



Concours Physique et Chimie

Épreuve de Chimie

Date : Samedi 7 Juin 2003 Heure : 8 H Durée : 3 Heures Nbre pages: 5
Barème: Partie A : 12 points Partie B : 8 points

Les candidats sont tenus de justifier leurs réponses
au moins en quelques lignes.
L'épreuve comporte deux parties **A** et **B** indépendantes

PARTIE A

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

A. Première Partie

Atomi

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 $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 II

Les masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ sont:

$\text{Ni} = 57,8$ et $\text{O} = 16$.

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

L'oxyde de nickel NiO cristallise dans une structure cubique.

1) Donner, en considérant uniquement la formule, les types de structure dans lesquels peut cristalliser cet oxyde. On précisera pour chaque type de structure proposée:

- le mode de réseau;

- la coordinence et le nombre de groupements formulaires par maille.

2) La diffraction d'un rayonnement X de longueur d'onde $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ sur le composé NiO donne une réflexion du premier ordre sur la famille de plans (002) avec un angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi égal à $19,56^\circ$.

a) Déterminer le paramètre de la maille de NiO.

b) Quel est le type de structure de NiO sachant que la distance Ni-O est égale à $2,09 \text{ \AA}$.

3) Un oxyde de nickel de formule Ni_xO cristallise dans la même structure et a le même paramètre de maille que NiO.

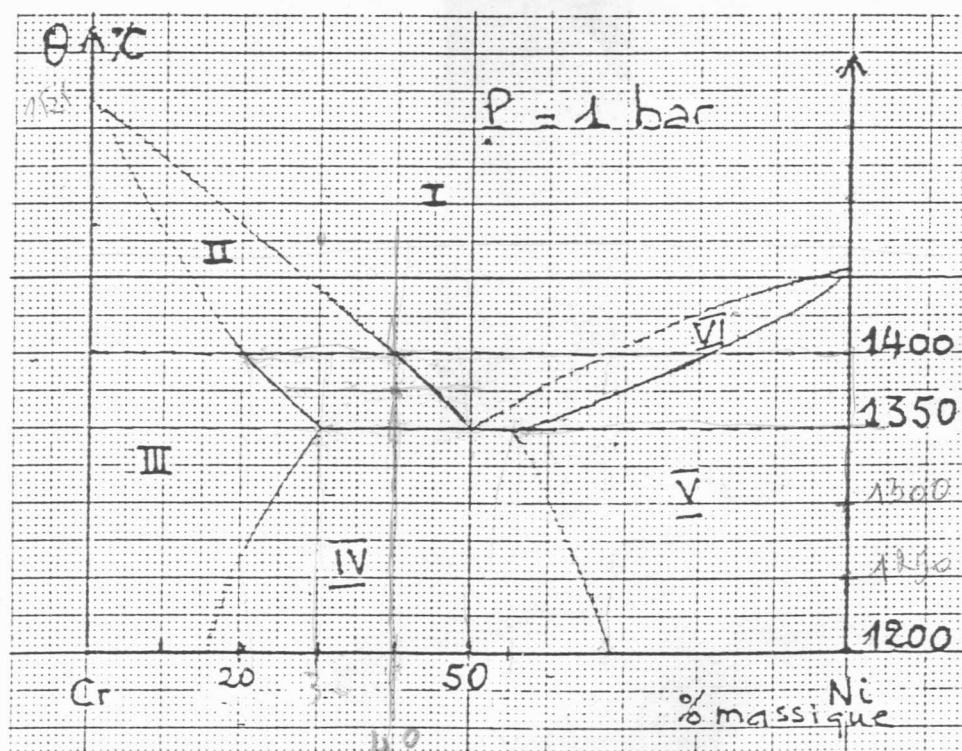
a) Déterminer la valeur de x sachant que le pourcentage massique du nickel dans Ni_xO est égal à 78%.

b) Quelle est la masse volumique de Ni_xO ?

