

1 Exercice « académique » **Banque PT** : Titrage d'un sérum physiologique

Le sérum physiologique est généralement composée d'eau distillée et de chlorure de sodium dilué à 9 pour 1 000, c'est à dire une solution à 0.9 % de masse par unité de volume de solution.

Il est absolument nécessaire que cette concentration soit respectée, car on en fait divers usages médicaux.

Au cours d'une activité expérimentale, on titre 5 mL de sérum physiologique de concentration c_f diluée 5 fois par une solution de nitrate d'argent de concentration 0.010 mol.L^{-1} . On complète la solution titrée par 95 mL d'eau distillée.

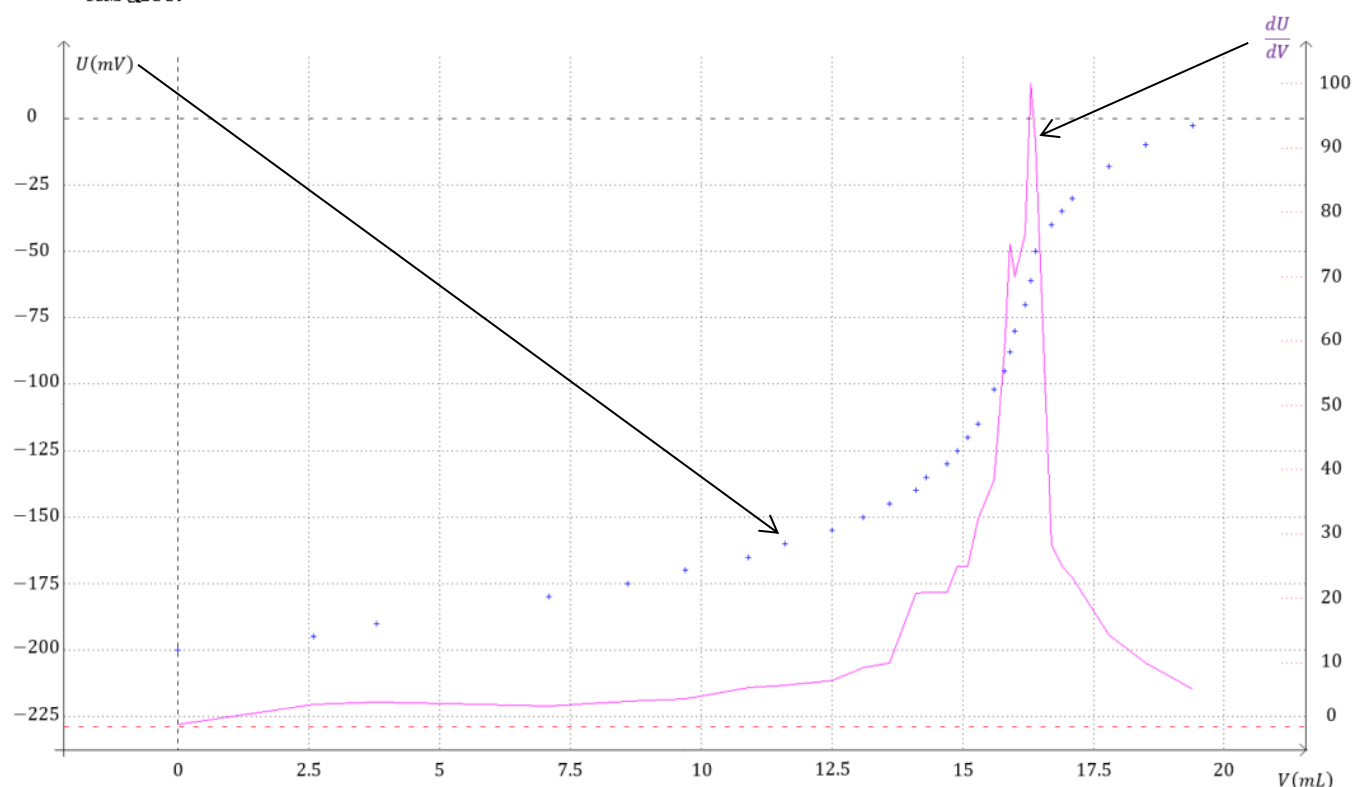
On effectue un suivi potentiométrique en mesurant la différence de potentiel entre l'électrode d'Argent et l'électrode de sulfate mercurieux. La courbe obtenue est fournie en annexe.

