Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2007, filière TSI

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie A : élaboration du métal chrome
- Partie B : les ions du chrome en solution aqueuse

Copie non officielle du sujet, à partir de la page suivante.

Copie du sujet officiel dont l'en-tête du concours (année, filière, épreuve) a été retiré ; le contenu de l'énoncé est inchangé.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tsi/2007/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

Les calculatrices sont autorisées.

N.B. : Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Instructions générales

Notation :
A en solution aqueuse est noté A ou A(aq), A en phase solide est noté A(s) et A en phase gazeuse est noté A(g).

Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Les diverses parties sont indépendantes et peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numéroter les questions.

La feuille annexe est à rendre avec la copie.

A propos du Chrome

Données

Constantes :
Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits ; constante des gaz parfaits R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.
$\frac{RT\ln 10}{F} = 0,06$ V à 298 K.

Températures de fusion et d'ébullition de quelques corps purs sous P° = 1 bar :

Corps pur	Température de fusion en K	Température d'ébullition en K
Aluminium Al	933	2740
Alumine Al_2O_3	2290	3250
Chrome Cr	2130	2940
Oxyde de chrome (III) Cr_2O_3	2710	4270

Données thermodynamiques :

	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(g)$	Al(s)	$Al_2O_3(s)$	Cr(s)	$Cr_2O_3(s)$
$\Delta_f H°$ en $kJ.mol^{-1}$			- 242		- 1676		- 1140
$S°$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	131	205	189	28	51	24	81
$\Delta_{fus} H°$ en $kJ.mol^{-1}$				11	109	15	

Les enthalpies standard de formation $\Delta_f H°$ et les entropies standard $S°$ sont supposées indépendantes de la température. $\Delta_{fus} H°$ désigne l'enthalpie standard de fusion du corps considéré, elle est également supposée indépendante de la température.

Données en solution aqueuse à 25°C

Oxydo-réduction :

Couple	Potentiel standard à 25°C en V
$Cr_2O_7^{2-}(aq)/Cr^{3+}(aq)$	1,33
$Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$	0,77
CH_3COOH/CH_3CH_2OH	0,037

Constantes de réaction :

Produit de solubilité à 25 °C : $Cr(OH)_{3\,(s)}$: $K_S = 10^{-31}$.

Constante d'équilibre thermodynamique de la réaction : $Cr^{3+}_{(aq)} + 4\ OH^-_{(aq)} = Cr(OH)_4^-{}_{(aq)}$.
$\beta_4 = 10^{30,6}$.

Constante d'acidité : Ka $(CH_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)}) = 10^{-4,5}$.

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

Conductivités ioniques équivalentes molaires standard :

$\lambda°(H^+) = 350\ S.cm^2.mol^{-1}$; $\lambda°(OH^-) = 199\ S.cm^2.mol^{-1}$.
$\lambda°(H^+)$ et $\lambda°(OH^-)$ sont toutes les deux très supérieures à la conductivité molaire de tous les autres ions, ces dernières étant supposées identiques.

À propos de l'éthanol liquide CH_3CH_2OH:

densité à 20°C : 0,79.
masse molaire de l'éthanol : $46\ g.mol^{-1}$.

Partie A : Elaboration du métal Chrome

Dans cette partie seront abordés des thèmes d'architecture de la matière et de thermodynamique. Les différentes questions sont indépendantes.

1- Le minerai

Le principal minerai de chrome est la chromite $Fe_xCr_yO_z$.
Le chrome s'y trouve sous la forme d'ions Cr^{3+} et l'oxygène sous la forme d'ions O^{2-}. Les ions du fer sont, quant à eux, sous la forme d'ions Fe^{q+}.

La chromite cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la manière suivante :

- Les ions de l'oxygène forment un réseau cubique à faces centrées.
- Ceux du chrome occupent les centres de 4 des arêtes et le centre du cube.
- Un ion du fer se trouve au centre de l'un des petits cubes d'arête a/2 contenus dans la maille cubique (a étant le paramètre de la maille).

A-1-1

a) Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées formé par les ions de l'oxygène.
b) Dénombrer les différents types d'ions contenus dans une maille.
c) Quelle est la formule de la chromite ?

A-1-2 Sous quel degré d'oxydation q se trouve le fer dans le cristal ?

