

SESSION DE 2003

**concours externe  
de recrutement de professeurs certifiés  
et concours d'accès à des listes d'aptitude (CAFEP)**

section : physique et chimie

composition de chimie avec applications

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est interdit.

**Les candidats doivent indiquer sur leur copie, devant leurs réponses, la numération complète (chiffres et lettres) des questions de l'énoncé.**

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant la raison des initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.*

*Pour les calculs numériques demandés, on se limitera aux trois premiers chiffres significatifs. L'indication de l'unité employée devra être précisée pour chacun des résultats numériques.*

*Les deux parties de ce problème sont indépendantes.*

Les parties A et B traitent du même thème de la peinture ; elles sont largement indépendantes, comme le sont les différentes questions à l'intérieur de chacune d'elles. Le sujet peut être abordé par le candidat dans l'ordre qui lui convient le mieux ; il est cependant impérativement demandé de respecter la numérotation des questions proposée dans l'énoncé.

## **Partie A : étude de quelques constituants des peintures**

Les peintures sont très souvent utilisées, que ce soit en art ou dans le bâtiment. Ce sont des composés initialement fluides ; le fluide est constitué de liant (une macromolécule), de solvant et de pigment. Les liants peuvent être d'origine naturelle ou synthétique, les pigments, organiques ou minéraux.

Lorsque le fluide devient solide, on obtient un feuil ou film. Différents processus peuvent être mis en jeu lors de la formation du feuil : évaporation du solvant, oxydation du liant...

On se propose d'étudier quelques composés intervenant dans la composition des peintures.

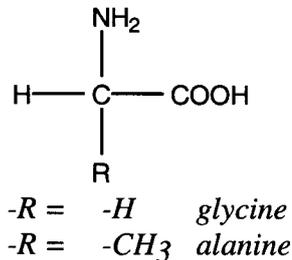
### **I. Les liants protéiniques**

Sous-produit de l'industrie laitière, la caséine est un mélange de protéines. Elle sert de liant dans les peintures en poudre ou en pâte.

Une protéine est une chaîne d'acides aminés.

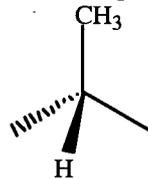
#### **1. Les acides aminés**

Un acide aminé a pour formule générale :



1.1. L'alanine est-elle chirale? Définir ce terme.

1.2. Représenter la (R)-alanine en recopiant et complétant le schéma ci-dessous. Expliquer.



1.3. Une solution de (R)-alanine a-t-elle une action sur la lumière polarisée rectilignement? Expliquer.

1.4. Les acides aminés possèdent des propriétés acido-basiques dues aux fonctions amine et acide carboxylique.

On s'intéresse à la glycine. Les pK<sub>a</sub> des fonctions acido-basiques sont les suivants :

pK<sub>a1</sub> (-CO<sub>2</sub>H / -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) = 2,4 et pK<sub>a2</sub> (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> / -NH<sub>2</sub>) = 9,8 à 298 K.

1.4.1. Tracer le diagramme de prédominance de la glycine en fonction du pH.

1.4.2. En utilisant la méthode de la réaction prépondérante, déterminer le pH d'une solution aqueuse de glycine de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Donner la formule de l'espèce prédominante en solution.

## 2. Synthèse d'un dipeptide

On souhaite synthétiser le dipeptide alanine-glycine. Le schéma de la synthèse est donné dans l'annexe I.

2.1. Pourquoi n'a-t-on pas fait directement réagir l'alanine avec la glycine?

2.2. Quelle est le rôle du groupement P? Justifier.

2.3. Après avoir précisé la structure de Lewis complète de C, montrer que, à l'aide de formes mésomères, le composé C est très stable. En déduire un intérêt de la transformation de la fonction  $-\text{CO}_2\text{H}$  de l'alanine en groupe B.

2.4. On suit la cinétique de la réaction  $\text{P-ala-B} + \text{gly} \longrightarrow \text{P-ala-gly} + \text{C}$  par spectrophotométrie UV-Visible à  $25^\circ\text{C}$ .

La glycine est ajoutée en excès par rapport à P-ala-B. Le milieu est basique. Le composé C est la seule espèce absorbante à  $420 \text{ nm}$ .