On admet que dès la première goutte de nitrate d'argent versée, un précipité de chlorure d'argent apparaît.

Les données du problème sont les suivantes :

- $pK_s(\text{AgCl}) = 9.7$
- $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0.80 \text{ V}$; $E(\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}) = 0.62 \text{ V}$
- $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35.5 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Déterminer la concentration attendue en chlorure de sodium dans le sérum physiologique.
2. Comparer à la concentration expérimentale mesurée.
3. Exprimer la tension mesurée en fonction de la concentration en solution des ions Ag^+ .
4. A l'aide de la tension mesurée à la demi-équivalence, évaluer le pK_s et le comparer à la valeur tabulée.

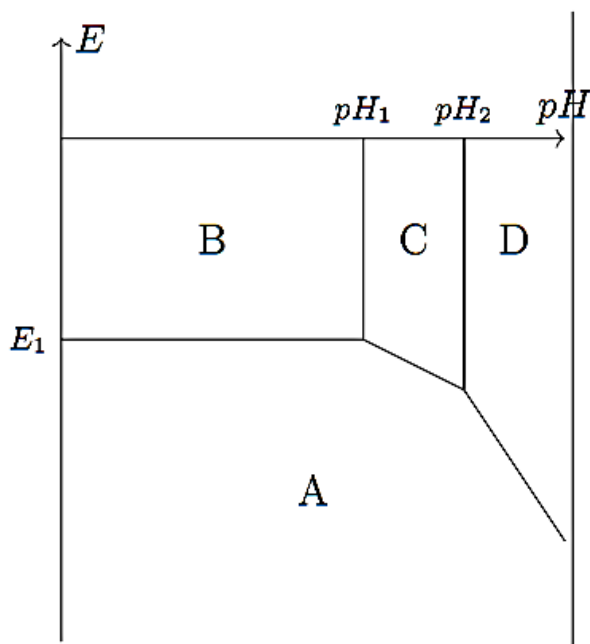


2 Exercice « académique » CCINP : Diagramme E-pH du Zinc – Application à la corrosion

On donne le diagramme $E - pH$ pour les espèces zinguées : Zn , Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ et $Zn(OH)_4^{2-}$. Ce dernier respecte les conventions de tracé suivantes, pour une concentration de tracé $c_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$:

- à la frontière entre 2 espèces dissoutes, leur concentration est identique et leur somme vaut c_0 .

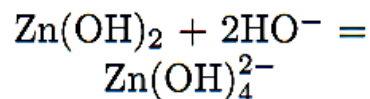
- à la frontière entre une espèce solide et une dissoute, la concentration de celle dissoute vaut c_0 .



Données :

— $pK_s(Zn(OH)_2) = 16,3$

— La réaction :



est de constante de réaction $K^o = 10^{-1,6}$.

— on donne les potentiels standards des couples en présence, mais seul $E^o(Zn/Zn^{2+}) = -0,74$ servait ici.

1) Identifier chaque zone du diagramme à l'espèce zinguée correspondante. Identifier la zone de corrosion, d'immunité et de passivation.

2) Retrouver les valeurs remarquables du diagramme : E_1 , pH_1 , pH_2 , ainsi que les valeurs des pentes des frontières A/C et A/D.

3) Tracer sur le diagramme la frontière du domaine H_2O/H_2 et rappeler la valeur de la pente.