La chromite est oxydée, en milieu alcalin, en chromate de potassium et oxyde ferrique. Le chromate de potassium est séparé par dissolution dans l'eau puis précipité sous forme de dichromate de potassium qui est réduit par le carbone en oxyde de chrome (III) Cr_2O_3 qu'il s'agit de réduire en chrome métallique.

2- Réduction de l'oxyde de chrome par le dihydrogène

A-2-1 L'hydrogène, l'oxygène et le chrome se trouvent à l'état naturel majoritairement sous les formes $^{1}_{1}H$, $^{16}_{8}O$ et $^{52}_{24}Cr$

a) Quelle est la composition du noyau de l'atome de chrome ?
b) Ecrire les configurations électroniques de H, O et Cr.
c) Combien l'oxygène possède-t-il :
   α- d'électrons de valence ?
   β- d'électrons célibataires ?
d) D'après sa configuration électronique, quelle est sa place dans la classification périodique ?
e) Proposer une structure de Lewis pour les molécules de dihydrogène, de dioxygène et d'eau.

A-2-2 Le premier réducteur utilisé pour réduire l'oxyde de chrome (III) Cr_2O_3 en chrome métallique fut le dihydrogène qui est alors oxydé en vapeur d'eau.

a) Ecrire l'équation de la réaction de réduction d'une mole de Cr_2O_3 solide en chrome métallique solide par H_2 gazeux à 1300 K.
b) Calculer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de cette réaction à 1300 K. Ne pas oublier les unités.
c) La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier.
d) Préciser l'influence de la température sur cet équilibre. Justifier.
e) Exprimer et calculer la constante associée à cet équilibre à 1300 K. Conclure.

A-2-3 Dans un récipient de volume V = 10 L, initialement vide, on introduit 0,1 mol de dihydrogène gazeux et $5{,}0.10^{-4}$ mol de $Cr_2O_3(s)$. Le récipient est porté à 1407 K.
La constante K° de la réaction est alors égale à 1.10^{-8}.

a) La valeur proposée pour la constante est-elle en accord avec vos résultats précédents ?
b) Calculer, à l'équilibre, les pressions partielles de dihydrogène restant et de vapeur d'eau formée.
c) Déterminer la quantité de chrome formé.
d) Quelle doit être la température minimale du système pour observer la réduction totale de 5.10^{-4} mol de $Cr_2O_3(s)$ en chrome métallique en présence de 0,1 mol de dihydrogène ?

3- <u>Réduction par l'Aluminium</u>

Le réducteur actuellement utilisé est l'aluminium.
Le diagramme d'Ellingham des systèmes Cr_2O_3 / Cr et Al_2O_3 / Al est fourni en annexe, à rendre avec la copie.

Ce diagramme représente l'enthalpie libre standard de formation des oxydes **pour une mole de dioxygène** en fonction de la température.

A-3-1 Écrire les équations donnant la réaction de formation de chaque oxyde avec la convention ci-dessus, sans indiquer les états physiques des espèces intervenant.

A-3-2 Compléter ce diagramme en indiquant pour chaque graphe le couple correspondant, sachant que l'aluminium est meilleur réducteur que le chrome.

A-3-3 Aux points **A**, **B** et **C**, on observe un faible changement de pente.

a) Préciser les transformations physiques qui expliquent ces changements de pente.
b) Justifier qualitativement ce changement de pente (augmentation ou diminution).
c) Calculer à partir des données la valeur de la pente du segment **DB** puis celle du segment **BC**. Ne pas oublier les unités !

A-3-4 On précise qu'à l'état solide ou liquide, les espèces Al, Al_2O_3, Cr et Cr_2O_3 sont totalement non miscibles.
Ecrire l'équation de la réaction de réduction d'une mole de Cr_2O_3 par Al à 1300 K.
Préciser s'il s'agit d'un équilibre chimique ou d'une réaction totale. Justifier.

Partie B : Les ions du chrome en solution aqueuse

Il s'agit ici de déterminer le titre alcoolique d'un vin. Lors de cette étude différents thèmes de la chimie des solutions seront abordés : acidobasicité, précipitation, oxydoréduction, conductimétrie. Là encore les différentes questions sont largement indépendantes.

Les différentes espèces du chrome prises en compte seront : Cr^{3+}, $Cr(OH)_{3\,(s)}$, $Cr(OH)_4^-$, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$. Toutes les réactions ont lieu à 25°C.
Les données nécessaires sont regroupées en début d'épreuve.

