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 : 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 : 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 MP

Cet énoncé comporte 5 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- Enoncer 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*(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.

5- Préciser le positionnement des sites octaédriques dans la maille conventionnelle de l'or. Calculer le rayon de ces sites, conclure sur la possibilité d'introduction du nickel à l'intérieur de ces sites.

6- En fait cet alliage peut être décrit à l'aide d'une maille cubique conventionnelle C.F.C. dans laquelle un atome de nickel remplace un atome d'or sur ~~un~~ des sommets. Comment nomme-t-on ce genre d'alliage ?

chaque

7- La masse volumique de cet alliage est notée ρ'. Exprimer la valeur du paramètre de maille *a'* relatif à la nouvelle maille conventionnelle en fonction de M(Au), M(Ni) et ρ'.

8- La masse volumique de l'alliage est d'environ 10% inférieure à celle de l'or. En déduire *a'* avec une précision raisonnable.

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

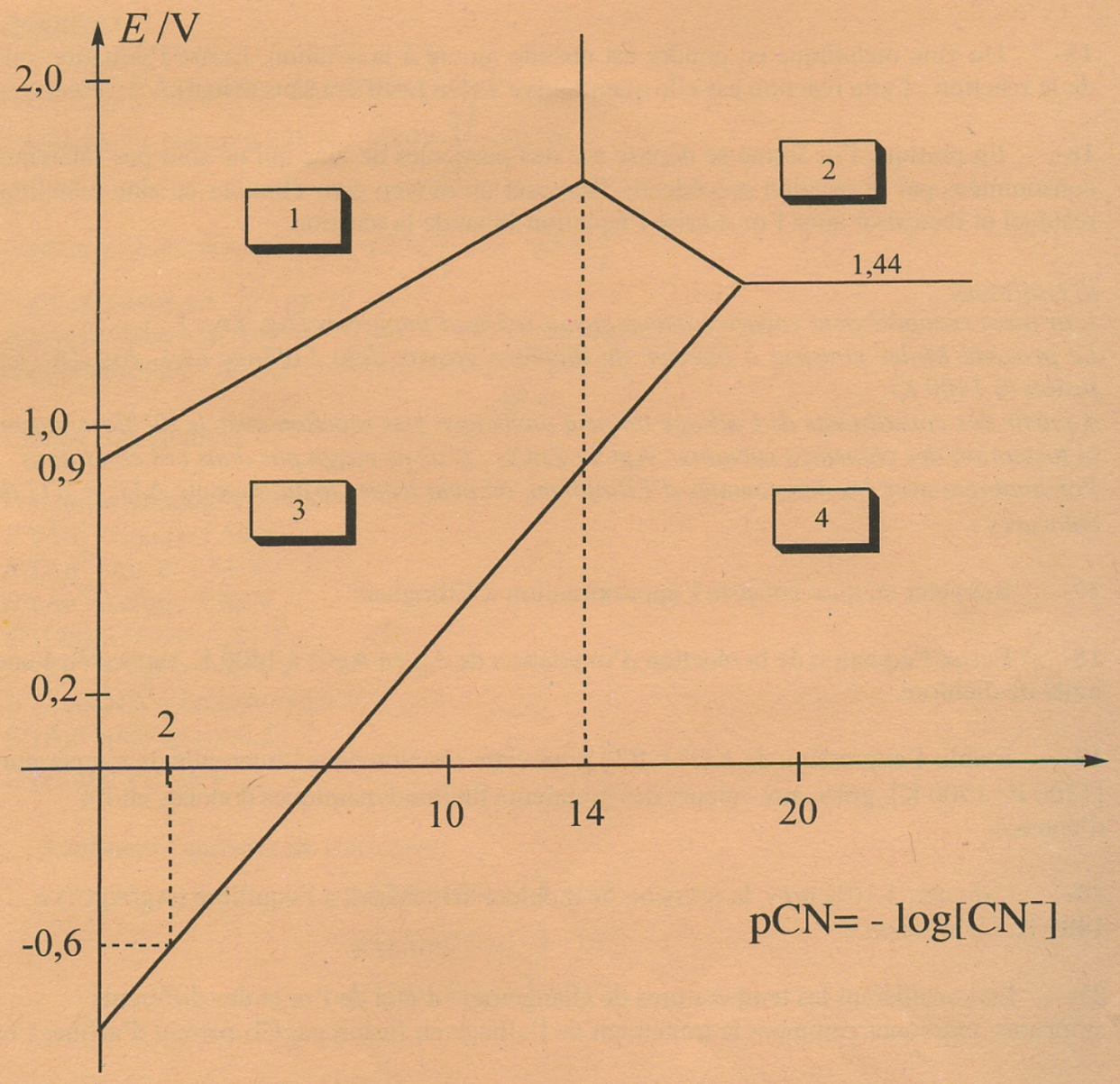
9- En considérant les valeurs des potentiels standard, quel équilibre chimique peut-on écrire entre ces différentes espèces ? Comment s'appelle cette réaction ?

