

CCP Chimie MP 2010 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Jules Valente (Chimie ParisTech) ; il a été relu par Sandrine Brice-Profeta (Professeur agrégé en école d'ingénieur) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

Ce sujet est centré sur l'élément zinc dont de nombreux aspects sont étudiés au cours des cinq parties que comporte l'énoncé.

- Les deux premières parties traitent du zinc comme élément d'alliage dans un laiton. Après quelques équations d'oxydation-réduction, des bilans de matière permettent de remonter à la composition de l'alliage. Malgré une grande ressemblance entre les parties A et B, elles sont indépendantes. Il ne faut donc pas trop se précipiter et éviter de considérer les hypothèses formulées dans la première comme acquises dans la seconde.
- La partie C se focalise sur la séparation en solution aqueuse d'ions cuivriques et zinciques. La détermination des domaines de pH de précipitation des différentes espèces est probablement l'exercice le plus calculatoire de l'épreuve. Il faut lui consacrer du temps.
- La partie D est consacrée à la cristallographie. Pour réussir cette partie, seules quelques notions de cours sont nécessaires. Si vous les maîtrisez, ce sont des points facilement gagnés.
- Enfin, la dernière partie traite de la réduction en phase solide de l'oxyde de zinc. Les questions ne comportent ni piège ni calcul compliqué et peuvent ainsi être traitées en un laps de temps réduit, à l'exception de la question E.2.2 qui demande de déterminer les pressions partielles de constituants gazeux en équilibre.

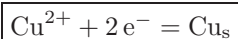
Comme souvent, il était profitable de commencer par lire, ou du moins survoler, l'intégralité du sujet. Les parties étant largement indépendantes, on pouvait les traiter dans n'importe quel ordre afin d'accorder la priorité aux thèmes que l'on connaît le mieux. Le jour de l'épreuve, il aurait été dommage de sécher longuement sur les parties A, B et C en laissant de côté les parties D (facile) et E (rapide).

INDICATIONS

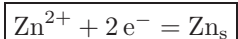
- A.4.2 Déterminer tout d'abord le réactif limitant et l'avancement maximal.
- B.1 Il est normal de trouver le résultat de la question suivante au cours de la résolution de celle-ci.
- C.3 Trouver une inégalité vérifiée par $[S^{2-}]$ en partant de la définition du produit de solubilité.
- C.4 Comment relier les deux constantes d'acidité aux concentrations $[S^{2-}]$, $[H_2S]$ et $[H^+]$?
- C.5 Réutiliser la méthode employée pour le zinc et comparer les deux domaines de pH obtenus.
- D.1 Seul un calcul du nombre d'atomes dans la maille est nécessaire pour répondre à la question.
- E.2.2 Écrire le quotient de réaction et exprimer les différentes pressions partielles à l'aide d'un tableau d'avancement.

A. OXYDATION D'UN LAITON

A.1.1 Le passage de l'ion cuivrique Cu^{2+} au cuivre métallique Cu_s se fait par captation de deux électrons.



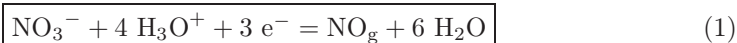
A.1.2 Comme dans le cas précédent, le passage de l'ion zincique Zn^{2+} au zinc métallique Zn_s se fait par captation de deux électrons.



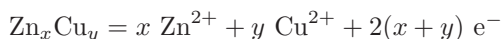
A.1.3 Calculons le degré d'oxydation de l'azote dans chacune des espèces du couple oxydant-réducteur considéré.

- monoxyde d'azote NO : $\text{n.o.}(\text{N}) = 0 - \text{n.o.}(\text{O}) = 0 - (-\text{II}) = +\text{II}$
- ion nitrate NO_3^- : $\text{n.o.}(\text{N}) = -\text{I} - 3 \text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I} - 3 \times (-\text{II}) = +\text{V}$

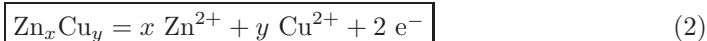
Pour passer d'une espèce à l'autre, un transfert de trois électrons est donc nécessaire. Après s'être assuré de la conservation de la charge et de la matière par ajout d'ions oxonium H_3O^+ et de molécules d'eau H_2O , on aboutit à l'équation (1) :



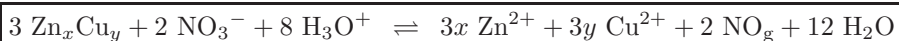
A.2.1 La demi-équation électronique est similaire à celles obtenues avec les métaux purs. Seuls les coefficients stœchiométriques diffèrent.