1- L'ion dichromate : un oxydant puissant

B-1-1 $Cr(OH)_{3\,(s)}$ est un hydroxyde amphotère. Cela signifie qu'en présence d'ions OH^-, Cr^{3+} précipite puis se redissout en formant l'ion tétrahydroxochromate (III) $Cr(OH)_4^-$ lorsque le pH de la solution est suffisant.
A l'aide des données,

a) Déterminer le pH de précipitation de l'hydroxyde de chrome pour une solution d'ions Cr^{3+} à une concentration 0,1 $mol.L^{-1}$.
b) Ecrire la réaction de dissolution de l'hydroxyde de chrome en milieu basique. Calculer sa constante.
c) Déterminer le pH de redissolution de l'hydroxyde de chrome.
d) Préciser sur un diagramme les domaines d'existence et de prédominance des différentes espèces en fonction du pH.

B-1-2 Le diagramme potentiel pH simplifié du fer est donné en annexe. Il a été tracé pour une concentration en fer dissous égale à 0,1 $mol.L^{-1}$. Les espèces du fer prises en compte sont les suivantes: Fe(s), Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Fe(OH)_{2\,(s)}$, $Fe(OH)_{3\,(s)}$.

a) Déterminer le degré d'oxydation du fer dans chacune de ces espèces.
b) Compléter le diagramme potentiel pH en y plaçant les différentes espèces. Justifier.

B-1-3 On étudie l'action du dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ sur Fe^{2+}. On souhaite éviter la formation de tout précipité.

a) Vers quel pH doit-on se placer ?
b) Ecrire l'équation bilan de la réaction.
c) Expliciter la loi de Nernst pour chaque couple.
d) Etablir l'expression de la constante de la réaction en fonction des potentiels standard de chacun des deux couples. Calculer sa valeur et conclure.

B-1-4 On étudie maintenant l'action du dichromate sur l'éthanol CH_3CH_2OH à pH < 4.
A l'aide des données,

a) Préciser sur un diagramme les domaines de prédominance de CH_3COOH et CH_3COO^- en fonction du pH. En déduire le produit de l'oxydation de l'éthanol par le dichromate.
b) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.
c) Calculer sa constante et conclure. (aucune démonstration n'est exigée)
d) Pourquoi se place-t-on à pH < 4 ?

2- Dosage de l'éthanol dans le vin

Le vin comporte un grand nombre de constituants, dont des alcools. Le principal alcool contenu dans le vin est l'éthanol. On dispose des solutions suivantes *:*

- Une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ de concentration $c_1 = 0{,}117$ mol.L^{-1}.
- Une solution d'ions Fe^{2+} de concentration $c_2 = 0{,}684$ mol.L^{-1}.

On réalise les opérations suivantes :

(i) On prélève 100 mL de vin. On extrait de cette prise d'essai tout l'alcool qu'elle contient. On obtient ainsi une solution S_0 de 100 mL également, contenant la totalité de l'alcool. On dilue 10 fois cette solution. La solution obtenue est appelée solvant test, noté S_T.

(ii) On mélange :
- 20 mL de la solution de dichromate ;
- 10 mL de la solution S_T de concentration c_T en alcool ;
- 20 mL d'acide sulfurique à 36 mol.L^{-1} .

(iii) On laisse en contact 30 min. On obtient la solution S_1.

(iv) On dose la solution S_1 par la solution d'ions Fe^{2+}. L'équivalence est obtenue pour un volume **V_{eq} = 10,2 mL.**

B-2-1 Lors de la dilution, quel est le matériel utilisé ?

B-2-2 Expliquer le principe du dosage de l'éthanol ainsi réalisé en précisant les réactions mises en jeu.

B-2-3

a) Calculer, à l'aide des données des dosages précédents, la quantité – en nombre de mole- d'ions dichromate restant dans la solution S_1.
b) En déduire la quantité d'alcool – en nombre de mole – initialement introduit dans la solution S_1. En déduire la concentration c_T de la solution S_T en alcool, puis celle de la solution S_0. Quelle est la concentration en alcool du vin ?
c) On définit le degré alcoolique comme le nombre de millilitre d'alcool liquide contenus dans 100 mL de vin, les volumes étant mesurés à 20°C. Donner le degré alcoolique du vin dosé.

