



## 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  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ .

- 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  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### Réactions de complexation et de précipitation

**3-** Le cation  $\text{Cr}^{3+}$  donne avec les ions hydroxydes  $\text{HO}^-$  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  $\text{Cr}^{3+}$ . 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)  $\text{CrCl}_3$  à  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On fait varier le pH de cette solution par ajout de soude concentrée afin de négliger l'effet de dilution. Calculer le pH noté  $\text{pH}_1$  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  $V = 100$  mL d'une solution aqueuse de dichromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$  de molarité  $C_0 = 0,04$  mol.L<sup>-1</sup>, tamponnée à  $pH = 1$ , on apporte une quantité  $n_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  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  $E_{rét}$  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  $Cr_2O_3$  :  $\Delta_f H^\circ = - 1140$  kJ.mol<sup>-1</sup>

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

Energie d'ionisation du  $Cr$  en  $Cr^{3+}$  :  $EI = 5135$  kJ.mol<sup>-1</sup>

Energie de liaison du  $O=O$  :  $D_{O=O} = 494$  kJ.mol<sup>-1</sup>

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

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

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

célérité de la lumière :  $C = 3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>

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

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