



ÉPREUVE SPÉCIFIQUE-FILIÈRE TSI

CHIMIE

DURÉE : 3 heures

L'usage des calculatrices programmables et alphanumériques est autorisé sous réserve des dispositions définies dans la circulaire N° 86-228 du 28 juillet 1986.

Il est rappelé aux candidats qu'il sera tenu compte de la présentation et de la rédaction des copies.

L'épreuve comporte deux parties A et B indépendantes.

A l'intérieur de chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.

Le document I, est à rendre, non plié dans la copie.

Notation un composé A sera noté $A_{(g)}$ en phase gazeuse, $A_{(s)}$ en phase solide, $A_{(l)}$ en phase liquide et A en solution aqueuse.

PARTIE A : OBTENTION DU MERCURE
--

L'élément mercure Hg existe à l'état naturel sous forme de sulfure mercurique HgS appelé cinabre. L'obtention du mercure nécessite le grillage du sulfure mercurique en présence de dioxygène pour former l'oxyde mercurique HgO qui se décompose facilement à chaud en mercure gazeux.

Données: Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits.

Le mercure Hg est à l'état liquide à 25 °C sous $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Numéro atomique du soufre S : $Z = 16$

Corps	$\text{Hg}_{(l)}$	$\text{HgO}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$
Entropie molaire standard à 298 K: $S_m^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	76,0	70,3	205,0
Enthalpie standard de vaporisation à 298 K: $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	58,1		
Température d'ébullition sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$: $T_E (\text{K})$	630		

I - Structure du sulfure mercurique.

1. Ecrire la configuration électronique de l'atome de soufre S dans l'état fondamental. Citer un autre élément appartenant à la même colonne de la classification périodique.

Tournez la page S.V.P.

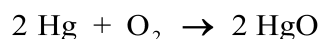
2. Une variété de HgS peut être modélisée par un cristal ionique constitué de l'anion le plus stable de l'élément S.

- Quel est cet anion ? Justifier en écrivant sa configuration électronique.
- Sous quelle forme se trouve l'élément mercure dans ce cristal ? Justifier. Quel est son nombre d'oxydation ?

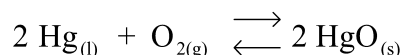
II - Etude de la stabilité de l'oxyde mercurique.

Le document I joint représente les diagrammes d'Ellingham, donnant l'enthalpie libre standard de quelques réactions d'oxydation par le dioxygène, ramenées à une mole de dioxygène gazeux.

- A quelle condition obtient-on des portions linéaires sur ces diagrammes ?
- Que représentent l'ordonnée à l'origine et la pente d'une droite ?
- Afin d'analyser la stabilité de l'oxyde mercurique, on étudie le diagramme associé à la réaction :



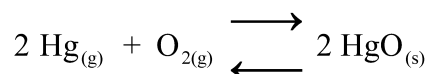
- A l'aide du diagramme d'Ellingham et du résultat de la question II.2., prévoir quelle est l'influence d'une augmentation de température, à pression et composition constantes sur l'équilibre (1) :



- Comment explique-t-on la présence d'un changement de pente sur la courbe d'Ellingham ? Calculer la pente de la portion (a) et comparer avec le graphe.
- Exprimer l'affinité chimique de la réaction (1) en fonction de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ de la réaction, de la pression P_{O_2} , en dioxygène et de la température T. Peut-on obtenir du mercure Hg liquide par simple chauffage de HgO solide sous $P_{\text{O}_2} = 0,2$ bar (pression en dioxygène dans l'air atmosphérique) ?

Justifier en traçant sur le document I le graphe donnant $RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}$ en fonction de la température pour cette valeur de P_{O_2} .

- On souhaite obtenir du mercure Hg gazeux sous la pression partielle $P_{\text{Hg}} = 1$ bar. En appliquant le raisonnement du 3. c) à la réaction (1') :



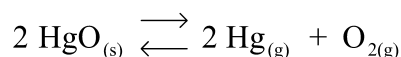
montrer que cette obtention est possible par simple chauffage de HgO solide au-delà d'une température T_m , la pression en dioxygène étant fixée toujours à 0,2 bar. Déterminer la valeur de T_m à partir du graphe précédent.

- Le zinc Zn qui est situé dans la même colonne que le mercure n'est pas obtenu industriellement par simple chauffage de son oxyde ZnO.

- a) En justifiant à l'aide du document I, préciser quel est le problème pratique posé par l'obtention de Zn gazeux par simple chauffage de l'oxyde ZnO. (On considérera $P_{Zn} = 1 \text{ bar}$ et $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$.)
- b) Toujours en justifiant à l'aide du document I, proposer deux réducteurs permettant d'obtenir le zinc à partir de son oxyde. Pour chacun d'eux, préciser le domaine de température dans lequel la méthode est envisageable ainsi que la phase sous laquelle se trouvera le zinc.

III - Etude thermodynamique de la décomposition thermique de HgO.