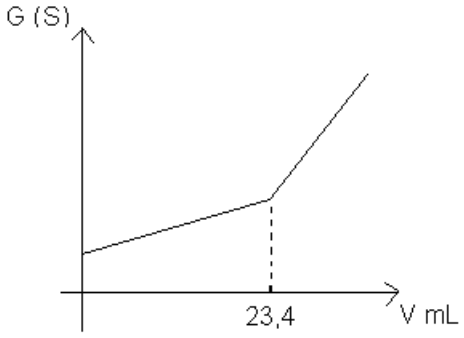
3- Dosage conductimétrique de la solution d'ions dichromate

Afin de vérifier sa concentration, la solution de dichromate de potassium qui a été utilisée dans le dosage de l'éthanol du vin est dosée par de la soude. Le dosage est suivi par conductimétrie.

L'ion dichromate réagit avec les ions hydroxydes selon la réaction quantitative suivante :

$$Cr_2O_7^{2-} + 2\ OH^- \rightarrow 2\ CrO_4^{2-} + H_2O \qquad K° = 10^{13,6}$$

On dose V_1 = 100 mL de la solution de dichromate de potassium ($2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$) de concentration c_1, à déterminer, par de la soude ($Na^+ + OH^-$) de concentration c = 1,00 mol.L^{-1}. Le dosage est suivi par conductimétrie. On note v le volume de soude ajouté et G la conductance de la solution. L'allure de la courbe obtenue est présentée ci-dessous.



B-3-1 Expliquer succinctement le principe de la conductimétrie. Quel est le matériel utilisé ?

B-3-2 Expliquer qualitativement l'allure de la courbe.

B-3-3 Quelle relation a-t-on à l'équivalence entre c, c_1, V_1 et le volume V de soude versé ? Déterminer c_1.

B-3-4

a) Le dosage précédent pouvait-il être suivi par pH-métrie ? Pourquoi ?
b) Si oui, quelle aurait alors été l'allure de la courbe ?
c) Quelle valeur maximale pourrait atteindre en théorie le pH de la solution lors de ce dosage ? Justifier.

Fin de l'énoncé

Annexe (à rendre avec la copie)

