



Concours AMCPE session 2014

Composition : **Chimie générale**

Durée : **2 Heures**

L'élément chrome

- 1- L'isotope naturel le plus répandu du chrome possède un noyau constitué de 24 protons et 28 neutrons.
- 1.1 Représenter le nucléide correspondant à cet isotope naturel.
 - 1.2 Donner la configuration électronique de cet isotope
 - 1.3 Placer cet isotope dans le tableau périodique
 - 1.4 Le chrome est-il un élément de transition ? Justifier votre réponse.

Les complexes

- 2- On considère les ions Cr^{2+} et Cr^{3+} .
- 2.1 Donner les configurations électroniques des ces ions
 - 2.2 L'eau étant un ligand à champ faible, donner le nom, la géométrie et l'hybridation du complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 - 2.3 Donner les configurations électroniques des électrons d dans les complexes $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Préciser leur magnétisme.
 - 2.4 Le nombre d'onde de la radiation permettant la transition entre les deux niveaux énergétiques du complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est $\sigma = 14000 \text{ cm}^{-1}$. Exprimer cette énergie absorbée en kJ.mol^{-1} .

Réactions de complexation et de précipitation

- 3- Le cation Cr^{3+} donne avec les ions hydroxydes HO^- un précipité d'hydroxyde de chrome (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Ce dernier se dissout en milieu basique et forme le complexe $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$.
- 3.1 Donner les équations des réactions de formation de l'hydroxyde et du complexe à partir du cation Cr^{3+} . Indiquer la valeur des constantes d'équilibre de chaque réaction.
 - 3.2 Ecrire l'équation de la réaction de formation du complexe à partir de l'hydroxyde de chrome et calculer sa constante d'équilibre.
 - 3.3 Donner le nom du complexe formé
 - 3.4 Montrer que $\text{Cr}(\text{OH})_3$ est un amphotère.
 - 3.5 On considère un litre de solution acidifiée de chlorure de chrome (III) CrCl_3 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On fait varier le pH de cette solution par ajout de soude concentrée afin de négliger l'effet de dilution. Calculer le pH noté pH_1 de début

de précipitation de l'hydroxyde de chrome (III) et le pH noté pH_2 pour lequel la redissolution de l'hydroxyde de chrome (III) en complexe $[Cr(OH)_4]^-$ est totale.

Oxydoréduction

4- Dans un volume de $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ de molarité $C_0 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$, tamponnée à $pH = 1$, on apporte une quantité $n_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de chrome métallique en poudre.

4.1 Donner le diagramme de prédominance ou d'existence des espèces $Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+} , Cr^{2+} et Cr .

4.2 Déterminer les molarités de toutes les espèces chimiques présentes en solution.

4.3 Calculer le potentiel du système à l'équilibre.

Thermochimie : L'énergie réticulaire

5- L'énergie réticulaire de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 est l'enthalpie de la réaction au cours de laquelle une mole d'oxyde solide est dissociée en ses ions constitutifs à l'état gazeux, sans interaction les uns avec les autres.

5.1 Ecrire l'équation de la réaction correspondante.

5.2 Construire le cycle de Born Haber permettant de calculer l'énergie réticulaire $E_{\text{rét}}$ de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

5.3 Calculer la valeur de cette énergie réticulaire à partir des données thermodynamiques fournies.

Données : Enthalpie de formation de Cr_2O_3 : $\Delta_f H^\circ = - 1140 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de sublimation de Cr : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ = 360 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Energie d'ionisation du Cr en Cr^{3+} : $EI = 5135 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Energie de liaison du $O=O$: $D_{O=O} = 494 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'affinité électronique de O ($O_g^{2-} \rightarrow O_g$) : $AE = 640 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$K_e = 10^{-14}$; ${}_8O$; $pK_S(Cr(OH)_3) = 31$; $\beta_4([Cr(OH)_4]^-) = 10^{29,9}$.

Constante de Plank : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

célérité de la lumière : $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Nombre d'Avogadro $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ entités/mol}$

$E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = - 0,41 \text{ V}$ et $E^\circ(Cr^{2+}/Cr) = - 0,91 \text{ V}$.