.

9- Déterminer par calcul le coefficient directeur de la droite séparant les domaines 2 et 3.

On cherche à utiliser le diagramme pour comprendre le procédé d'extraction de l'or métallique des minerais. On opère pour une valeur fixée $[\text{CN}^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (et $\text{pH} = 10,5$), on injecte du dioxygène sous la pression de 0,2 bar.

10- Calculer dans ce procédé le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple $O_2(g)/H_2O$ (avec une décimale). Que se passe-t-il au contact de l'or ? Justifier succinctement en utilisant le diagramme puis proposer une équation de la réaction.

11- En quoi ce processus permet-il d'extraire de l'or ? Quel genre d'étape faudra-t-il envisager ultérieurement pour récupérer $Au(s)$? Quel réactif proposez-vous (vous écrirez l'équation-bilan) ?

Pré-affinage :

L'or ainsi récupéré peut encore contenir jusqu'à 5 % d'impuretés (Ag, Zn...).

Le procédé Miller consiste à injecter du dichlore gazeux dans l'alliage (Au, Ag, Zn...) en fusion (à 1400 K)

A partir des constituants de l'alliage on peut envisager, par réaction avec le dichlore gazeux, la formation des chlorures suivants: $AgCl$; $ZnCl_2$. L'or ne réagit pas dans ces conditions.

Par analogie avec les diagrammes d'Ellingham, on peut tracer le diagramme $\Delta_r G^\circ = f(T)$ des chlorures.

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

13- Ecrire l'équation-bilan d'oxydation de Ag en $AgCl$ à 1400 K, rapportée à une mole de dichlore. Calculer la variance du système et la commenter.

14- Etablir l'expression $\Delta_r G^\circ = f(T)$ pour cette réaction dans l'intervalle de température [1300 K; 1500 K], grâce aux valeurs des grandeurs thermodynamiques données en fin d'énoncé.

15- Calculer, à 10% près, la pression de dichlore satisfaisant à l'équilibre ($Ag/AgCl$) à 1400 K. Conclusion ?

16- En considérant les températures de changement d'état de l'or et des différents chlorures, expliquer comment le traitement de l'alliage en fusion par Cl_2 permet d'affiner l'or.

Affinage par électrolyse à anode soluble.

L'or ainsi obtenu a un titre supérieur à 995/1000. Pour obtenir de l'or de grande pureté, on opère par électrolyse à anode soluble.

Cette méthode permet d'obtenir de l'or à 999,9/1000.

On admettra que le métal à purifier contient uniquement Au et Ag, et que l'électrolyte est une solution aqueuse contenant : H_2O , H^+ , Cl^- et Au^{3+}

17- Rappeler à l'aide d'un schéma le principe d'un affinage par électrolyse à anode soluble.

18- Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se produire à la cathode et à l'anode ? En supposant que toutes les réactions électrochimiques sont des systèmes rapides, sauf l'oxydation de l'eau (surtension = 0,5V), tracer (approximativement) les courbes intensité-potentiel pour ces réactions.

19- Quelle est l'équation-bilan de l'électrolyse lorsqu'une différence de potentiel de 0,5 V est appliquée entre les deux électrodes? Comment varie la concentration en ion Au^{3+} dans la solution ?

20- Pour une densité de courant de 600 A.m^{-2} , on applique une différence de potentiel de 0,64 V. Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire au raffinage de 1 kg d'or. (On considère que le rendement faradique est de $\rho_f = 0,965$).

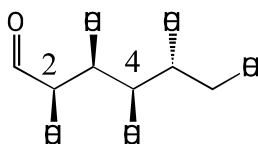
Chimie organique et composés de l'or

Les recherches concernant les propriétés catalytiques de l'or finement divisé sont actuellement très actives. Une des caractéristiques des catalyseurs à base d'or est leur forte sélectivité dans les réactions d'hydrogénation. Un enjeu industriel est la purification des alcènes destinés à la polymérisation. Par exemple l'or est plus actif pour la transformation de l'éthyne en chlorure de vinyle par HCl que les catalyseurs commerciaux habituels.

21- Donner la formule semi-développée du chlorure de vinyle (ou chloroéthène). Cette molécule peut jouer le rôle de monomère et subir une réaction de polymérisation. Fournir la formule du polymère en précisant simplement son motif. On raisonnera par analogie avec la formation du méthacrylate de méthyle (ou 2-méthyl-prop-2-énoate de méthyle).

22- Sur l'exemple du méthacrylate de méthyle, fournir le mécanisme de la réaction de polymérisation anionique. On pourra supposer la réaction amorcée par un anion A^- et le milieu aprotique (pas de phase de rupture).

Des solutions d'or colloïdal sont capables d'oxyder sélectivement le glucose en acide gluconique. Le glucose a pour structure :

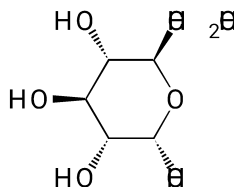


23- La molécule est-elle chirale ? Justifier simplement.

24- Donner le descripteur stéréochimique (R ou S) relatif à chacun des atomes de carbone asymétrique 2 et 4. Préciser clairement l'ordre de priorité des substituants.

25- Quelles fonctions chimiques retrouve-t-on dans la molécule de glucose ?

Dans certaines conditions, le glucose est présent sous forme cyclisée (forme α -D-(+)-glucopyranose), dont la structure est :



26- Cette molécule est-elle chirale (justifier) ? Comment cela se manifeste-il expérimentalement ?

Données :

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

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

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

Numero atomique : $Z(\text{Au})=79$

Masse molaire : $M(\text{Au})=197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rayon atomique : $R(\text{Au})=144 \text{ pm}$

Chimie des solutions :

Potentiels standard à 298 K:

$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au(s)})=1,50 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+)=1,41 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au(s)})=1,68 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O})=1,23 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)})=-0,76 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn(s)})=-1,26 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)})=0,22 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1,36 \text{ V}$

Constantes globales de formation:

$$\beta([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 10^{38}$$

$$\beta([\text{Au}(\text{CN})_4]^-) = 10^{56}$$

$$\beta([\text{Au}(\text{Cl})_4]^-) = 10^{22}$$

	$T^\circ(\text{fusion})$ (K)	$T^\circ(\text{ébullition})$ (K)	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{r}}H^\circ$ (kJ/mol)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)

Ag	1234	2485	11		41
Au	1338	3080			
AgCl	728	1823	13	-127	96
Zn	692	1180			
ZnCl₂	548	1029			
Cl₂					220

FIN DE L'ENONCE