

REPUBLIQUE TUNISIENNE

Ministère de l'Enseignement
Supérieur et de la Recherche
Scientifique et de la Technologie

**Concours Nationaux d'Entrée aux
Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session: Juin 2003**



Concours Technologie

Epreuve de Chimie

Date : Samedi 7 Juin 2003 **Heure : 8 H** **Durée : 2 Heures** **Nbre pages: 3**

Barème: Problème I: 8 points **Problème II: 4 points** **Problème III: 8 points**

L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé

Les candidats doivent justifier leurs réponses au moins en quelque lignes.

PROBLÈME I

- On connaît les potentiels normaux d'électrodes suivants:

$$E^{\circ}_T\{\text{Al}^{3+}/\text{Al (sd)}\} = -1,66 \text{ Volt} ; E^{\circ}_T\{\text{Al(OH)}_4^-/\text{Al (sd)}\} = -1,17 \text{ Volt.}$$

$$E^{\circ}_T\{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})\} = 0,00 \text{ Volt}$$

- A la température ambiante:

- le produit de solubilité de Al(OH)_3 solide est: $K_s = 10^{-32,6}$;
- le pK_a du couple acide/base $\text{Al(OH)}_3(\text{sd})/\text{Al(OH)}_4^-$ est: $pK_a = 13$;
- le produit ionique de l'eau est: $K_e = 10^{-14}$.

1) On augmente à volume presque constant le pH d'une solution de nitrate d'aluminium $\text{Al(NO}_3)_3$ 10^{-2} M en ajoutant un faible volume d'une solution de soude 1 M.

a) Pour quelle valeur du pH peut se produire une précipitation ?

b) Pour quelle valeur du pH l'entité Al(OH)_4^- est-elle prépondérante par rapport à $\text{Al(OH)}_3(\text{sd})$?

c) En déduire les différentes formes prédominantes de l'aluminium (III) en fonction du pH.

2) a) Etablir la relation qui permet de calculer la valeur du potentiel normal rédox du couple $\text{Al(OH)}_3(\text{sd})/\text{Al}$ à partir de la valeur de K_s de K_e et du potentiel normal rédox du couple $\text{Al}^{3+}/\text{Al (sd)}$.

b) Déterminer cette valeur.

3) a) Donner les expressions des potentiels d'électrode pour les couples rédox:

$$\alpha) \text{Al}^{3+}/\text{Al (sd)}; \quad \beta) \text{Al(OH)}_3(\text{sd})/\text{Al (sd)}; \quad \gamma) \text{Al(OH)}_4^-/\text{Al (sd)}.$$

b) Calculer leurs valeurs dans le cas où les concentrations molaires de Al^{3+} et de Al(OH)_4^- sont

toutes les deux égales à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

c) Tracer les courbes $E = f(\text{pH})$ correspondantes dans le plan $\{E, \text{pH}\}$.

On prendra comme échelle 1 cm pour une unité de pH et 1 cm pour 0,2 volt.

d) Indiquer sur le diagramme $\{E, \text{pH}\}$ les formes prédominantes pour les diverses régions du plan.

4) Représenter sur ce même diagramme la droite qui donne la variation du potentiel rédox en fonction du pH pour le couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ quand la pression du dihydrogène est égale à 1 atm.

5) a) L'attaque de l'aluminium par les acides avec dégagement de dihydrogène est-elle thermodynamiquement possible à pH égal à 2 ?

b) L'expérience montre qu'un système contenant de l'aluminium et de l'acide chlorhydrique à pH égal à 2 n'évolue pas.

α) De quel type d'équilibre s'agit-il ?

β) Donner l'allure des courbes intensité-potentiels qui permettent d'expliquer pourquoi l'aluminium n'est pas attaqué par les acides à pH égal à 2.

c) L'aluminium peut-il être attaqué par l'eau à pH égal à 12 ? Dans l'affirmative écrire l'équation chimique de la réaction observée.

6) a) Comment peut-on réaliser la protection anodique de l'aluminium ?

b) Quel est l'intérêt de cette protection ?