En présence d'ions cyanure, les ions de l'or forment les complexes :
$[Au(CN)_2]^-$ et $[Au(CN)_4]^-$

10- Calculer les potentiels standard des couples :
$[Au(CN)_2]^-/Au$ (noté $E°'_1$) et $[Au(CN)_4]^-/[Au(CN)_2]^-$ (noté $E°'_2$).
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.

<u>Lixiviation cyanurée :</u>
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 $pCN=-log[CN^-]$. La concentration de tracé est prise égale à $c_{tra}=10^{-3}$ $mol.L^{-1}$. La température est fixée à 25°C.



11- 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.

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

13- 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 $[CN^-]=10^{-2}$ *mol.L*$^{-1}$ *(et pH=10,5), on injecte du dioxygène sous la pression de 0,2 bar.*

14- 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.

Tournez la page S.V.P.

15- Du zinc métallique en poudre est ensuite ajouté à la solution. Ecrire l'équation-bilan de la réaction . Cette réaction est-elle quantitative ? (On justifiera sans calcul).

16- En pratique l'or formé se dépose sur des particules de zinc qui ne sont pas totalement consommées par la réaction précédente. Proposer un moyen pour éliminer ce zinc métallique résiduel et récupérer ainsi l'or. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

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 $\Delta_r G° = f(T)$ *des chlorures.*

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

18- Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation de Ag en AgCl à 1400 K, rapportée à une mole de dichlore.

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

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

21- 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+}

22- Expliquer à l'aide d'un schéma le principe de l'affinage par électrolyse à anode soluble dans le cas de l'or. De quoi sont respectivement constituées l'anode et la cathode ?

23- 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. Pour simplifier on considérera que le rendement faradique $\rho_f = 1$.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1}.

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

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

Numero atomique : Z(Au)=79
Masse molaire : M(Au)=197 g.mol^{-1} , M(Ni)=58 g.mol^{-1}
Rayon atomique : R(Au)= 144 pm, R(Ni)= 70 pm
124

Chimie des solutions :

Potentiels standard à 298 K:
$E°(Au^{3+}/Au(s))$=1,50 V.
$E°(Au^{3+}/Au^{+})$= 1,41 V.
$E°(Au^{+}/Au(s))$= 1,68 V.
$E°(O_2(g)/H_2O)$= 1,23 V.
$E°(Zn^{2+}/Zn(s))$= -0,76 V.
$E°(Zn(CN)_4^{2-}/Zn(s))$= -1,26 V.
$E°(AgCl(s)/Ag(s))$=0,22 V.
$E°(Cl_2/Cl^-)$=1,36 V

Constantes globales de formation:

$$\beta\left([Au(CN)_2]^-\right) = 10^{38}$$
$$\beta\left([Au(CN)_4]^-\right) = 10^{56}$$
$$\beta\left([Au(Cl)_4]^-\right) = 10^{22}$$

	T°(fusion) (K)	T°(ébullition) (K)	$\Delta_{fus}H°$ (kJ/mol)	$\Delta_fH°$ (kJ/mol)	S° (J.K^{-1}.mol^{-1})
Ag	1234	2485	11		42
Au	1338	3080			
AgCl	728	1823	13	-127	96
Zn	692	1180			
$ZnCl_2$	548	1029			
Cl_2					220

FIN DE L'ENONCE

Tournez la page S.V.P.

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 2009

Sujet mis à la disposition des concours : ENSTIM, TPE/EIVP.

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : MP

ERRATA :

Feuille à poser sur chaque table des candidats des filières MP, avant le début de l'épreuve de chimie et bien avant la distribution des sujets de chimie,
le vendredi 24 avril 2009,
face imprimée étant visible

A la page 2 : à la question n°6 (2ème ligne) **;**

au lieu de : « ..... sur un des sommets ..... »

lire : « ..... sur chaque sommet ..... »

A la page 5 : Données (à 7ème ligne) **;**

au lieu de : « *R*(Ni) = 70 pm »

lire : « *R*(Ni) = 124 pm »