

ÉCOLE POLYTECHNIQUE
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES
CONCOURS D'ADMISSION 2003 FILIÈRE PC

COMPOSITION DE CHIMIE

Données Numériques

Terme $[(RT/F) \ln 10]$ à 298 K : 0,060 V

Potentiels standard d'oxydoréduction (en V)

couple	H^+/H_2	$O_2/H_2O(l)$	$Mo^{3+}/Mo(s)$	$MoO_3(s)/Mo^{3+}$	$MoO_4^{2-}/Mo(s)$	$H_2O_2/H_2O(l)$	O_2/H_2O_2
E°	0,00	1,23	-0,20	0,32	0,15	1,77	0,69

L'élément molybdène.

a) Le molybdène Mo est un métal de numéro atomique $Z = 42$. Indiquer sa position dans la classification périodique, puis donner le remplissage attendu des couches de valence ns et (n-1)d dans l'état fondamental. Quelle autre configuration peut-on envisager sachant que les niveaux ns et (n-1)d sont d'énergies voisines ?

b) Le diagramme potentiel-pH simplifié du système molybdène-eau est présenté sur la Figure 1. Il est limité aux espèces les plus stables : Mo(s), $Mo^{3+}(aq)$, $MoO_2(s)$, $MoO_3(s)$, $HMoO_4^-(aq)$ et $MoO_4^{2-}(aq)$.

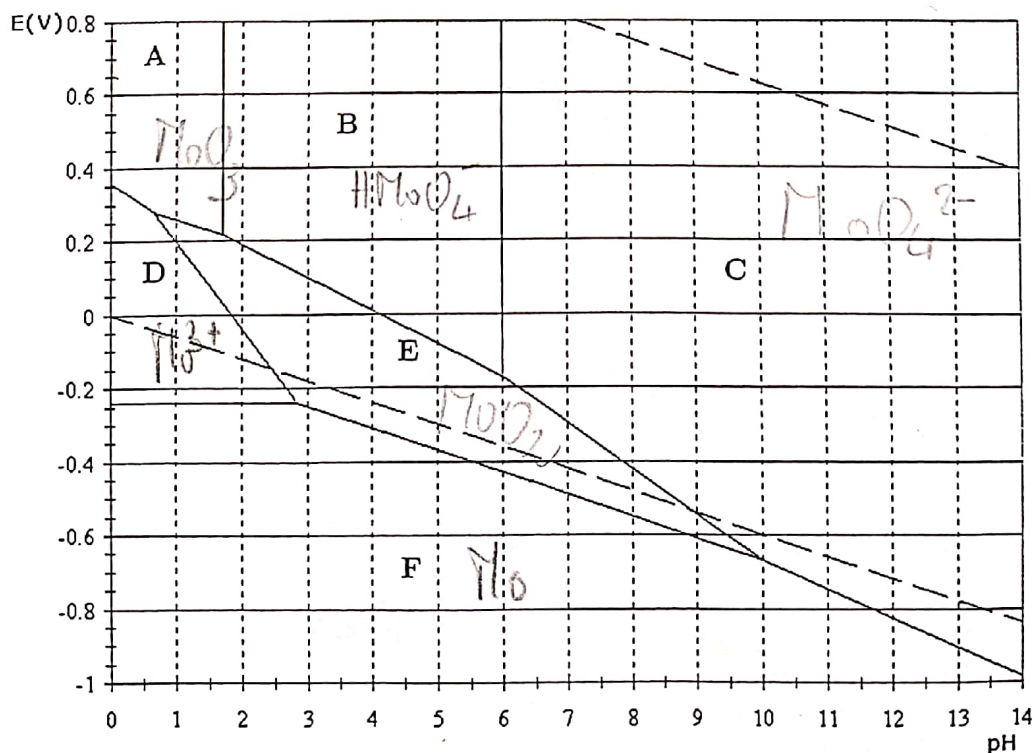


Figure 1

Les conventions adoptées pour le tracé de ce diagramme sont les suivantes :

- la concentration totale en élément molybdène dissous est égale à C_{tot} ,
- à la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément Mo dans chacune des espèces sont les mêmes.