PROBLÈME II Le numéro atomique du chrome Cr est $Z = 24$.

A. Première Partie

A. 1) Écrire la structure électronique du chrome et celle de l'ion Cr^{3+} .

A. 2) A quel groupe et à quelle période de la classification périodique appartient le chrome ?

A. 3)

a) Donner la formule brute des oxydes de chrome où le chrome est respectivement au degré d'oxydation II et VI.

b) Préciser leurs caractères acidobasiques respectifs.

B. Deuxième Partie

La solubilité (s) de l'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dans l'eau est égale à $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ à la température ambiante.

B. 1) Quel est le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de chrome ?

B. 2) Déterminer la valeur du produit de solubilité K_s de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

PROBLÈME III

On considère le diagramme liquide-solide simplifié or-antimoine (Au-Sb) à pression constante représenté par la figure ci-dessous. Les pourcentages atomiques en antimoine sont portés en abscisse.

1) Les mélanges or-antimoine forment-ils un composé défini ? Dans l'affirmative préciser sa formule.

2) Reproduire le diagramme sur la feuille d'examen et indiquer dans chaque domaine la nature des

phases et l'état physique correspondant.

3) a) Donner l'allure de la courbe de refroidissement d'un mélange titrant 80% en pourcentage atomique en antimoine.

b) Préciser pour chaque portion de la courbe de refroidissement:

α) la nature des phases en présence;

β) la transformation qui a lieu.

c) 50 moles de ce mélange à l'état liquide sont refroidies jusqu'à une température égale à:

α) $(460 + \varepsilon)^\circ\text{C}$ avec ε très inférieure à 1. Déterminer le nombre de mole d'antimoine dans chacune des deux phases en équilibre à cette température.

β) $(460 - \varepsilon)^\circ\text{C}$ avec ε très inférieure à 1. Déterminer le nombre de mole du composé défini à cette température.

4) Un composé intermédiaire d'or et d'antimoine hypothétique cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille a égal à $6,08 \text{ \AA}$. Les atomes d'or sont situés aux sommets et au centre de la maille. Les atomes d'antimoine occupent les milieux des faces et les milieux des arêtes.

a) Déterminer pour ce composé:

α) la formule ;

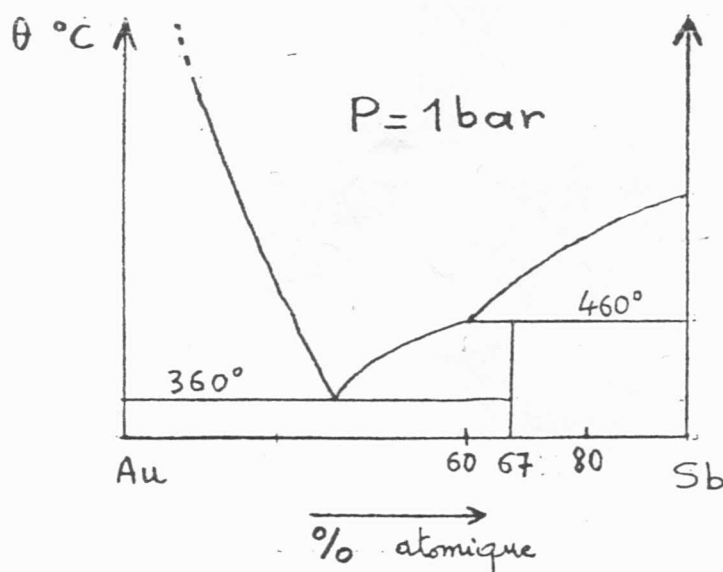
β) la masse volumique.

b) La diffraction d'un rayonnement X, de longueur d'onde λ égal à $1,542 \text{ \AA}$, sur ce cristal donne une réflexion du premier ordre avec un angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi égal à $20,66^\circ$. Déterminer les indices de Miller de la famille des plans réticulaires diffractant, correspondant à cette réflexion.

Données:

- Les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont: $\text{Sb} = 121,8$ $\text{Au} = 197$.

- Le nombre d'Avogadro est $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$.



FIN.