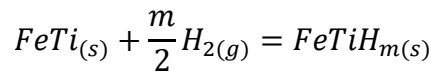
4) On dispose d'un morceau de tôle électrozinguée et on constate un dégagement gazeux en solution aqueuse. Expliquer la cause du dégagement et écrire la réaction associée.

5) En réalité, on ne constate pas de dégagement gazeux. Proposer une explication à cette observation.

3 Exercice « académique » : Stockage du dihydrogène

Le dihydrogène peut être stocké sous différentes formes : à l'état gazeux sous pression, à l'état liquide à basse température et à l'état condensé sous forme d'hydrure ionique.

On se propose ici d'étudier une technique de stockage : l'adsorption du dihydrogène par le composé intermétallique FeTi :



Avec m un réel dont on veut déterminer la valeur maximale théorique.

L'alliage $FeTi$ a une structure cubique : chaque sommet du cube est occupé par un atome de titane et un atome de fer est au centre du cube.

1) Représenter cette maille.

Dans le composé intermétallique $FeTi$, seuls les sites formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène.

2) Sur le schéma précédent, représenter les sites susceptibles d'accueillir les atomes d'hydrogène.

3) En déduire la formule stœchiométrique de l'hydrure contenant le maximum théorique d'hydrogène.

4) En réalité, l'adsorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydrure $FeTiH_{1,9}$. En admettant que la maille reste encore cubique, calculer la capacité volumique d'adsorption de dihydrogène par le composé intermétallique $FeTi$: on exprimera cette capacité en kg d'hydrogène par m^3 d'hydrure.

Données :

Masses molaires : $M_H = 1,00 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{Fe} = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{Ti} = 47,9 \text{ g.mol}^{-1}$.

Paramètre de la maille cubique $FeTi$: $a = 298 \text{ pm}$.

4 Exercice « académique » : Etude thermodynamique d'une pile

Soit une pile zinc/cuivre, étudiée à 298 K , sous $P = 1 \text{ bar}$, constituée par les éléments suivants :

✓ Compartiment (1) : lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc (II), de volume $V_1 = 50 \text{ mL}$, de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Couple $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$: $E_1^0 = -0,76 \text{ V}$.

✓ Compartiment (2) : lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (II), de volume $V_2 = 40 \text{ mL}$, de concentration $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Couple $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$: $E_2^0 = 0,34 \text{ V}$.

✓ Pont salin.

1) Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des électrodes et calculer sa force électromotrice initiale.

2) Faire le schéma de la pile en précisant le sens de déplacement des électrons lorsque la pile débite. Déterminer le nom de chaque électrode et l'équation bilan de la réaction de fonctionnement de la pile.

3) Exprimer l'enthalpie libre de réaction de la réaction de fonctionnement et la force électromotrice de la pile, notée \mathcal{E} . Quel est le signe de cette grandeur lorsque la pile débite ?

4) Déterminer la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ à 298 K . En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement à 298 K .

5) Exprimer, en fonction du coefficient de température $\frac{d\mathcal{E}^0}{dT}$ et de la force électromotrice standard \mathcal{E}^0 , les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$. Faire les applications numériques.

Données à 298 K:

$$\mathcal{F} \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}; \frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x); \frac{d\mathcal{E}^0}{dT} = -1,083 \cdot 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}.$$

5 Exercice « académique » CCINP MP 2019 / CCS : Le Silicium

Dans la classification périodique, le silicium est situé juste en dessous du carbone.

- Combien l'atome de silicium a-t-il d'électrons de valence.
- Est-il plus ou moins électronégatif que le carbone ?
- Le silicium peut former les molécules suivantes : SiO_2 , Si(OH)_4 , SiCl_4 . Donner pour chacune de ses molécules le nombre d'oxydation du silicium et sa structure de Lewis.
- Le silicium a une structure de type diamant, c'est-à-dire qu'il cristallise sous forme d'un cubique face centrée où un site tétraédrique sur deux est occupé.
 - Donner la population et la coordinence d'une maille.
 - Donner la relation qui lie a , paramètre de maille, avec $r(\text{Si})$, rayon d'un atome de silicium.
 - A partir de $r(\text{Si})$, trouver la masse volumique du silicium.
 - Donner la compacité l'empilement.