A $T_1 = 850 \text{ K}$, l'oxyde mercurique se décompose en mercure gazeux et dioxygène selon:



A cette température la constante de l'équilibre précédent vaut $K_1 = 420$.
La décomposition sera étudiée par la suite dans un récipient fermé.

- On chauffe 0,5 mol de HgO solide à 850 K dans un récipient fermé de volume invariable $V = 2,24 \text{ L}$ dans lequel on a préalablement fait le vide.
Calculer, à l'équilibre, les pressions partielles P_{Hg} du mercure et P_{O_2} du dioxygène, ainsi que le nombre de moles de HgO restant.
- On augmente le volume du récipient à température constante.
 - Calculer le volume du récipient à partir duquel l'équilibre est rompu à 850 K.
 - Représenter à $T_1 = 850 \text{ K}$ l'allure de la courbe donnant la pression totale dans le récipient en fonction de son volume V pour $V \geq 2,24 \text{ L}$.

PARTIE B : LE MERCURE ET SES IONS EN SOLUTION AQUEUSE .

Dans cette partie les degrés d'oxydation à considérer pour l'élément Hg sont les degrés 0, +I, et +II.

Le mercure liquide $\text{Hg}_{(l)}$ est seul dans sa phase. La température sera toujours égale à 298 K.

Données :

masses atomiques molaires en mol^{-1} : Hg: 200,6 0 : 16,0 H : 1,0
1 faraday = $1 F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

En solution aqueuse à 298 K:

$$\frac{RT}{F}$$

On prendra $\frac{RT}{F} \ln(10) \cong 0,06 \text{ V}$.

Produit ionique de l'eau K_e : $K_e = 10^{-14}$

Produits de solubilité K_s : $(\text{Hg}(\text{OH})_{2(s)})$: $K_{s1} = 2,36 \cdot 10^{-26}$ $(\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)})$:
 $K_{s2} = 7,08 \cdot 10^{-18}$

Potentiels standard à pH = 0 :

Couple Ox/Red	$\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_{(l)}$	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_{(l)}$	$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}$
$E^0 \text{ (V)}$	0,80	0,91	0,85	1,23	- 0,76

Tournez la page S.V.P.

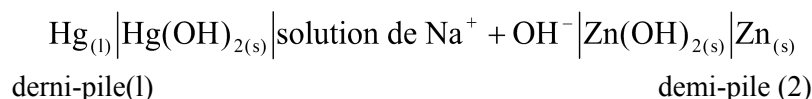
Tournez la page S.V.P.

I - Les solutions aqueuses d'ion mercureux.

1. L'ion mercureux existe en solution aqueuse acide sous la forme d'un ion condensé dimère de formule Hg_2^{2+} . Ecrire la demi-équation rédox associée au couple ($\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$)
2. L'ion mercureux Hg_2^{2+} est oxydé en solution aqueuse acide en ion mercurique Hg^{2+} par le dioxygène O_2 atmosphérique qui se dissout dans l'eau.
Justifier qualitativement cette observation pour $\text{pH} = 0$ et écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation.
3. Afin de conserver une solution acide d'ions Hg_2^{2+} au laboratoire, on y introduit quelques gouttes de mercure Hg liquide. Les ions Hg_2^{2+} sont ainsi régénérés, au fur et à mesure de leur oxydation par le dioxygène atmosphérique.
 - a) Quelle réaction peut se produire entre l'ion mercurique Hg^{2+} et le mercure Hg introduit ? Justifier.
 - b) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction rapportée à une mole de Hg_2^{2+} .
4. Application: Une solution S, de concentration initiale $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en ion Hg_2^{2+} a été partiellement oxydée par O_2 dissous. Elle contient maintenant $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Hg^{2+} et on considère qu'il ne reste plus de O_2 dans cette solution.
 - a) Quelle est la concentration des ions Hg_2^{2+} restant dans cette solution ?
 - b) Afin de régénérer les ions mercureux, on ajoute sans variation de volume quelques gouttes de mercure liquide. Quelle est la concentration en ion Hg^{2+} après cette addition sachant qu'il reste du mercure liquide? Quel est le pourcentage des ions Hg^{2+} ainsi éliminés ?

II - Utilisation du mercure au degré +II dans la pile au mercure ou « pile bouton »

La pile au mercure appelée communément « pile bouton » à cause de sa forme intervient dans de nombreux appareils électroniques. Sa description simplifiée est schématisée ci-dessous :



La demi-pile (1) contient du mercure $\text{Hg}_{(l)}$ au contact d'hydroxyde mercurique $\text{Hg(OH)}_{2(s)}$ et d'une solution de soude concentrée.

La demi-pile (2) contient du zinc $\text{Zn}_{(s)}$ au contact d'hydroxyde de zinc $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ et de la même solution de soude concentrée.