Indiquer pour chacun des domaines (A, B, ...) du diagramme l'espèce chimique auquel il correspond, en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence (espèce solide) ou de prédominance (espèce dissoute), en justifiant brièvement les réponses et sans reproduire le diagramme.

c) Dédire du diagramme la valeur approchée de la concentration utilisée C_{tot} . Dédire de même la constante d'acidité du couple acido-basique impliquant l'ion molybdate.

d) Sur le diagramme ont été portées en pointillés les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces droites en utilisant les conventions habituelles.

Indiquer lesquels des domaines précédents correspondent à une zone de corrosion, d'immunité ou de passivité du métal. Jusqu'à quel pH la passivation du métal est-elle envisageable? On admettra qu'une couche d'oxyde peut protéger le métal.

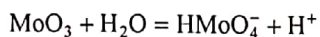
e) Que se passe-t-il si on ajoute une base forte à une solution aqueuse désaérée d'une suspension de dioxyde de molybdène? Écrire les équations-bilan correspondantes.

École Polytechnique 2003 Filière PC

Diagramme potentiel-pH du molybdène

- a. Avec les règles générales de remplissage des couches $[\text{Mo}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^4 = [\text{Kr}] 5s^2 4d^4$.
Le molybdène est donc sur la cinquième ligne, dans la sixième colonne. En réalité le remplissage est ici une exception : $[\text{Kr}] 5s^1 4d^5$ (état stabilisé par le remplissage à moitié de la couche 4d).

- b. MoO_3 est un diacide :



On peut identifier les zones en utilisant les deux règles :

- Le nombre d'oxydation (no) augmente lorsqu'on franchit une séparation vers le haut.
- L'acidité augmente à no constant par franchissement d'une séparation verticale.

Les domaines d'existence sont A, E, F (espèces solides). Les domaines de prédominance sont B, C, D (espèces dissoutes)

no	← acidité croissante		
VI	$\text{MoO}_3 = \text{A}$	$\text{HMoO}_4^- = \text{B}$	$\text{MoO}_4^{2-} = \text{C}$
IV	$\text{MoO}_2 = \text{E}$		
III	$\text{Mo}^{3+} = \text{D}$		
0	$\text{Mo} = \text{F}$		

- c. Plusieurs méthodes sont utilisables :

- Pour $\text{Mo}^{3+} + 3 e^- = \text{Mo}$, $E = -0,20 + \frac{0,06}{3} \log_{10} [\text{Mo}^{3+}] = -0,20 + 0,02 \times \log_{10} C_{\text{tot}}$ à la frontière. Sur le graphique, on lit $E = -0,24 \text{ V}$ donc $C_{\text{tot}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Pour $\text{MoO}_3 + 6 \text{H}^+ + 3 e^- = \text{Mo}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$, $E = 0,32 + \frac{0,06}{3} \log_{10} \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Mo}^{3+}]}$.

Sur la frontière, à $pH = 0$, $E = 0,32 - 0,02 \log_{10} C_{\text{tot}}$. On lit sur le graphique $E = 0,36 \text{ V}$ donc $C_{\text{tot}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

– ...

Pour le couple acido-basique $\text{HMoO}_4^- = \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+$, la séparation verticale correspond à $pH = pK_a = 6$.

- d. On rappelle le domaine d'inertie électrochimique de l'eau :

- L'eau n'est pas oxydée sous la pression 1 bar (réaction $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$) si $E < 1,23 - 0,06 \times pH$
- L'eau n'est pas réduite sous la pression 1 bar (réaction $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$) si $E > -0,06 \times pH$

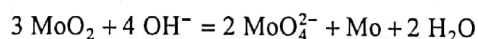
La zone d'immunité correspond à la présence du métal : zone F.

La zone de passivation correspond à la présence d'une espèce oxydée sous forme solide : zones A et E.

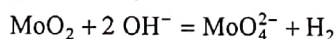
La zone de corrosion correspond à la prédominance d'une espèce oxydée soluble : zones B, C, D.

La passivation par MoO_2 est possible jusqu'à la limite de la zone E ($pH < 10$).