5. On propose pour la résistivité du cristal de silicium une loi de la forme $\rho(T) = A \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)$

donner les valeurs numériques de A et E.

6. Evaluer la résistivité du silicium à 300K. La comparer à celle du cuivre qui est de l'ordre de $\rho_{\text{Cu}} = 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$

7. Proposer une justification du sens d'évolution de la résistivité du silicium avec la température. En est-il de même pour un métal comme le cuivre ?

Données :

Silicium : numéro atomique $Z = 14$ masse molaire $M = 28,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 rayon atomique $r = 111 \text{ pm}$

Evolution de la résistivité du silicium en fonction de la température :

T(K)	4,2	4,6	5,0	5,4	6,2	7,0	8,0	10,0	12,0
$\rho (\Omega \text{m})$	$5,9 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^4$	9000	1750	125	16,5	2,35	0,15	0,024

Doc : Structure de bande des solides :

Les liaisons assurant la cohérence d'un solide constitué d'un seul élément chimique sont des liaisons de covalence ou des liaisons métalliques. Ces deux types de liaisons correspondent aux deux catégories principales de solides : les isolants et les conducteurs.

Dans un isolant, tous les électrons des couches atomiques externes sont liés. Dans un métal, certains électrons sont libres d'évoluer dans le réseau, assurant ainsi la conduction électrique.

L'énergie des électrons d'un atome est quantifiée. Dans un solide, les interactions entre les atomes font que les niveaux d'énergie se rassemblent et forment des bandes d'énergie : la différence entre les niveaux est si faible que l'on peut considérer que l'énergie évolue de façon continue. Mais, entre différentes bandes d'énergie existe un large domaine d'énergies interdites appelé *gap* (saut en anglais).

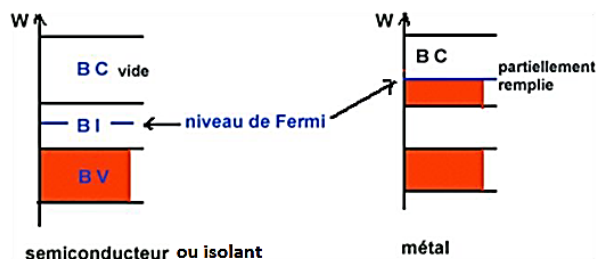


Fig 4 position du niveau de Fermi à $T = 0 \text{ K}$ dans le diagramme de bandes

La répartition des électrons sur les niveaux d'énergie satisfait au principe d'exclusion de Pauli et suit une loi de répartition statistique. A basse température (proche de 0 K), seuls les niveaux d'énergie inférieure à une certaine valeur ϵ_f appelée énergie de Fermi sont occupés. La distinction entre isolant et conducteur n'est finalement liée qu'à la position du niveau de Fermi dans le digramme énergétique des bandes (cf. Fig 4).

Le semi conducteur ne se distingue de l'isolant que par la largeur réduite de sa bande interdite :