2.4.1. Énoncer la loi de Beer-Lambert. Préciser les unités SI pour chaque terme.

2.4.2. Exprimer la vitesse de réaction en fonction de la concentration des réactifs et de k, constante de vitesse de la réaction.

2.4.3. Montrer que, compte-tenu des hypothèses,  $v = k'(\text{P-ala-B})^a$  où a est l'ordre partiel par rapport à P-ala-B. Donner l'expression de la constante k'.

2.4.4. On note c la concentration de P-ala-B à un instant t,  $c_0$  la concentration de P-ala-B à l'instant initial.

En supposant  $a = 1$ , établir la relation liant c,  $c_0$ , k' et t.

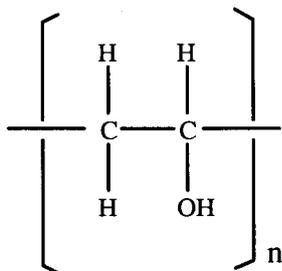
2.4.5. En utilisant un tableau d'avancement ou bilan de matière, montrer que, pour prouver l'ordre un par rapport à P-ala-B, il faut tracer le graphe:  $\ln [(A_{\text{inf}} - A) / A_{\text{inf}}]$  en fonction du temps;  $A_{\text{inf}}$  est l'absorbance de la solution au bout d'un temps infini, la réaction étant totale, et A l'absorbance à un instant t.

2.4.6. La pente de la droite est de -0,1, le temps étant exprimé en min. Déterminer la constante de vitesse dans ces conditions. S'agit-il de k' ou k?

## II. L'alcool polyvinylique

L'alcool polyvinylique est une macromolécule qui se distingue des autres polymères vinyliques par sa solubilité dans l'eau et son insolubilité dans la plupart des solvants organiques.

Sa formule générale est :



Il est obtenu par saponification de l'acétate de polyvinyle ou par hydrolyse acide de ce même composé dans un solvant organique permettant ainsi sa précipitation au fur et à mesure de sa production.

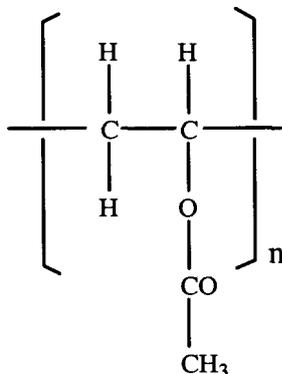
Une solution aqueuse d'alcool polyvinylique se transforme, lors de l'évaporation de l'eau en un film transparent et incolore (le feuil) dont la structure et les propriétés physiques évoluent avec la température.

Vers 200 °C, l'alcool polyvinylique se déshydrate en éther-oxyde.

1. Expliquer pourquoi l'alcool polyvinylique est soluble dans l'eau.
2. Expliquer pourquoi l'alcool polyvinylique ne peut pas être obtenu par polymérisation de l'alcool vinylique de formule :



3. L'acétate de polyvinyle a pour formule :



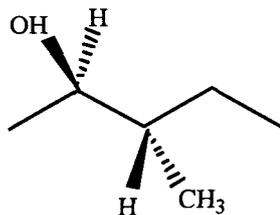
- 3.1. Écrire le mécanisme de la saponification de l'acétate de polyvinyle.
- 3.2. Proposer un mécanisme d'hydrolyse acide de l'acétate de polyvinyle.

Expliquer l'intérêt de la précipitation du polymère dans un solvant organique au fur et à mesure de sa production.

4. On étudie les mécanismes de déshydratation d'un alcool en milieu acide.

- 4.1. La déshydratation d'un alcool peut conduire à un alcène.

Pour l'alcool suivant :



proposer le mécanisme de déshydratation intramoléculaire en milieu acide en précisant la régiosélectivité de la réaction.

- 4.2. La déshydratation d'un alcool en milieu acide peut conduire à un éther-oxyde.

4.2.1. Donner le mécanisme de la déshydratation d'un alcool en milieu acide avec obtention d'un éther-oxyde. On utilisera l'exemple de l'éthanol.

4.2.2. Comment évolue la solubilité dans l'eau de l'alcool polyvinylique lorsque la température augmente et qu'il se déshydrate en éther-oxyde? Expliquer.

