Concours Commun Marocain		Session : 1998
MP et TSI	EPREUVE DE CHIMIE	Durée : 2 h

L'épreuve comporte quatre pages.

L'USAGE DE LA CALCULATRICE EST AUTORISE

La plus part des données numériques, ainsi que les figures 2 et 3, sont regroupées en fin d'énoncé.
Il sera tenu le plus grand compte de la présentation de la copie, de la clarté et de la concision des explications, de la rigueur du raisonnement. Les numéros des questions traitées seront clairement indiqués.

A - STRUCTURE DE LA MATIERE

1 – Structures électroniques et moléculaires

a) Enoncer le principe de Pauli, la règle de Klechkowsky et la règle de Hund qui permettent de prévoir la configuration électronique des atomes dans leur état fondamental.
b) Donner la structure électronique d'un atome d'oxygène.
c) Donner la structure électronique d'un atome de cuivre, sachant que cet atome constitue une exception à la règle de Klechkowsky : son orbitale 4s ne contient qu'un seul électron. Proposer une explication pour cette anomalie.
d) Comment peut-on déduire des structures électroniques précédentes l'ion le plus stable qui peut se former à partir d'un atome d'oxygène ou d'un atome de cuivre ? Quels ions obtient-on ?
e) l'ion oxygène précédent existe-t-il en solution aqueuse ? Pourquoi ?
f) Quelle formule peut-on prévoir pour un oxyde de cuivre solide ? Cet oxyde (bien que presque insoluble dans l'eau) a-t-il des propriétés acides ou basiques ? Justifier la réponse.

2 – Cohésion cristalline

On considère les trois cristaux purs A, B et C suivants : A : Dioxygène solide, B : Cuivre solide et C : Oxyde de cuivre de la question 1e.
a) Pour chacun de ces trois cristaux, préciser la nature des forces dominantes qui maintiennent la cohésion du cristal ainsi que le nom qui en résulte pour le type de cristal. (3lignes au maximum pour chaque type).
b) En déduire (justifier) un classement des températures de fusion des cristaux A,B et C.

3 – Réseau cristallin de la cuprite

Le cristal idéal C appelé cuprite a une maille élémentaire cubique représentée sue la *figure 1* où les sphères sombres représentent les ions de l'oxygène, et les sphères clairs les ions du cuivre dans une représentation éclatée. Les coordonnées de quelques centres d'ions sont indiquées sur la figure, et on mesure le paramètre de la maille cubique a = 427 pm.
a) Combien y a-t-il d'ions d'oxygène et d'ions de cuivre par maille ? Retrouver ainsi la formule brute de la cuprite, c'est à dire les plus petits coefficients entiers p et q si on note la formule Cu_pO_q.
b) On considère les ions comme des sphères dures qui ne se pénètrent pas, mais qui sont en contact les unes des autres lorsque cela est possible. Quels sont les ions qui sont en contact dans la maille ?
c) On donne le rayon approché d'un ion d'oxygène dans ce composé : $R^- = 110$ pm. En déduire le rayon R^+ de l'ion du cuivre dans la cuprite.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5578 - Wadifa Info - page 1/5

d) Les rayons ioniques des deux ions précédents sont, lorsque chacun de ces ions est isolé dans l'espace, de 140 pm pour celui de l'oxygène et de 96 pm pour celui du cuivre. Que peut-on en déduire concernant la nature des liaisons assurant la cohésion du cristal de cuprite ?

e) Calculer numériquement la masse volumique ρ de la cuprite.

f) En fait les mesures donnent une masse volumique $\rho' = 5{,}90\ 10^3\ kg.m^{-3}$. On interprète la différence par une non stœchiométrie du composé et on propose la formule $Cu_{2-x}O$. Calculer x.
Expliquer comment cette formule peut-être compatible avec la neutralité électrique du cristal.

B - REACTIONSD'OXYDO-REDUCTION

1- Diagramme potentiel – pH

On donne en *figure 3* le diagramme potentiel-pH simplifié des espèces du cuivre et de l'iode en solution aqueuse, pour des concentrations en cuivre et iode dissous de 0,1 $mol.l^{-1}$. La droite en trait épais représente la frontière de prédominance des espèces aqueuses I^- et I_2 en milieu acide ou neutre. Cu^+ et Cu^{2+} sont des ions en solution, Cu, Cu_2O et $Cu(OH)_2$ des solides.

a) Préciser les degrés d'oxydation du cuivre dans les espèces Cu^{2+}, Cu^+, Cu, $Cu(OH)_2$ et Cu_2O.

b) Exprimer le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu^+ en fonction des autres potentiels standards et calculer sa valeur numérique. Montrer que l'ion cuivreux Cu^+ est instable en solution aqueuse. Ecrire la réaction subie par les ions Cu^+ en solution aqueuse et calculer sa constante. Comment s'appelle une telle réaction ? Citer un autre exemple d'une réaction du même type.