	Ge	Si	GaAs	Diamant	Silice
$\epsilon_g \text{ (eV)}$	0,67	1,14	1,43	5,4	10

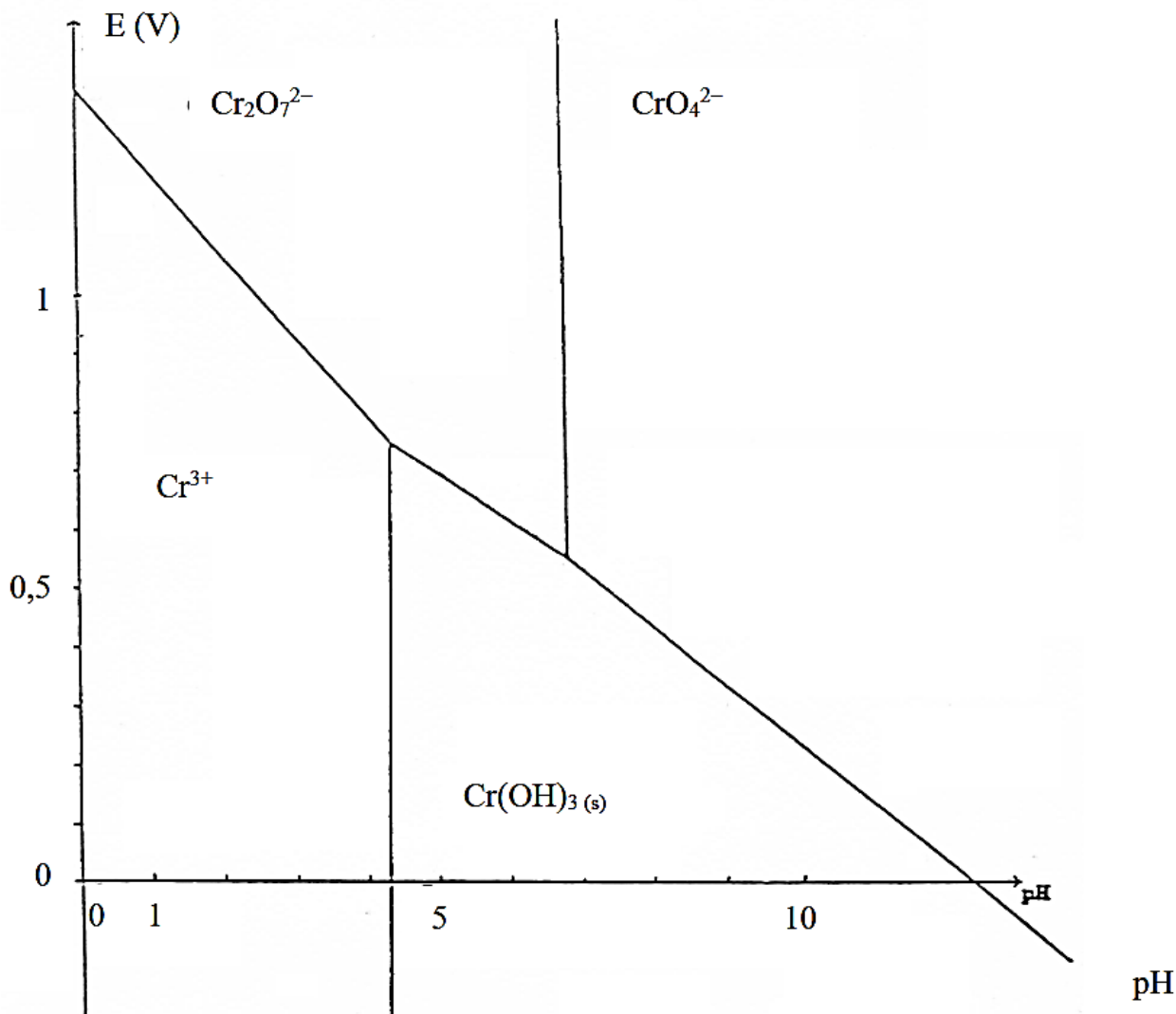
NB : calculatrice graphique autorisée → savoir l'utiliser pour exploiter des données (régression linéaire).

6 CCS : Dosage d'une solution d'éthanol par l'ion dichromate

Les éthylotests fonctionnent par oxydation de l'éthanol par l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, apporté sous forme de cristaux de dichromate de potassium. En présence de vapeurs d'éthanol, l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de couleur orangée, se transforme en ions Cr^{3+} de couleur verte. On s'intéresse ici aux propriétés de la réaction entre l'éthanol et l'ion dichromate en solution aqueuse.

