



Concours Nationaux d'Entrée aux Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session 2009



Concours Technologie

Épreuve de Chimie

Date : Mardi 02 Juin 2009	Heure : 8 H			Durée : 2 H		Nombre de pages : 5
	Partie I	Partie II	Partie III	Partie IV	Partie V	Partie VI
Barème /20	2,25	3,00	4,00	3,50	3,25	4,00

Le sujet comporte quatre pages de texte et un document annexe (à rendre avec la copie). Les six parties sont indépendantes.

*Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.
L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
L'utilisation des téléphones portables en salle d'examen est strictement interdite.
Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.*

DÉBUT DE L'ÉNONCÉ

Le nickel, de symbole Ni, est un métal gris-argent, dur et malléable. On le trouve sous forme combinée au soufre dans la millérite, à l'arsenic dans la nickéline ...

Le nickel est utilisé dans les accumulateurs nickel-cadmium et dans les pièces de monnaie. Il sert également dans la préparation d'un grand nombre d'alliages, par exemple le nichrome. Cet alliage de nickel et de chrome, de température de fusion élevée et résistant à la corrosion, est largement utilisé dans des éléments chauffants.

Données (à 298 K)

- ◆ Numéros atomiques du nickel : $Z_{Ni} = 28$ et du rubidium $Z_{Rb} = 37$.
- ◆ Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) du nickel $M_{Ni} = 58,7$ et du chrome $M_{Cr} = 52,0$.
- ◆ Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- ◆ Rayon métallique du chrome : $R_{Cr} = 1,27 \text{ \AA}$.
- ◆ Rayons ioniques : $R_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$; $R_{Ni^{2+}} = 0,69 \text{ \AA}$; $R_{Ni^{3+}} = 0,59 \text{ \AA}$ et $R_{F^-} = 1,36 \text{ \AA}$.
- ◆ Grandeurs thermodynamiques :

$\Delta_f H^\circ$: enthalpie standard de formation et S° : entropie molaire standard (à 298 K) :

Composé	NiO(s)	FeO(s)	O ₂ (g)	Ni(s)	Fe(s)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-244,3	-272,1	0	0	0
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	38,0	57,5	205,0	29,9	27,3

- ◆ Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- ◆ Pression du dioxygène dans l'air : $P_{O_2}^{\text{air}} = 0,2 \text{ bar}$.

Tournez la page S.V.P.

Données (suite)

- ♦ Potentiels redox standard :

Couple redox	$H^+/H_2(g)$	$Ni^{2+}/Ni(s)$	$NiO_2(s)/Ni^{2+}$
E° (en volt)	0,00	- 0,24	1,59

- ♦ Produit de solubilité de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$: $K_s = 10^{-16}$.

- ♦ Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

- ♦ $\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x)$ (en volt).

Partie I : Éléments d'atomistique : (2,25 pts).

I-1) a) Donner la configuration électronique de l'atome de nickel dans son état fondamental.

b) Préciser la position de cet élément dans la classification périodique.

I-2) Le potassium (K) est un métal alcalin et le krypton (Kr) est un gaz rare. Les deux appartiennent à la même période que le nickel. Déterminer leurs numéros atomiques.

I-3) Classer par ordre croissant, en le justifiant, les rayons métalliques du nickel et des alcalins potassium et rubidium.

Partie II : Structure métallique du nickel : (3,0 pts).

Le nickel cristallise dans une structure cubique de paramètre $a = 3,52 \text{ \AA}$. Son volume molaire vaut $V_{\text{mol.}} = 6,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

II-1) a) Calculer la masse volumique (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) du nickel dans cette structure.

b) Dédurre le mode de réseau cristallin.

II-2) Calculer le rayon métallique du nickel.

II-3) Déterminer l'angle de diffraction du premier ordre par la série de plans réticulaires (111). La longueur d'onde de la radiation utilisée est $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

II-4) Le nichrome est un alliage de chrome et de nickel contenant 81,87 % en masse de nickel.

a) Quel est le type de cet alliage ? Justifier.

b) Déterminer sa formule.

Partie III : Structure d'un fluorure mixte de potassium et de nickel : (4,0 pts).

Dans la structure cubique d'un fluorure mixte de potassium et de nickel, les ions de nickel occupent les sommets du cube, les ions fluorure les milieux des arêtes et l'ion alcalin K^+ le centre du cube.