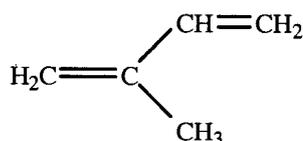
4.2.3. L'acide joue le rôle de catalyseur dans cette réaction. Définir ce terme.

Donner l'allure du diagramme énergétique microscopique (profil énergétique en fonction des coordonnées réactionnelles) d'une réaction non catalysée se déroulant en une étape et celle d'une réaction catalysée faisant alors intervenir un seul intermédiaire réactionnel. Y faire apparaître les grandeurs montrant que la réaction est accélérée en présence d'un catalyseur.

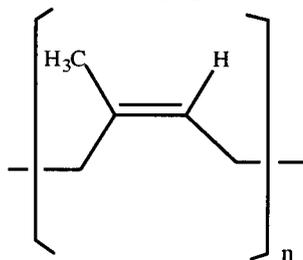
### III. Les liants éthyléniques

#### 1. Le caoutchouc

Le caoutchouc naturel est un hydrocarbure de formule  $(C_5H_8)_n$ . Il est assez résistant aux agents chimiques. Par distillation du caoutchouc, on obtient de l'isoprène de formule



L'isoprène peut se polymériser en caoutchouc :



Le caoutchouc est l'isomère dans lequel les doubles liaisons ont la configuration représentée précédemment.

1.1. On envisage l'action d'un acide  $H^+$  sur l'isoprène.

Écrire le mécanisme de formation des carbocations par addition de l'acide  $H^+$  sur l'isoprène.

Comparer leur stabilité.

1.2. Écrire le mécanisme de polymérisation de l'isoprène en milieu acide.

1.3. Quelle est la configuration absolue des doubles liaisons?

#### 2. Les huiles insaturées

Les huiles insaturées contiennent de nombreuses doubles liaisons carbone-carbone, très réactives.

De telles doubles liaisons réagissent avec le dibrome ; elles peuvent aussi être oxydées par le dioxygène de l'air. Ainsi, les huiles insaturées étalées sur une surface se transforment en feuil dur lors de l'exposition à l'air.

2.1. Écrire le mécanisme d'addition du dibrome sur le (Z)-but-2-ène. Préciser la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques.

On peut déterminer la quantité de doubles liaisons par mesure de l'indice d'iode, qui représente la masse de diiode (exprimée en grammes) fixé pour 100 g de substance.

Le diiode ne se fixant pas directement sur la double liaison carbone-carbone, on utilise le réactif de Wijs, un mélange de chlorure d'iode  $ICl$  et d'iodure de potassium dans l'acide acétique. Le chlorure

*d'iode se fixe sur les doubles liaisons (stoechiométrie 1:1). Il est introduit en excès; cet excès réagit avec les ions iodure: il y a formation d'ions chlorure et de diiode qui est dosé par le thiosulfate. On fait réagir 250 mg d'huile de tung avec 100 mL de réactif de Wijs de concentration 0,053 mol.L<sup>-1</sup>. On dose le diiode formé après l'ajout d'iodure de potassium par le thiosulfate 0,50 mol.L<sup>-1</sup>. Le volume équivalent est de 13,6 mL.*

2.2. Écrire le mécanisme d'addition du chlorure d'iode sur le propène en justifiant la régiosélectivité de la réaction.

2.3. Écrire l'équation de la réaction se produisant entre le chlorure d'iode et l'iodure.

2.4. On étudie la réaction se produisant entre le diiode et le thiosulfate.

2.4.1. Écrire l'équation de cette réaction.

2.4.2. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.

Données à 298 K :

$E^0(I_2 / I^-) = 0,54 \text{ V}$  ;  $E^0(S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$

2.5. Déterminer la quantité (en mol) de doubles liaisons carbone-carbone contenues dans les 250 mg d'huile de tung.

2.6. Déterminer l'indice d'iode de l'huile de tung (masse molaire du diiode : 253,8 g.mol<sup>-1</sup>).

#### **IV. Les solvants**

*Presque toutes les peintures utilisent des solvants, composés volatils qui les rendent fluides.*

1. *L'azéotrope acétate d'éthyle-éthanol est souvent utilisé. Ses caractéristiques sont les suivantes :*

*composition molaire : 0,54 - 0,46;*

*point d'ébullition : 71,8°C sous 1 bar;*

*T°eb (éthanol) = 78,3°C sous 1 bar;*

*T°eb(acétate d'éthyle) = 76,7°C sous 1 bar.*

Compte-tenu des indications, donner l'allure du diagramme binaire mis en jeu, en fonction de la fraction molaire de l'éthanol. Qu'obtient-on dans le distillat et dans le résidu si l'on réalise la distillation fractionnée d'un mélange équimolaire des deux constituants ?