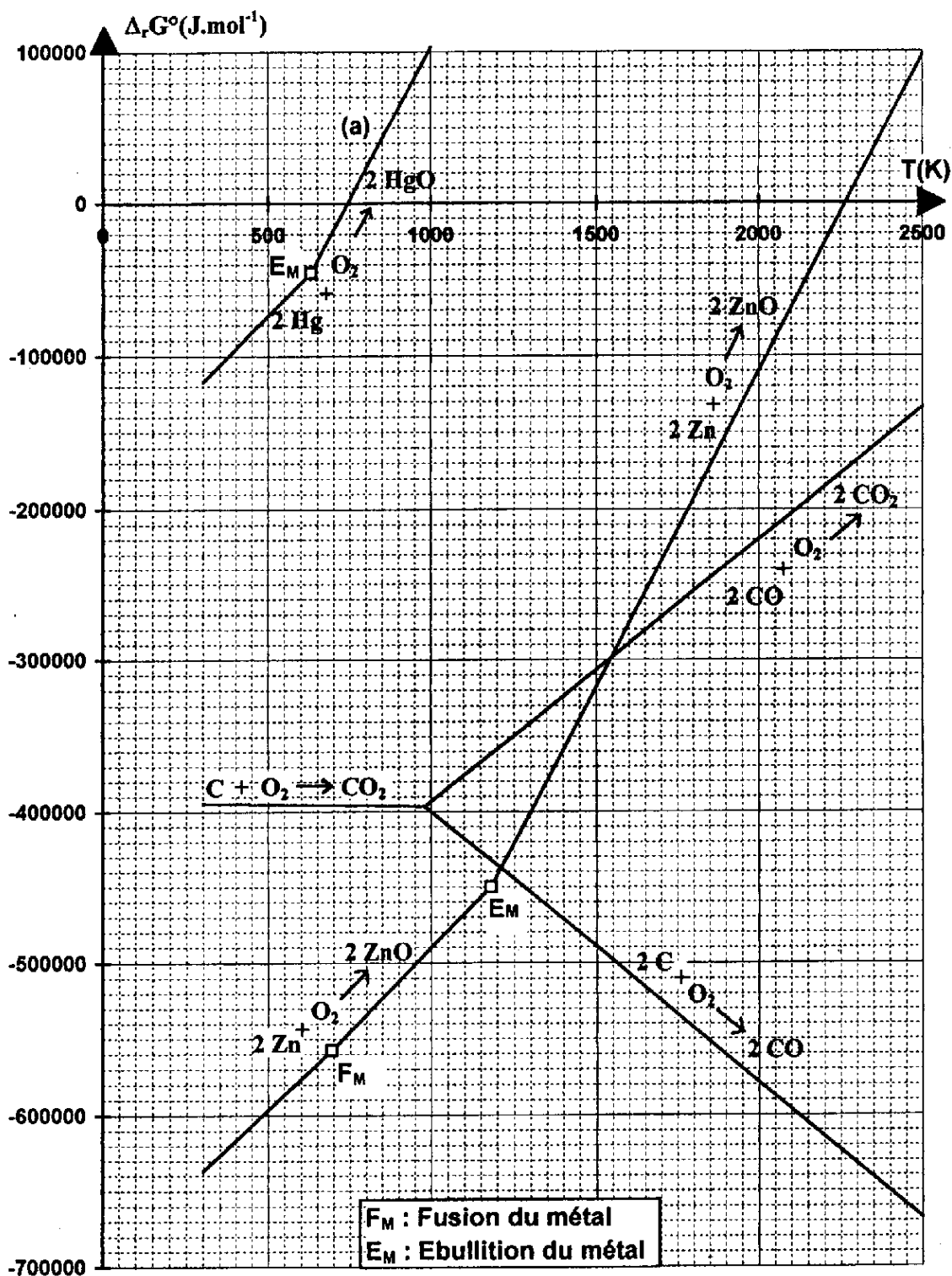
1. a) Exprimer les potentiels $E_{(1)}$ et $E_{(2)}$ des couples redox de chaque demi-pile en fonction des potentiels standard fournis, des produits de solubilité des hydroxydes, du produit ionique de l'eau et du pH de la solution de soude. Donner les expressions numériques de $E_{(1)}$ et $E_{(2)}$ en volt, en fonction du pH ; en déduire le pôle positif et le pôle négatif de la pile.

- b)** Montrer que la force électromotrice, $\mathcal{E}$, de la pile est indépendante de la concentration en électrolyte. Quelle est sa valeur ?
- 2. a)** Ecrire les équations des réactions électrochimiques à chaque électrode ainsi que l'équation bilan de la réaction se produisant dans la pile entre les espèces solides.
- b)** On veut conférer à cette pile une autonomie de 2 A.h à 298 K (c'est à dire que la pile est capable de délivrer une intensité de 2 A pendant 1 h avant d'être utilisée). Quelle masse minimale de $\text{Hg(OH)}_{2(s)}$ doit-on utiliser ?

Fin de l'énoncé

DOCUMENT I : Diagramme d'Ellingham

Tracé relatif à une mole de $O_{2(g)}$



N°
.../...

