

Concours Physique et Chimie

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 4 Juin 2002	Heure : 8 H	Durée : 3 Heures	Nbre pages : 4
Barème : / 20	Partie I : 12 points	Partie II : 8 points	

Les candidats sont tenus de justifier leurs réponses  
au moins en quelques lignes.

Les parties I et II doivent être traitées sur deux copies séparées.

PARTIE I

PROBLÈME I

**Données:**

**Potentiel normal** (standard) d'électrode du couple  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{sd})$ :  $E^\circ = -0,40 \text{ V}$ .

**Produit de solubilité** de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$   $K_s = 10^{-14}$ .

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

1°) On augmente à volume presque constant le pH d'une solution de nitrate de cadmium  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-2} \text{ M}$  en ajoutant progressivement une solution de soude  $1 \text{ M}$  par faible proportion. Calculer le pH de début de précipitation de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  solide.

2°) a) Etablir la relation qui permet de calculer la valeur du potentiel normal rédox du couple  $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{sd})/\text{Cd}(\text{sd})$  à partir de celle du couple  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{sd})$  et du produit de solubilité  $K_s$  du dihydroxyde de cadmium  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

b) Déterminer cette valeur:

$\alpha$ ) à pH égal à zéro;  $\beta$ ) à pH égal à 14.

3°) a) Donner les expressions des potentiels d'électrode pour les couples rédox  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{sd})$  et  $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{sd})/\text{Cd}(\text{sd})$ .

b) Tracer, sur la copie d'examen, les courbes  $E = f(\text{pH})$  correspondantes dans le plan  $(E, \text{pH})$  dans le cas où la concentration molaire de  $\text{Cd}^{2+}$  est égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Indiquer sur le diagramme  $(E, \text{pH})$  les formes prédominantes pour les diverses régions du plan  $E, \text{pH}$ .

*On prendra comme échelle 1 cm pour une unité de pH et 1 cm pour 0,1V.*

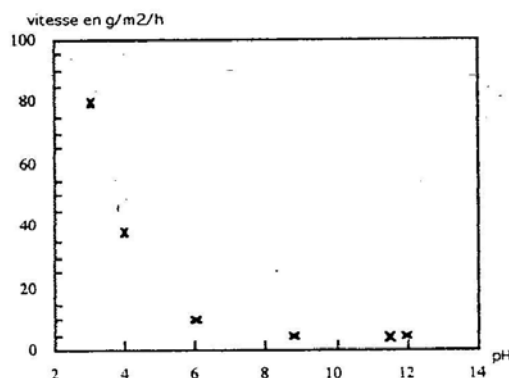
4°) Représenter sur ce même diagramme la droite qui donne la variation du potentiel rédox en fonction du pH pour le couple  $H^+/H_2(g)$  quand la pression du dihydrogène est égale à 1 atm.

5°) Dites:

a) Si les acides peuvent attaquer le cadmium avec dégagement de dihydrogène et pour quel pH? On écrira éventuellement l'équation chimique de la réaction correspondante.

b) Pourquoi le cadmium résiste généralement bien à l'action de certaines eaux de distribution urbaine dont le pH est souvent voisin de 7,7 à 8 ?

6°) La courbe qui donne la variation de la vitesse de corrosion du cadmium en fonction du pH est représentée par la figure suivante:



a) Proposer un protocole expérimental qui permet d'obtenir ce type de courbe.

b) Pour quelle raison la vitesse de corrosion est-elle pratiquement nulle pour des pH compris entre 8,5 et 12 environ ?

## PROBLÈME II *(Les parties A, B, C et D sont indépendantes)*

### Données:

Composés	Si(sd)	SiO <sub>2</sub> (sd)	C(sd)	CO(g)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H_{298} / (kJ \cdot mol^{-1})$	-	-910,7	-	-110,5	-
$s_{298}^0 / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	18,8	41,5	5,7	197,7	205,2

Constante des gaz parfaits:  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Masse volumique du silicium:  $\rho = 2,368 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Masse volumique de SiO<sub>2</sub>(sd):  $\rho = 2,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Masse molaire atomique en  $(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ : Si = 28,08 ; O = 16.

Nombre d'Avogadro  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ .

Numéro atomique: Si (Z = 14); Cl (Z = 17) et F (Z = 9).

A) Donner le schémas de Lewis et la structure spatiale des ions suivants:

A1)  $\{SiF_6\}^{2-}$ ;

A2)  $\{SiCl_3\}^-$ .

**B)** Le silicium a la même structure que le diamant.

**B1)** La structure du silicium est-elle compacte ?

**B2)** Déterminer pour le silicium:

a) la coordinence;

b) le rayon.

**C)** Le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  cristallise dans une structure cubique. Les atomes de silicium occupent des positions identiques à celles des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{S}^{2-}$  dans la blende  $\text{ZnS}$ . Les atomes d'oxygène sont placés au milieu des atomes de silicium proches voisins.