c) Ecrire la demi-équation rédox correspondant au couple Cu_2O/Cu en solution aqueuse. Calculer numériquement le potentiel standard de ce couple, et déterminer la pente de la droite séparant les zones de prédominance des deux éléments de ce couple dans le diagramme potentiel-pH.

d) Ecrire les demi-équations rédox équilibrées relatives aux couples de l'eau. Tracer sur le diagramme potentiel-pH donné et reproduit grossièrement sur la copie, le diagramme potentiel-pH de l'eau, et préciser les domaines de prédominance des différentes espèces de ce diagramme de l'eau.

e) En utilisant ce diagramme :
α) Le cuivre est-il attaqué par l'eau (sans oxygène dissous) en milieu acide, neutre ou basique ?
β) L'oxyde Cu_2O est-il par l'eau ? Par l'oxygène dissous dans l'eau ? Si oui, écrire la (ou les) réaction équilibrée correspondante.
γ) Les solutions aqueuses d'iode sont-elles stables en milieu acide ? Sinon écrire le réaction équilibrée correspondante.
δ) Les ions cuivriques Cu^{2+} sont-ils à priori réduit par les ions I^- ?

2 – Action de l'acide nitrique sur le cuivre

Le cuivre métallique est violemment attaqué par une solution diluée d'acide nitrique (H^+,NO_3^-) suivant le schéma de la *figure 2* avec formation de bulles de monoxyde d'azote NO gazeux.

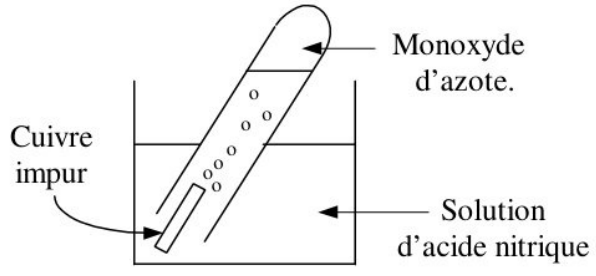

Figure 2 : Dispositif expérimental

a) Ecrire le bilan équilibré de la réaction rédox totale qui donne le monoxyde d'azote à partir du cuivre.

b) On travaille avec m = 0,15 g de cuivre impur dont on note τ le titre massique (pourcentage de cuivre en masse dans le solide), et un large excès d'acide nitrique.
On récupère un volume V d'environ 31 cm^3 de gaz à 25 °C et sous la pression de 1 bar dans le tube. Calculer τ en pour-cent.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

c) En fait l'attaque du cuivre par l'acide nitrique conduit aussi à la formation d'un peu de dioxyde d'azote NO_2. Expliquer clairement en quoi ceci fausse le résultat précédent et dire si le vrai titre massique est supérieur ou inférieur au titre τ calculé précédemment.
Voyez-vous d'autre(s) cause(s) d'erreurs à la mesure ainsi réalisée ?

d) Si on tente la même expérience avec de l'acide nitrique presque pur, rien ne se passe, et le cuivre n'est pas attaqué. Même si on dilue ensuite la solution, rien ne se passe nom plus ; mais si on ajoute un autre morceau de cuivre dans la solution diluée, il réagit violemment.
α) L'acide nitrique presque pur est bien sûr plus acide que la solution diluée. Est-il plus oxydant, moins oxydant, ou autant oxydant que la solution diluée (justifier).
β) Expliquer alors pourquoi on n'observe pas de réaction et interpréter les observations expérimentales. Citer un autre exemple où intervient un phénomène similaire.

3 – Détermination du titre massique par dosage

a) Montrer que les ions cuivriques Cu^{2+} sont réduits par les ions I^- avec formation d'iode I_2 et d'un précipité d'iodure cuivreux CuI. Ecrire le bilan de la réaction rédox totale et rapide correspondante. (On pourra calculer le potentiel standard du couple Cu^{2+}/CuI).

b) On envisage de doser les ions Cu^{2+} de la solution bleue restant à la fin de l'expérience décrite sur la figure 2, grâce à cette réaction. Pour cela, on opère de la façon suivante :
On verse un excès d'iodure de potassium (K^+,I^-) dans la solution, puis on fait un dosage de l'iode formé par une solution de thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ à la concentration 0,100 $mol.l^{-1}$.
On repère l'équivalence par de l'empois d'amidon qui donne une vive coloration en présence d'iode. A l'équivalence, on a versé un volume $v_e = 17{,}2\ cm^3$ de la solution de thiosulfate.
α) Montrer que l'ion thiosulfate peut réduire l'iode. Ecrire la réaction rédox correspondante. Qu'observe-t-on à l'équivalence ?
β) Calculer le titre massique du cuivre impur de l'expérience et conclure.