Données :

- Numéro atomique du chrome : 24
- Formules chimiques :
 - * éthanal : CH_3CHO
 - * éthanol : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 - * acide éthanoïque : CH_3COOH
- Constante d'acidité de l'acide éthanoïque : $pK_a = 4,8$
- Potentiels standard (à $pH = 0$) :
 - * éthanal / éthanol : $E_1^\circ = 0,19 \text{ V}$
 - * acide éth / éthanal : $E_2^\circ = -0,10 \text{ V}$
 - * $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$: $E_4 = 1,34 \text{ V}$
 - * $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$: $E_5 = 0,77 \text{ V}$
 - * $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$: $E_6 = -0,44 \text{ V}$
- $(RT/\mathcal{F}) \cdot \ln(X) = 0,059 \cdot \log(X)$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- On donne ci-dessous le diagramme de Pourbaix (potentiel- pH) partiel du chrome, tracé pour une concentration totale en élément chrome dissout $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



I- Questions préliminaires.

- 1- L'élément Cr est à la 4^e ligne et à la 6^e colonne de la classification périodique. Combien d'électrons de valence, Cr possède-t-il ? Donner le modèle de Lewis de l'ion $Cr_2O_7^{2-}$?
- 2- En utilisant le diagramme fourni, déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$.
- 3- Montrer qu'il existe une espèce amphotère redox parmi les 3 suivantes : éthanal, éthanol, acide éthanoïque. Justifier que cette espèce se dismute à $pH = 0$. Est-ce encore le cas à pH plus élevé ?
- 4- Etablir le diagramme potentiel- pH relatif aux différentes espèces contenant du carbone pour des valeurs de pH allant de 0 à 4. Superposer ce diagramme à celui fourni pour le chrome.

II- Réaction entre l'éthanol et l'ion dichromate.

- 1- Ecrire la réaction mise en jeu lorsqu'on verse des ions $Cr_2O_7^{2-}$ dans une solution contenant l'éthanol, si on opère en solution tamponnée à un $pH < 4$. Calculer sa constante. Cette réaction peut-elle servir à un dosage ?
- 2- On envisage le dosage d'une solution aqueuse d'éthanol de concentration inconnue C_2 par une solution de dichromate de potassium de concentration $C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; le pH peut être considéré comme quasi nul. Comment peut-on observer visuellement l'équivalence ? Le volume de la prise d'essai de solution d'éthanol étant $V_2 = 25 \text{ mL}$, déterminer C_2 si le volume V_1 de solution de dichromate à ajouter pour atteindre l'équivalence est de $16,2 \text{ mL}$.

III- Dosage « en retour ».

En réalité, le dosage n'est pas réalisable de la façon décrite précédemment car la réaction est trop lente. On effectue donc un dosage « en retour » de la façon suivante :

Au volume V_2 précédent (toujours tamponné à $pH = 0$), on ajoute un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution de dichromate de potassium de concentration C_1 , ce qui correspond à un excès. On laisse alors le mélange sous agitation pendant 30 minutes, ce qui permet d'atteindre l'équilibre.

On réalise alors le dosage « en retour » : on ajoute progressivement au mélange, en présence d'un indicateur coloré redox adapté (diphénylamine-4-sulfonate de sodium), une solution d'ions ferreux Fe^{2+} de concentration $C_3 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On observe alors, pour un volume versé $V_3 = 11,55 \text{ mL}$, un changement brutal de couleur de la solution caractérisant l'équivalence de ce dosage.

- 1- Exprimer en fonction de C_1 , C_2 , V_1 et V_2 la concentration en ions dichromate dans la solution à la fin des 30 minutes d'agitation.
- 2- Quelles autres espèces la solution contient-elle avant l'addition des ions ferreux ? Indiquer, en justifiant qualitativement, la réaction prépondérante qui se produit lors de l'addition des ions ferreux. Expliquer le nom : dosage « en retour ».
- 3- Déterminer C_2 , d'abord littéralement en fonction de C_1 , C_3 , V_1 , V_2 et V_3 , puis numériquement.

