Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2020, filière TSI

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : structure cristalline du germanium
- Partie 2.1 : configuration électronique et classification
- Partie 2.2 : propriétés des éléments
- Partie 2.3 : production du magnésium
- Partie 2.4 : diagramme potentiel-pH du palladium

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/tsi/2020/chimie

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

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties de l'épreuve sont relativement indépendantes entre elles.*

L'inoxydable tableau périodique

En 1869, le russe Dmitri MENDELEÏEV publie "*Relations des propriétés et des masses atomiques des éléments*". Il propose un mode de classement des corps chimiques et ose laisser des places vacantes pour des éléments dont il prédit les propriétés, certain qu'ils ne sont pas découverts mais qu'ils le seront un jour et qu'ils intègreront leur place réservée…

Le tableau périodique recense la totalité des 118 atomes connus et aide le chimiste à se repérer dans cette profusion par une organisation stricte et esthétique.



Données :

- Masse molaire atomique du germanium : $M(Ge) = 72{,}59\,g.mol^{-1}$.
- Numéro atomique de l'argon : $Z(Ar) = 18$.
- Potentiels standard à $25\ °C$:

Couple	$Pd^{2+}_{(aq)} / Pd_{(s)}$	$H^{+}_{(aq)} / H_{2(g)}$	$O_{2(g)} / H_2O$
Potentiel standard	$E^0_1 = 0{,}99\ V$	$E^0_2 = 0{,}00\ V$	$E^0_3 = 1{,}23\ V$

- Constante D'AVOGADRO : $N_A = 6{,}02.10^{23}\,mol^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\,J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Constante de NERNST à $25\ °C$: $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}06V$.
- Les gaz seront considérés parfaits, la pression de référence est la pression standard $P^0 = 1bar$ et les solutions aqueuses diluées.

L'épreuve est composée de deux parties indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

La partie 1 est notée sur ***4 points***, la partie 2 sur ***16 points***.

Partie 1
Cristallographie

Découvert en 1886 par le chimiste allemand C. A. Winkler, le germanium pur, de symbole Ge, est un solide métalloïde blanc argenté cassant de la famille des cristallogènes. Il cristallise dans le même système que le carbone diamant : les atomes de germanium, assimilés à des sphères dures, occupent toutes les positions d'un réseau cubique à faces centrées et la moitié de ses sites tétraédriques. L'étude aux rayons X montre que le paramètre de la maille vaut $a_{Ge} = 557\,pm$.

1. Représenter la maille élémentaire de cet élément en perspective.

2. Quelle est la coordinence d'un atome de germanium dans cette structure ?

3. Déterminer le nombre d'atome de germanium par maille élémentaire.

4. Calculer la masse volumique ρ_{Ge} du germanium.

Partie 2

1. Configuration électronique et classification périodique

1.1. Tout atome est caractérisé par son nucléide ${}^{A}_{Z}X$. Définir les lettres X, A et Z.

1.2. Expliquer en quelques lignes comment les éléments chimiques sont classés dans le tableau périodique actuel.

1.3. Le tableau de la classification périodique comporte des blocs correspondant à une sous-couche électronique déterminée.

1.3.1. Dans quelles colonnes s'effectue le remplissage des sous-couches s, p et d ?

1.3.2. À quelle colonne correspond chacune des familles chimiques suivantes : les halogènes, les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les éléments de transition et les gaz nobles.

1.3.3. Quelle est la configuration électronique de la couche de valence des éléments de la famille des halogènes ?

1.3.4. Montrer que les éléments, lithium ($_{3}Li$), sodium ($_{11}Na$) et potassium ($_{19}K$) appartiennent à une même famille.

1.3.5. Montrer que les éléments, lithium ($_{3}Li$), carbone ($_{6}C$) et néon ($_{10}Ne$) appartiennent à une même période.

1.3.6. La configuration électronique fondamentale de l'arsenic As est $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^3$, où Ar est l'argon, gaz rare. Positionner cet élément (ligne et

colonne) dans la classification périodique des éléments. On justifiera soigneusement la réponse.

1.3.7. MENDELEÏEV laissa trois cases vides. Ces dernières furent occupées par le gallium (1875), le germanium (1886) et plus tard le technétium (1937). Le germanium appartient à la colonne du carbone ${}_6C$ et à la période du potassium ${}_{19}K$. Déterminer, en justifiant la réponse, le numéro atomique de l'élément germanium Ge.

2. Propriétés des éléments chimiques

2.1. Le carbone C, le silicium Si, le germanium Ge, l'étain Sn et le plomb Pb sont des éléments de la même colonne du tableau périodique. En justifiant la réponse, classer les éléments de cette colonne par ordre croissant,

- d'énergie de première ionisation ;
- d'électronégativité ;
- de rayon covalent.

2.2. On donne les valeurs des énergies de première ionisation (exprimées en $kJ.mol^{-1}$) des éléments de la troisième période du tableau périodique classés par ordre du numéro atomique croissant :

Elément	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
E_{i1} $(kJ.mol^{-1})$	496	737	577	785	1011	1001	1250	1517

2.2.1. Justifier brièvement l'évolution de ces valeurs. Expliquer les particularités présentées par l'aluminium et le soufre.

2.2.2. Classer le sodium Na, le magnésium Mg et le soufre S par ordre croissant d'électronégativité.

2.2.3. Indiquer comment évolue la différence d'électronégativité entre chacun de ces trois atomes et l'atome d'oxygène.

2.2.4. En déduire un classement des oxydes Na_2O, MgO et SO_3 depuis le plus fortement ionique à celui qui l'est le moins. Lier ce caractère ionique à leur comportement acido-basique.