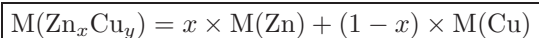
Or, selon l'énoncé, la somme $(x+y)$ est égale à 1. On obtient donc l'équation (2) :



A.2.2 Pour obtenir l'équation recherchée, il suffit de combiner les équations (1) et (2) pour un échange de six électrons.



A.3 La masse molaire du laiton est égale à la somme des masses molaires des différents constituants de l'alliage, pondérées par leurs fractions atomiques dans l'alliage.



A.4.1 La quantité d'acide nitrique introduite dans le bécher se calcule en faisant le rapport de la masse introduite sur la masse molaire du composé.

$$n_{\text{HNO}_3} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3}}$$

On détermine la masse d'acide nitrique à l'aide de la masse volumique et du volume de la solution employée. La fraction massique en acide de la solution étant de 0,65, il ne faut pas oublier de prendre en compte ce facteur numérique dans le calcul.

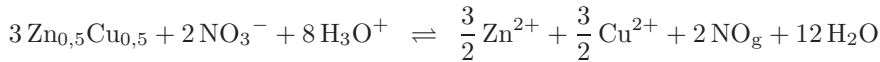
$$m_{\text{HNO}_3} = 0,65 \rho \times V_{\text{introduit}}$$

$$n_{\text{HNO}_3} = \frac{0,65 \rho \times V_{\text{introduit}}}{M_{\text{HNO}_3}}$$

Application numérique :

$$n_{\text{HNO}_3} = 7,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

A.4.2 L'équation bilan de la question A.2.2 s'écrit, dans le cas particulier où $x = y = 0,5$:



D'après la question précédente, on connaît les quantités de matière initiales des ions H_3O^+ et NO_3^- . En effet, l'acide nitrique étant un acide fort, il est totalement dissocié, d'où

$$n_{\text{HNO}_3} = n^i_{\text{H}_3\text{O}^+} = n^i_{\text{NO}_3^-} = 7,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La quantité de matière initiale de laiton est :

$$n^i_{\text{laiton}} = \frac{1,5484}{0,5 \times 65,390 + 0,5 \times 63,546} = 2,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

On peut désormais calculer l'avancement chimique ξ en envisageant chacun des réactifs comme limitant.

- si NO_3^- est le réactif limitant, $\xi = \frac{7,22}{2} \cdot 10^{-2} = 3,61 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$;
- si H_3O^+ est le réactif limitant, $\xi = \frac{7,22}{8} \cdot 10^{-2} = 9,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$;
- si le laiton est le réactif limitant, $\xi = \frac{2,40}{3} \cdot 10^{-2} = 8,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Le laiton est donc le réactif limitant de la réaction d'oxydation et l'avancement chimique ξ à l'état final vaut $\xi_f = 8,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

A.4.2.1 Comme

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{n^i_{\text{laiton}}}{2} = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{0,5} = 2,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

A.4.2.2 Les calculs sont exactement les mêmes pour le zinc.

$$n_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{n^i_{\text{laiton}}}{2} = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 2,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

A.4.2.3 Dans cette question, il s'agit de calculer la concentration finale en ions NO_3^- . Comme l'avancement chimique vaut $\xi_f = n^i_{\text{laiton}}/3$:

$$n_{\text{NO}_3^-} = n^i_{\text{NO}_3^-} - 2\xi_f = n^i_{\text{NO}_3^-} - \frac{2}{3} \times n^i_{\text{laiton}} = 5,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La concentration recherchée est donc

$$[\text{NO}_3^-] = 11,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$