- e. Au-delà de $pH = 10$, il n'y a plus de zone de présence de MoO_2 . Il doit se dismuter selon :



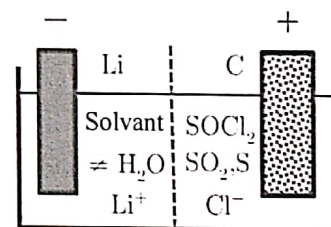
Mais, par ailleurs, au-delà de $pH = 9$, la zone de présence de MoO_2 n'a plus de points communs avec la zone d'inertie électrochimique de l'eau, le dioxyde de molybdène doit réduire l'eau selon :



Dans les deux cas, la réaction a été équilibrée en tenant compte du contexte (milieu basique donc pas d'ions H_{aq}^+ ; présence de Mo^{VI} sous forme d'ions molybdate).

Piles au lithium (Centrale TSI 2013)

- A.1.a** L'atome de lithium comporte un noyau (3 protons, 4 neutrons pour l'isotope principal) et 3 électrons.
- A.1.b** La masse atomique est proche de celle de l'isotope le plus abondant : $m \approx 7u \approx 1,2 \times 10^{-26} \text{ kg}$. La masse molaire est de l'ordre de 7 g.mol^{-1} .
- A.1.c** Les isotopes sont des atomes dont les noyaux comportent le même nombre de protons (même Z) mais un nombre différent de neutrons (nombres de masse A distincts). L'autre isotope stable du lithium est ${}^6_3\text{Li}$.
- A.2.a** Le lithium est dans la première colonne (alcalins : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) sur la deuxième ligne.
- A.2.b** $1s^2 2s^1$
- A.2.c** Par perte de l'électron de valence, on obtient Li^+ particulièrement stable (structure du « gaz noble » He).
- A.2.d** Situé tout à gauche du tableau, Li est très électropositif (mais on peut faire encore mieux en descendant dans la colonne des alcalins ou en bas de la seconde colonne).
- A.3.a** Un atome à chaque sommet d'un cube et un au centre.
- A.3.b** Les atomes des sommets sont communs à 8 cubes adjacents donc $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes par maille.
- A.3.c** La diagonale du cube a pour longueur $a\sqrt{3}$ et correspond à 4 rayons atomiques. $a\sqrt{3} = 4R \Rightarrow R = 0,15 \text{ nm}$.
- B.1.a** $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$
- B.1.b** $E_{\text{Li}} = -3,03 + 0,06 \log[\text{Li}^+] = -3,15 \text{ V}$
- B.1.c** $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$; $E_{\text{Zn}} = -0,76 + 0,03 \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,82 \text{ V}$
- B.1.d** La valeur beaucoup plus faible pour Li correspond à un caractère plus réducteur.
- B.1.e** Le lithium sera oxydé. L'électrode en Li sera donc une anode.
- B.2.a** Le soufre est au *no* +IV dans SOCl_2 et SO_2 et au *no* 0 dans S.
Le chlore est toujours à -I.
- B.2.b** Le chlorure de thionyle est donc réduit.
- B.2.c** L'électrode liquide est donc la cathode.
- B.3.b** $4\text{Li} + 2\text{SOCl}_2 \rightarrow 4\text{Li}^+ + \text{S} + \text{SO}_2 + 4\text{Cl}^-$
- B.3.c** f.é.m = $E_+ - E_- = 0,65 + 3,15 = 3,80 \text{ V}$.
- B.3.d** Cette valeur est nettement plus élevée que pour les piles alcalines (1,5 V). L'emploi d'un solvant autre que l'eau permet d'atteindre des potentiels beaucoup plus faibles sur l'anode.
- B.3.e** Il ne faut pas chercher à « démonter » une telle pile ni la déposer dans les ordures ménagères normales. Les vendeurs de piles collectent les piles usagées pour traitement « propre » de ces déchets.
- C.1** O et S ont 6 électrons de valence. Cl en a 7. La molécule est de forme tétraédrique (AX_3E_1 par la méthode VSEPR – hors programme depuis 2015).



C.2.a $\Delta_r H^\circ = 49,4 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

C.2.b $\Delta_r S^\circ = 330 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

C.2.c $\Delta_r G^\circ = -48\,940 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

C.2.d $K^\circ \approx 3,8 \times 10^8$

C.2.e $K^\circ \gg 1$ donc, sous la pression standard, la réaction est pratiquement totale (et même sous P élevée).