3. Production d'un alcalino-terreux

Le magnésium est un concurrent de l'aluminium en raison de sa légèreté. Il fut isolé par DAVY en 1808 et préparé sous forme solide par BUSSY en 1831. On prépare le magnésium en réduisant l'oxyde de magnésium par le silicium. L'équation bilan de cette réduction, réalisée à la température $T = 1600K$, est :

$$Si_{(s)} + 2MgO_{(s)} \Leftrightarrow SiO_{2(s)} + 2Mg_{(g)}$$

Dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, l'enthalpie libre de cette réaction, en $kJ.mol^{-1}$, est : $\Delta_r G°(T) = 565 - 240,4.10^{-3}T$, la température T étant en K.

3.1. Quelles sont les hypothèses utilisées pour écrire l'expression de $\Delta_r G°(T)$?

3.2. Déterminer la variance du système chimique siège de la réaction étudiée.

3.3. Calculer l'enthalpie $\Delta_r H°$ de cette réaction. Le choix de la température $T = 1600K$ est-il justifié ?

3.4. Pourquoi la préparation du magnésium par réduction de l'oxyde de magnésium est réalisée sous pression réduite ?

3.5. Donner l'expression de la constante d'équilibre $K°(T)$ de la réaction étudiée en fonction de la pression totale P.

3.6. Calculer la valeur de la pression $P_{éq}$ à l'équilibre.

3.7. Justifier que pour augmenter la quantité de magnésium récupérée, on peut déplacer l'équilibre par élimination du gaz formé.

4. Diagramme E-pH d'un « platinoïdes »

La figure ci-contre donne le diagramme E-pH du palladium pour une concentration des espèces en solution aqueuse $C_{tr} = 1{,}0.10^{-5} mol.L^{-1}$ et une pression partielle pour les espèces gazeuses $P° = 1bar$ à $25°C$. Les espèces du palladium considérées sont : $Pd^{2+}_{(aq)}$, $Pd_{(s)}$, $Pd(OH)_{2(s)}$ et $PdO_{2(s)}$.

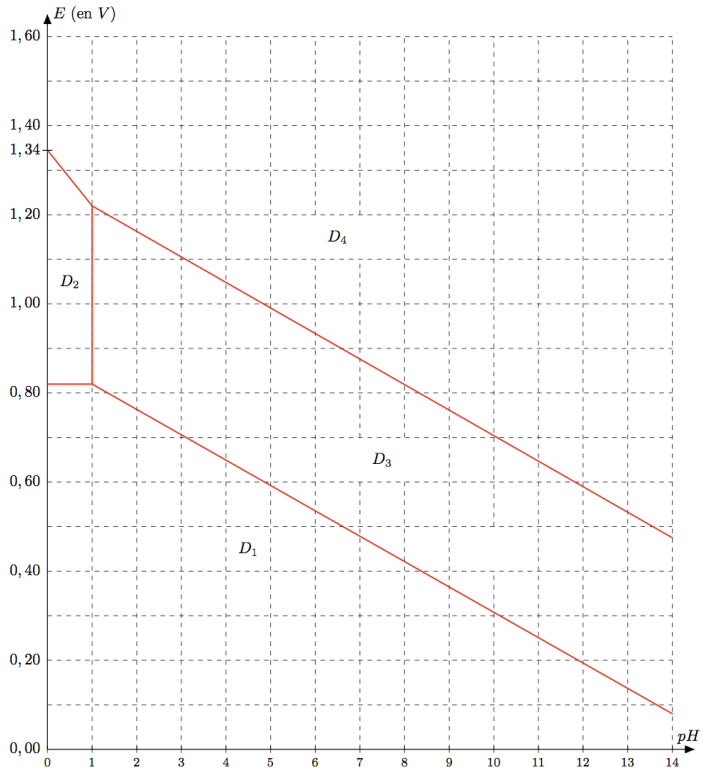


Diagramme potentiel-pH du palladium à $25°C$

4.1. Quel est le nombre d'oxydation du palladium dans chacune des espèces $Pd^{2+}_{(aq)}$, $Pd_{(s)}$, $Pd(OH)_{2(s)}$ et $PdO_{2(s)}$?

4.2. Identifier les espèces correspondantes aux domaines D_i ($i = 1\,;\,2\,;\,3\,;\,4$) et préciser les zones d'existence et de prédominance des différentes espèces du palladium.

4.3. Reproduire le diagramme du palladium et y ajouter les droites relatives aux couples d'oxydoréduction de l'eau pour une pression $P_{O_2} = P_{H_2} = 1bar$.

4.4. Discuter la stabilité du palladium $Pd_{(s)}$ dans l'eau pure. Justifier l'utilisation du palladium en bijouterie.

4.5. Exprimer le potentiel de NERNST $E(Pd^{2+}/Pd)$ du couple Pd^{2+}/Pd. Retrouver, d'après le diagramme potentiel-pH du palladium, le potentiel standard de ce couple.

4.6. Le pH de début de précipitation de $Pd(OH)_{2(s)}$ est $pH = 0{,}99$. Calculer le produit de solubilité K_s de $Pd(OH)_{2(s)}$.

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

- Réactions de dissolution et de précipitation
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Diagrammes potentiel-pH
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

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/cnc/tsi