PROBLÈME III *binario*

Pour la clarté des réponses aux questions de ce problème, le candidat doit reporter le diagramme proposé sur la copie d'examen

Le diagramme de phases du système chrome-nickel est représenté par la figure ci-dessous.



1) a) Le chrome et le nickel peuvent-ils former des composés définis ?

b) Dans l'affirmative préciser la formule de ces composés.

2) Indiquer la nature des phases correspondant aux domaines I, II, III, IV, V et VI du diagramme proposé.

3) Quelle est la solubilité du nickel dans le chrome à la température de 1350°C ?

4) Un mélange liquide de chrome et de nickel titrant 40% en masse de nickel est refroidi jusqu'à la température de 1200°C .

a) Tracer la courbe d'analyse thermique correspondant au refroidissement de ce mélange. Indiquer la valeur de la variance, les phases en présence et l'évolution de la composition de ces phases sur chaque branche de la courbe.

b) Interpréter les différents changements de pente de la courbe d'analyse thermique.

c) Justifier l'allure de chaque portion de la courbe d'analyse thermique en se basant uniquement sur la valeur de la variance.

d) Déterminer les proportions en masse:

α) des phases en présence à une température égale à $1350^{\circ}\text{C} + \varepsilon$;

β) des phases en présence à une température égale à $1350^{\circ}\text{C} - \varepsilon$.

PROBLÈME IV

Ellingham

1) Donner, dans l'approximation d'Ellingham, l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^{\circ}_T(1)$ de la réaction de formation de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 solide mettant en jeu une mole de dioxygène.

2) Déterminer la valeur de la pression d'oxydation du chrome à l'équilibre (ou pression de corrosion) à la température de 1000 K.

3) Le chrome est-il oxydable par l'air atmosphérique à une température égale à 300 K ?

4) L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^{\circ}_T(2)$ de la réaction de formation de l'oxyde de nickel NiO solide mettant en jeu une mole de dioxygène est donnée par la relation suivante:

$$\Delta_r G^{\circ}_T(2) = -479 + 0,189 T \quad (\text{en kJ.mol}^{-1}).$$

a) Ecrire l'équation chimique (3) de la réaction d'oxydation du chrome par l'oxyde de nickel NiO .

b) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^{\circ}_T(3)$ de cette réaction en fonction de la température.

c) Déterminer la température à laquelle coexistent toutes les entités chimiques écrites dans l'équation chimique (3) à l'équilibre dynamique. Commenter la valeur trouvée.

5) Dans un récipient de volume fixe égal à 5 L et maintenu à 1000 K, on introduit 1,5 mol de chrome et 3 mol d'oxyde de nickel NiO . Déterminer la quantité de matière de toutes les entités présentes à l'équilibre.

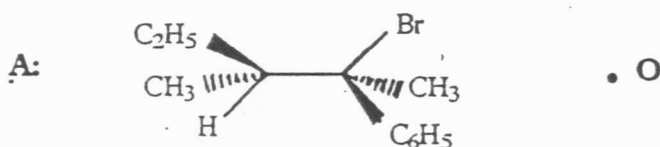
Données:

- Composés	Cr (sd)	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{sd})$
$\Delta_f H^{\circ}_{298} / (\text{kJ.mol}^{-1})$	-	-	- 1139,72
$S^{\circ}_{298} / (\text{J.mol}^{-1})$	23,76	205	81.
- Constante des gaz parfaits:	$R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $R = 2 \text{ cal. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.		
- La pression partielle de l'oxygène dans l'air atmosphérique est égale à 0,2 atm.			

FIN PARTIE A.

PARTIE B

EXERCICE 1: On considère le dérivé halogéné A de formule ci-dessous:



1°) Déterminer la configuration absolue aux carbones asymétriques de A.