**C1)** Déterminer le nombre de motifs  $\text{SiO}_2$  par maille.

**C2)** a) Représenter en perspective le huitième de cette maille. Y faire figurer les atomes par leurs symboles chimiques.

b) Préciser sur la figure, par des traits pleins, les liaisons existant entre les atomes.

c) Déterminer la coordinence du silicium et de l'oxygène.

**C3)** Calculer les plus courtes distances: Si-Si; Si-O et O-O.

**D)** On considère les couples  $\text{SiO}_2(\text{sd})/\text{Si}(\text{sd})$  et  $\text{CO}(\text{g})/\text{C}(\text{sd})$ .

**D1)** Ecrire les équations des réactions de formation des oxydes  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CO}$  mettant en jeu chacune une mole de dioxygène.

**D2)** Donner, dans l'approximation d'Ellingham, l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ_T$  de chacune des deux réactions précédentes sachant que  $\text{SiO}_2$ , Si et C sont solides dans l'intervalle de température compris entre 298 K et 2273 K.

**D3)** Donner, dans le plan  $(\Delta_r G^\circ_T, T)$ , l'allure des droites qui donnent la variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température pour les couples envisagés.

Une représentation précise n'est pas exigée.

**D4)** Indexer le diagramme obtenu en précisant les domaines de stabilité des différentes entités chimiques.

**D5)** Déterminer la température d'inversion  $T_i$ .

**D6)** a) Ecrire l'équation chimique de la réduction du dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  par le carbone.

b) Quelle est la variance des systèmes contenant uniquement les constituants écrits dans l'équation précédente ?

c) Peut-on choisir arbitrairement pour ces systèmes en équilibre la température et la pression ?

**D7)** Montrer qu'à la température d'inversion  $T_i$  la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de réduction de  $\text{SiO}_2$  par le carbone est égale à l'unité.

**D8)** Pour des températures supérieures à  $T_i$  la valeur de cette constante est-elle supérieure ou inférieure à l'unité ?

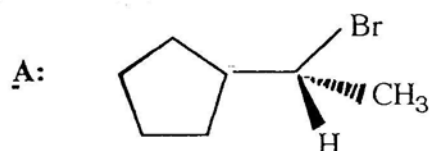
**D9)** La réduction du dioxyde de silicium par le carbone peut-elle avoir lieu à des températures inférieures à  $T_i$  ?

*Fin partie I.*



## PARTIE II

### PROBLÈME I



1°) Déterminer la configuration absolue du carbone asymétrique du stéréoisomère A.

2°) Ecrire, en Nomenclature Internationale, le nom de A.

3°) Représenter, en projection de Newman, le stéréoisomère A.

Le cyanure de potassium réagit sur A, selon une réaction stéréospécifique, pour conduire au composé B.

4°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape de formation de B.

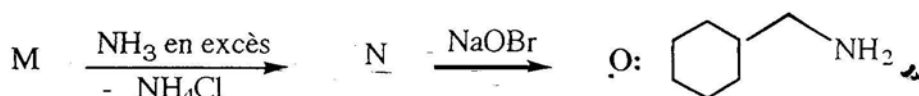
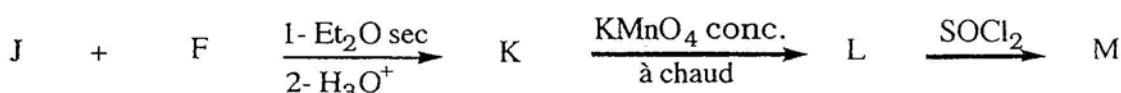
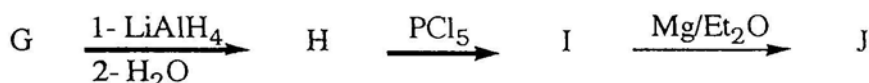
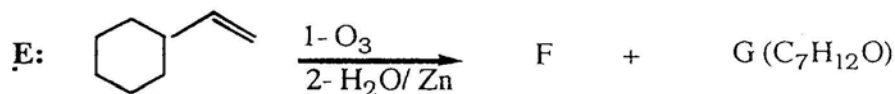
5°) Représenter, en projection de Fischer, le dérivé B.

L'action d'une base forte comme l'éthylate de sodium EtONa dans l'éthanol sur le dérivé A', inverse optique de A, a permis l'obtention des isomères de position C (majoritaire) et C'.

6°) Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape de formation de C et de C'.

### PROBLÈME II

On se propose de réaliser, à partir du vinylcyclohexane E, la synthèse de l'amine primaire O, selon la filiation réactionnelle suivante:



1°) Donner, en Nomenclature Internationale, le nom de l'amine O.

2°) Représenter en perspective, l'équilibre conformationnel correspondant au vinylcyclohexane E, en précisant la conformation chaise la plus stable.

3°) Reconstituer, en donnant la formule semi-développée des dérivés F, G, H, I, J, K, L, M et N, la suite réactionnelle ci-dessus.

4°) Développer le mécanisme réactionnel des étapes G donne H et M donne N.

*Fin partie II.*