Données numériques

Oxygène O : Nombre de charge Z = 8 Masse atomique $M_O = 16{,}0\ g.mol^{-1}$

Cuivre Cu : Nombre de charge Z = 29 Masse atomique $M_{Cu} = 63{,}5\ g.mol^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02\ 10^{23}\ mol^{-1}$

$\frac{RT}{F}$ Ln 10 = 0,059 V à 25°C où F est le Faraday (charge d'une mole d'électrons en valeur absolue).

Potentiels standards rédox E° :

Couple	Cu^+/Cu	Cu^{2+}/Cu	O_2/H_2O	H^+/H_2	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	I_2/I^-
E°(V)	$E°_1 = 0{,}520$	$E°_2 = 0{,}337$	$E°_3 = 1{,}23$	$E°_4 = 0{,}000$	$E°_5 = 0{,}080$	$E° = 0{,}630$

Produits de solubilité :

$Cu^+ + OH^- \rightleftarrows \frac{1}{2}\, Cu_2O + \frac{1}{2}\, H_2O \qquad pK_{S1} = 14$

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

$Cu^+ + I^- \rightleftarrows CuI_{solide}$ $\quad pK_S = 12$

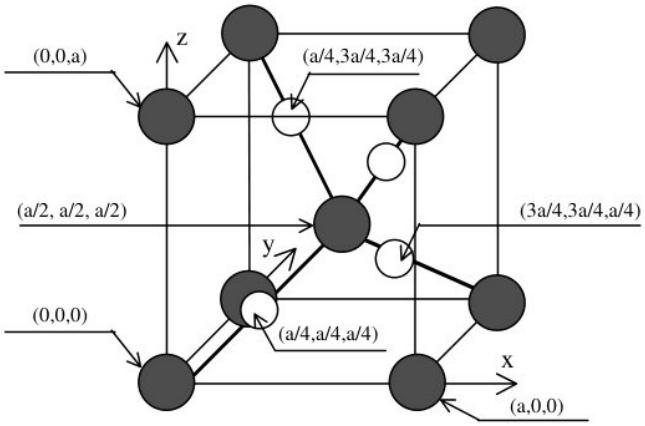

Figure1 : Maille de cuprite a = 427 pm

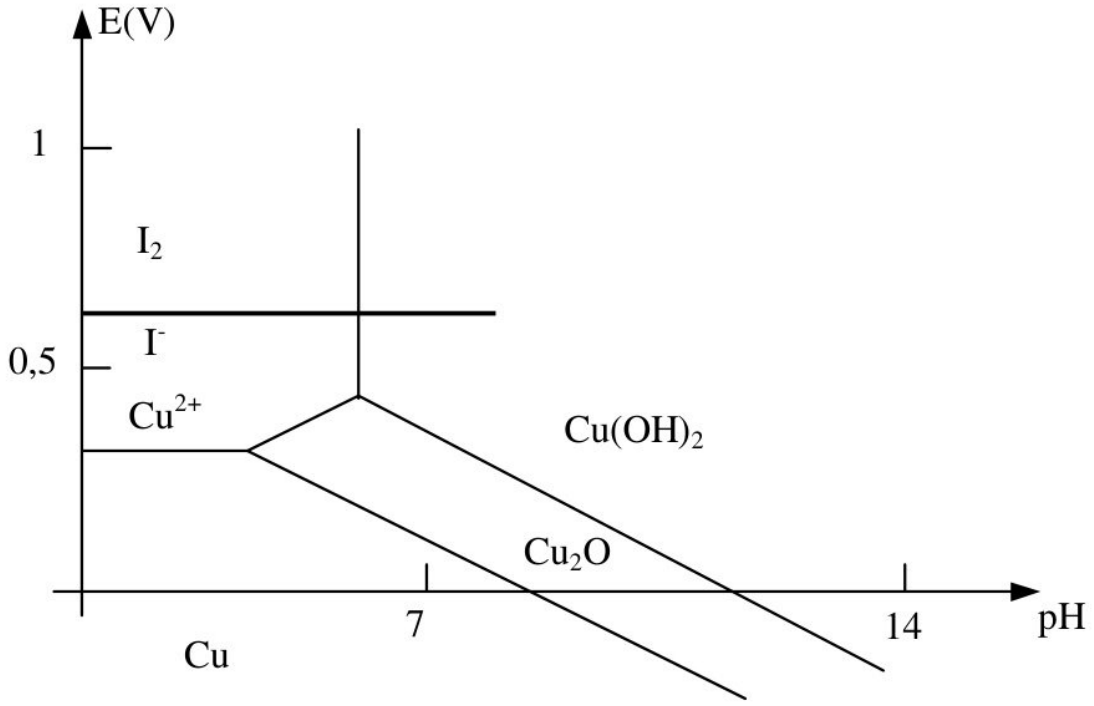

Figure 3 : Diagramme potentiel-pH

FIN DE L'EPREUVE

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5578 - Wadifa Info - page 4/5

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — **النموذج التالي للتحضير**

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — **قناة واتساب**

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — **قناة يوتيوب**

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — **أرسل النموذج لصديق**

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me