Diagramme d'Ellingham du chrome et de l'aluminium

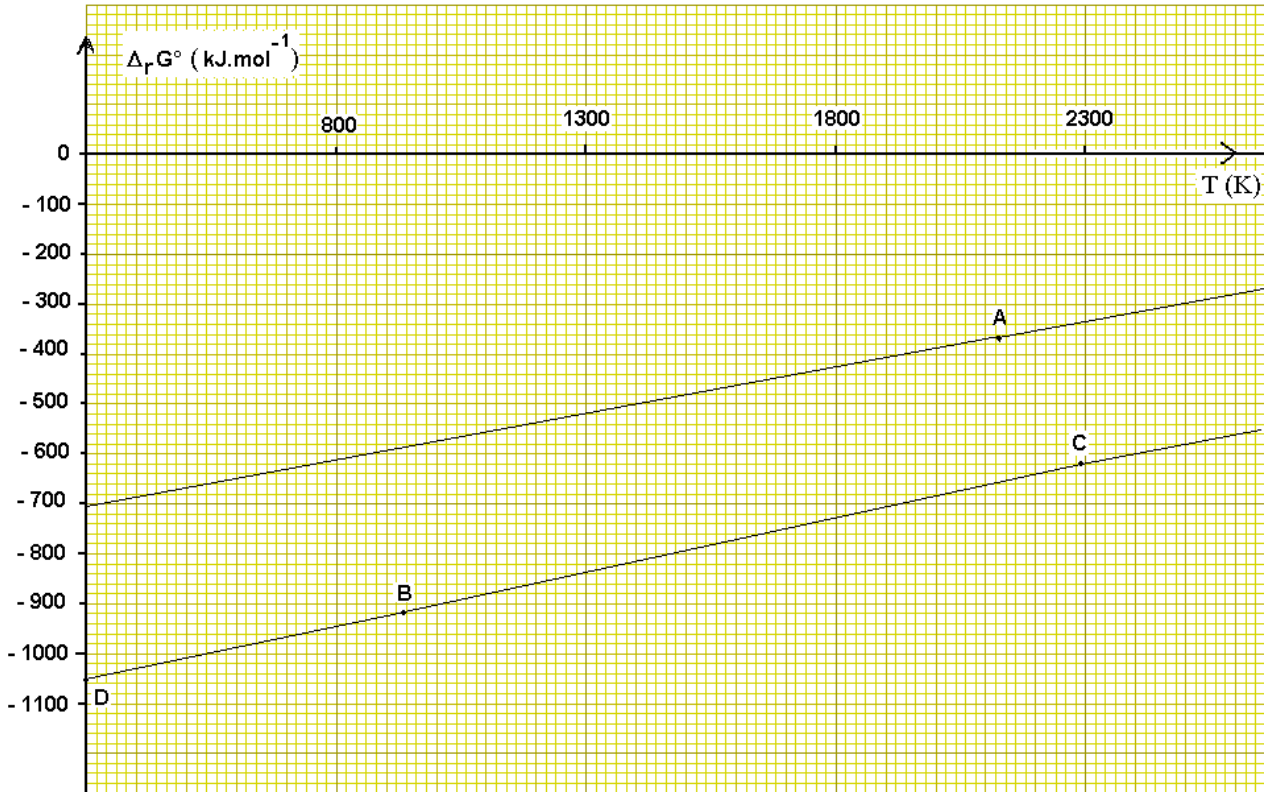
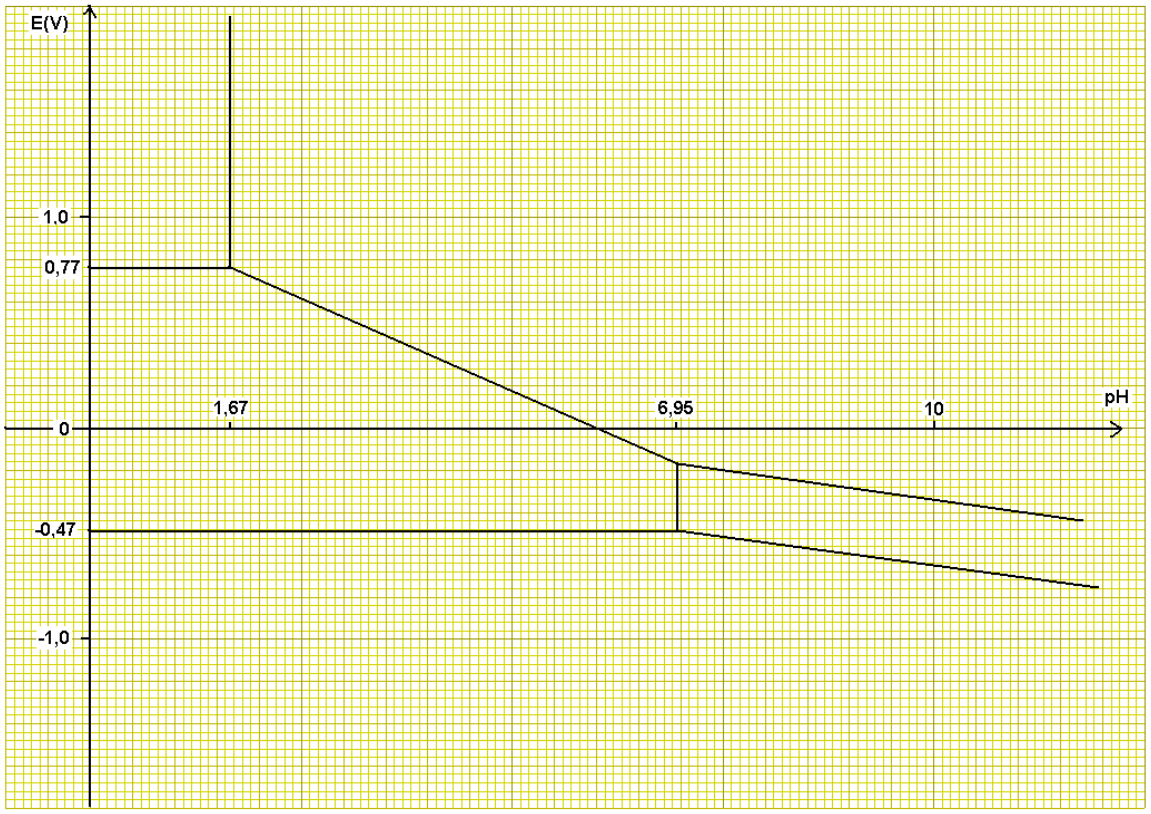


Diagramme potentiel - pH du fer



Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Titrages et dosages
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Diagrammes potentiel-pH et corrosion humide (TSI2)

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/tsi