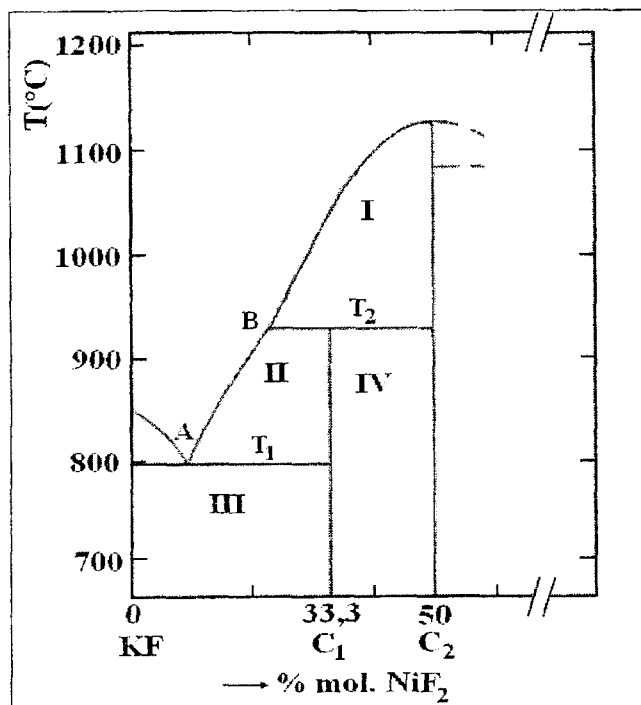
III-1) a) Préciser les coordonnées réduites des anions.

b) Représenter en perspective la maille et son contenu.

- III-2) Déterminer la formule chimique de ce fluorure et le nombre de groupements formulaires par maille.
- III-3) Déduire le degré d'oxydation du nickel dans cette structure.
- III-4) Déterminer la coordinence des cations.
- III-5) Dans une structure ionique idéale, tous les cations sont tangents aux anions qui les entourent. La structure étudiée est-elle une structure ionique idéale ? Justifier.
- III-6) La distance la plus courte entre anions, déterminée expérimentalement, est $d = 2,83 \text{ \AA}$.
- a) Déduire le paramètre de la maille a_{exp} .
- b) Donner l'expression puis calculer la compacité de ce fluorure.

Partie IV : Diagramme binaire KF-NiF₂ : (3,5 pts).

La figure ci-dessous représente une partie du diagramme isobare solide-liquide du binaire fluorure de potassium – fluorure de nickel (II) : KF – NiF₂ avec en abscisse le pourcentage molaire en fluorure de nickel et en ordonnée la température en °C. La miscibilité est totale à l'état liquide.



- IV-1) a) Déterminer les formules des composés définis C₁ et C₂.
b) Préciser leurs types de fusion.
- IV-2) Indexer les domaines numérotés de I à IV.
- IV-3) Nommer et écrire les équilibres invariants aux températures T₁ et T₂.
- IV-4) Un mélange de même composition que C₁ est refroidi de 1100 à 750°C. Représenter la courbe de refroidissement correspondante. Préciser les phases en présence sur les différents tronçons et commenter chaque accident thermique.

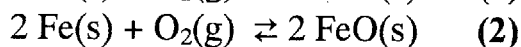
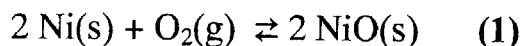
Tournez la page S.V.P.

Partie V : Diagramme d'Ellingham : (3,25 pts).

Dans cette étude :

- Les gaz ont un comportement parfait.
- Aucune miscibilité n'est observée à l'état solide.

Soient les réactions :



pour lesquelles les équations des droites d'Ellingham dans l'intervalle de température [298 K - 1000 K] sont respectivement : $\Delta_r G_1^0(T) = -448,6 + 0,189 \times T$ et $\Delta_r G_2^0(T)$ à établir.

V-1) Préciser l'unité de $\Delta_r G_1^0(T)$.

V-2) Déterminer l'expression de $\Delta_r G_2^0(T)$.

V-3) Montrer que les deux métaux (nickel et fer) ne sont pas stables dans l'air à $T = 800 \text{ K}$.

V-4) Écrire, en le justifiant, la réaction possible spontanément faisant intervenir les quatre solides.

V-5) Dans une enceinte thermostatée à la température $T = 800 \text{ K}$, on introduit 0,1 mol de fer et 0,2 mol d'oxyde de nickel.

Déterminer dans le système à l'état final :

- a) la quantité de chaque solide,
- b) la pression du dioxygène.

Partie VI : Diagramme potentiel-pH simplifié du nickel : (4,0 pts).

On limite le diagramme aux espèces suivantes : Ni^{2+} , Ni(s) , $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{NiO}_2(\text{s})$. La concentration de l'espèce Ni^{2+} en solution est prise égale à $C_{\text{tra}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

VI-1) Établir l'expression puis calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$.

VI-2) Écrire les demi-équations de réaction des différents couples redox mis en jeu. Exprimer leurs potentiels en fonction du pH.

VI-3) Tracer (sur le document annexe) le diagramme potentiel-pH et l'indexer.

VI-4) a) Quelle est la réaction spontanée qui peut se produire lorsqu'on introduit du nickel métallique en solution acide de $\text{pH} = 1$ (on prendra $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$) ? Calculer sa constante d'équilibre.

b) En fait, dans les conditions sus-indiquées, la corrosion du nickel ne se produit pratiquement pas. Proposer une interprétation.

FIN DE L'ÉNONCÉ

Session : Concours :
Epreuve de :
Nom : Prénom (s) :
Institution d'origine :

Identifiant :

--	--	--	--	--	--	--	--

Série :

--	--	--

Annexe (à rendre avec la copie)

Diagramme E-pH du nickel

