



Concours en Mathématiques et Physique

Epreuve de Chimie

Durée : 2 Heures Date : 6 Juin 2000 Heure : 8 H Nb pages : 2
Barème: Problème I: 5 points Problème II: 5 points Problème III: 10 points

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

L'épreuve comporte trois problèmes (I), (II) et (III) indépendants.

PROBLEME I

On dispose des données suivantes valables à 25°C:

- Produit de solubilité de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (sd) : $K_s = 10^{-16}$.
- Potentiel normal (standard) rédox:
 $E^\circ\{\text{NiO}_2 \text{ (sd)} / \text{Ni}_2\text{O}_3 \text{ (sd)}\} = 1,43 \text{ V}$
 $E^\circ\{\text{Ni}_2\text{O}_3 \text{ (sd)} / \text{Ni}^{2+}\} = 1,75 \text{ V};$
 $E^\circ\{\text{H}^+ / \text{H}_2 \text{ (g)}\} = 0,00 \text{ V}.$
- Le produit ionique de l'eau K_e est égal à 10^{-14}
- Le rapport $(2,303 \text{ R.T})/F$ est égal à $0,06 \text{ V}.$

1°) Déterminer la valeur du potentiel standard (normal) d'électrode du couple $\text{NiO}_2 \text{ (sd)} / \text{Ni}^{2+}$.

2°) Une pile à un seul compartiment est constituée de deux électrodes métalliques inertes; l'une recouverte d'un dépôt de Ni_2O_3 solide et l'autre d'un dépôt de $\text{NiO}_2 \text{ (sd)}$, plongeant toutes les deux dans une solution acidifiée de nitrate de nickel de concentration molaire égale à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

- a) Symboliser la pile ainsi constituée.
- b) Ecrire l'équation chimique de la réaction associée à cette pile.
- c) Etablir l'expression de la f.é.m de cette pile en fonction du pH.

d) Sous quelle condition de pH observe-t-on la réaction de dismutation du Nickel quand la pile débite du courant ?

3°) On ajoute dans ce compartiment, sans variation de volume, de la soude concentrée de telle sorte que le pH final se stabilise à la valeur 8.

- a) Que se passe-t-il ?
- b) Avec ces nouvelles conditions, quelle réaction se produit quand la pile débite du courant ?
- c) On ajoute une faible quantité de Ni(OH)_2 (sd). Cette addition a-t-elle une influence sur la valeur de la f.é.m de la pile ?

PROBLEME II

Le molybdène donne lieu à un fluorure de structure cubique dont le paramètre de maille est: $a = 3,898 \text{ \AA}$. Le molybdène occupe le centre de la maille et les ions fluorure occupent le centre des faces.

- 1°) Proposer une représentation en perspective de cette maille.
- 2°) Donner la projection cotée de cette maille sur le plan (xoy).
- 3°) Quelle est la formule de ce fluorure ?
- 4°) Calculer la masse volumique (en g.cm^{-3}) de ce composé.
- 5°) Déterminer la coordinence de chaque ion.
- 6°) Quelle est la nature de la liaison Mo-F dans ce composé sachant que les rayons de l'ion fluorure et de l'ion molybdène valent $1,36 \text{ \AA}$ et $0,62 \text{ \AA}$ respectivement ?

Données: Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : Mo = 95,94 ; F = 19,00.
 Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

PROBLEME III

A) Les pressions de vapeur du chloroforme pur (A) et du méthanol pur (B) sont données par les deux relations suivantes:

- Pour le chloroforme CHCl_3 : $\log_{10}P(\text{A}) = 7,77 - 1170,97/(\theta + 90,76)$;
- Pour le méthanol CH_3OH : $\log_{10}P(\text{B}) = 8,212 - 1582,27/(\theta + 128,32)$

où la température θ est exprimée en $^{\circ}\text{C}$ et la pression P est exprimée en bar.

A-1) Calculer les températures d'ébullition du chloroforme et du méthanol sous la pression de 1 bar.

A-2) Expliquer la différence entre les valeurs trouvées pour les températures d'ébullition des deux corps purs.

B) Le diagramme liquide-vapeur méthanol-chloroforme présente un point azéotropique à la température $\theta = 52,5^{\circ}\text{C}$. La fraction molaire de l'azéotrope est égale à 0,35 en méthanol.

B-1) Donner l'allure de ce diagramme sous la pression de 1 bar.

B-2) On procède à une distillation fractionnée d'un mélange méthanol - chloroforme à 70% molaire en méthanol.

Qu'obtient-on comme résidu et comme distillât ?

B-3) Comment peut-on différencier un mélange azéotropique d'un corps pur ?

B-4) Représenter sur le même schéma que celui de la question B-1) l'allure qu'aurait le diagramme si l'étude est faite sous la pression de 0,5 bar.