Rapports

CCINP, CCS & CCMP

Cf TD1

X

Atomistique et structure de la matière

Comme l'examineur donne accès au candidat à une classification périodique, il serait utile que le candidat l'exploite notamment pour déterminer rapidement la configuration électronique d'un élément. Les nombres quantiques n , l et m ne sont pas toujours connus de manière satisfaisante. Ainsi, trop peu de candidats sont à même d'expliquer l'origine du nombre d'électrons pouvant être contenus dans un sous-niveau de nombre quantique secondaire donné. Beaucoup d'étudiants pensent aussi que tous les éléments du tableau périodique s'ionisent afin d'acquérir la configuration électronique du gaz rare le plus proche, ce qui conduit à des nombres d'oxydation complètement aberrants notamment pour les métaux de transition qui sont négatifs pour certains candidats.

L'évolution des propriétés comme l'électronégativité, le rayon atomique ou encore la polarisabilité n'est pas bien maîtrisée car la notion même de ces propriétés notamment la polarisabilité n'est pas acquise.

L'écriture des formules de Lewis des molécules est restée encore très problématique cette année. Les formules de Lewis d'éléments simples comme le carbone, l'azote ou encore l'oxygène ne sont pas sues pour tous. Le décompte des électrons de valence est souvent entaché d'erreurs ce qui conduit à des aberrations. De plus, les charges sont fréquemment oubliées et les doublets placés mécaniquement sans aucune cohérence avec une quelconque réalité chimique. Ainsi, il est fréquent d'avoir des molécules avec des carbones pentavalents sans que le candidat remarque son erreur.

Les questions concernant les forces intermoléculaires comme la liaison hydrogène ou les liaisons de Van der Waals ont été très peu correctement traitées cette année. Beaucoup de confusions ont été constatées car peu de candidats savent correctement décrire une liaison hydrogène. La notion de polarité n'est pas acquise non plus ce qui limite bon nombre de candidats pour interpréter la solubilité de certains composés. Ainsi, peu de candidats maîtrisent l'influence des interactions intermoléculaires sur la cohésion des corps purs. Pour illustration, une augmentation de température d'ébullition, par exemple pour une série d'alcanes, est malheureusement justifiée par la nécessité de briser les liaisons au sein même d'une molécule ce qui est totalement faux au lieu d'invoquer les interactions de London. La plupart des justifications est faite en utilisant comme seul argument l'électronégativité, ce qui est assez limitant. Enfin, la notion de liaison covalente peut aussi s'avérer floue.

Cristallographie

Les questions de cristallographie n'ont pas été traitées correctement dans l'ensemble. La majorité des candidats connaît la structure CFC et sait la représenter facilement. Cependant, le jury a constaté beaucoup de difficultés pour les questions portant sur la détermination de la masse volumique ou la compacité. Le temps consacré à ces questions simples a pénalisé le candidat. Bien évidemment, les questions concernant les conditions d'insertion dans un site tétraédrique ou octaédrique ont été encore plus laborieuses car un nombre non négligeable de candidats a été incapable de placer les sites ou a confondu les deux types de sites. De plus, la majorité des candidats se retrouve en difficulté lorsqu'il s'agit de discuter des différents types de liaisons dans les cristaux (cristaux métalliques, covalents, ioniques).

Diagrammes E-pH

La lecture et le tracé des diagrammes E-pH sont globalement maîtrisés mais la réaction de dismutation a eu du mal certaines fois à être identifiée. La détermination des équations de frontière peut parfois prendre du temps, ce qui ne permet pas d'aborder les questions suivantes. Des difficultés ont été remarquées également, lorsque l'on fait intervenir des phénomènes de précipitation, etc...