2°) Représenter, en projection de Newman le stéréoisomère A; sachant que l'observation est réalisée à partir du point O. De quelle configuration thréo ou érythro s'agit-il ?

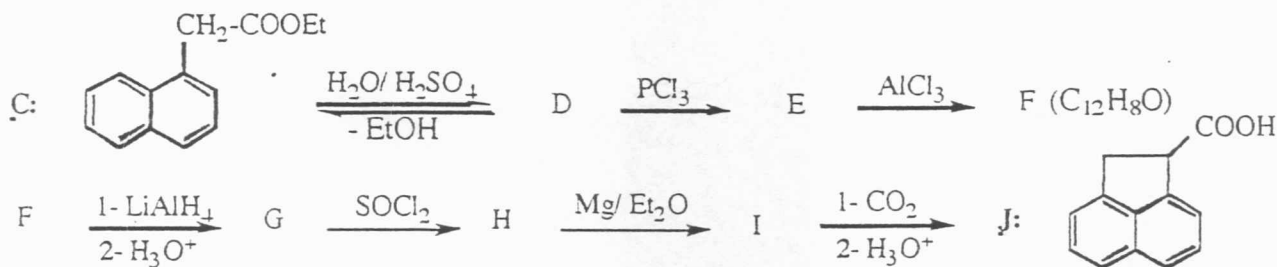
3°) Donner en nomenclature systématique le nom du composé A.

L'action de l'éthylate de sodium en milieu alcoolique (EtONa/ EtOH) sur le dérivé bromé A, conduit majoritairement au produit B de masse molaire $M=160$.

4°) Déterminer la formule brute du composé B, sachant que la composition centésimale de chacun de ses éléments a donné le pourcentage massique suivant: % H= 10,00 et % C= 90,00.

5°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape A donne B en tenant compte de l'aspect stéréochimique de cette transformation.

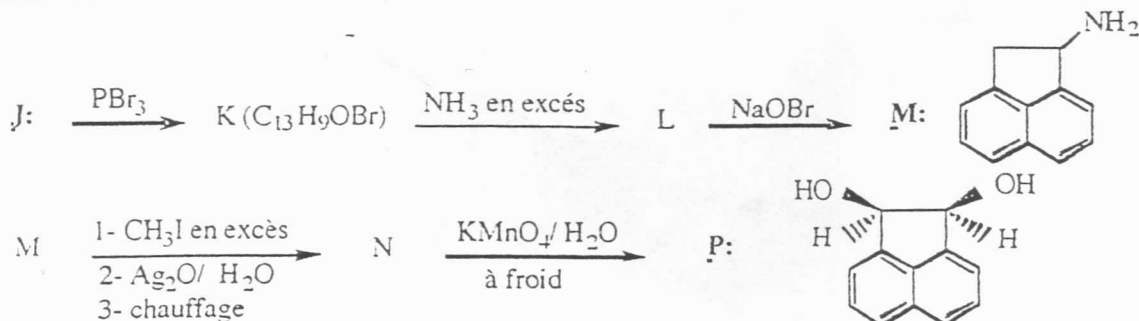
EXERCICE 2: On réalise à partir du 1-naphtylacétate d'éthyle C, le processus réactionnel suivant:



1°) Sans tenir compte de l'aspect stéréochimique, reconstituer l'enchaînement réactionnel ci-dessus en identifiant la formule semi-développée des composés D, E, F, G, H et I.

2°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape E donne F.

On réalise à partir du stéréoisomère J de configuration absolue (S) les réactions chimiques successives suivantes:



3°) En tenant compte de l'aspect stéréochimique, reconstituer la suite réactionnelle ci-dessus en identifiant la structure des dérivés K, L et N.

4°) Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape M donne N.

5°) Déterminer la configuration absolue aux carbones asymétriques de l' α -diol P et expliquer pourquoi ce stéréoisomère n'est pas actif sur la lumière polarisée ?

FIN PARTIE B.