2. *On rencontre de nombreux types de solvants parmi lesquels les alcools, tel que le pentan-3-ol.*

*On s'intéresse à un mode de synthèse de cet alcool au laboratoire.*

*Le protocole suivant est réalisé:*

*Introduire 8,5 g de magnésium en copeaux préalablement écrasés au mortier dans un ballon tricol de 500 mL. Y adapter un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium anhydre, une ampoule de coulée.*

*Introduire dans l'ampoule de coulée une solution de 38 g de bromoéthane dans 100 mL d'éther diéthylique anhydre. Verser dans le ballon environ 10 mL de cette solution. Agiter. Lorsque la réaction est amorcée, verser goutte à goutte le reste de la solution. Chauffer à reflux 20 min environ puis refroidir dans un bain de glace.*

*Introduire goutte à goutte, sous agitation, une solution de 20 g de propanal dans 40 mL d'éther diéthylique anhydre, le tricol étant toujours dans le bain de glace.*

*Chauffer à reflux 30 min.*

*Ajouter lentement 75 mL d'eau. Agiter et refroidir le tricol dans le bain eau-glace.*

*Ajouter une solution à 10% d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution des sels de magnésium.*

*Transvaser dans une ampoule à décanter, recueillir la phase organique. Extraire la phase aqueuse avec deux fois 50 mL d'éther diéthylique. Réunir les phases organiques. Les laver avec 50 mL d'une solution à 5% d'hydrogénocarbonate de sodium puis à l'eau. Sécher sur sulfate de magnésium anhydre et évaporer l'éther diéthylique.*

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'organomagnésien.
- 2.2. Écrire le mécanisme de synthèse de l'alcool. La solution obtenue a-t-elle une action sur la lumière polarisée rectilignement?
- 2.3. Faire le schéma du montage de synthèse de l'organomagnésien.
- 2.4. A propos des précautions à prendre:
  - expliquer le rôle de la garde à chlorure de calcium,
  - expliquer pourquoi le magnésium doit-être écrasé,
  - expliquer la nécessité de verser goutte à goutte la solution de bromoéthane lors de la synthèse de l'organomagnésien.
- 2.5. Justifier le choix de l'éther diéthylique comme solvant lors de la synthèse magnésienne.
- 2.6. Pourquoi extrait-on la phase aqueuse avec de l'éther diéthylique?
- 2.7. Quels sont les rôles des lavages à l'hydrogénocarbonate de sodium et à l'eau?

## **Partie B : le chrome**

### **Introduction**

Au début du XIX<sup>ème</sup> siècle, la peinture, artisanale depuis toujours, entre dans l'ère industrielle. De très nombreux pigments de synthèse sont mis au point dont certains contiennent l'élément chrome.

Les impressionnistes utilisent largement les innovations techniques de la peinture : les pigments de synthèse donnent des couleurs plus vives. Ainsi, les carnets de notes d'Auguste Renoir nous indiquent que pour peindre « La Seine à Asnières » (1879), l'artiste utilise :

- le **vert émeraude** ou **vert Guignet** de formule  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$  à la place de l'arséniat de cuivre trop toxique (insecticide puissant).
- le **jaune de chrome** encore appelé **jaune d'or**  $\text{PbCrO}_4$ , fabriqué à partir de la chromite extraite en Afrique du Sud.

### **I. Le chrome sous différents degrés d'oxydation**

Cet élément est découvert en 1797 par Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829) sous forme de chromate de plomb  $\text{PbCrO}_4$  nommé à l'époque « crocoïte » du grec Κροκοιτος qui signifie safran.

Le chimiste nomme le nouvel élément « **chrome** » du grec χρωμα qui signifie couleur. Le chrome est en effet l'élément qui fournit le plus grand nombre de couleurs dans ses composés.

#### **1. Le chrome au degré d'oxydation 0**

L'isotope naturel le plus répandu du chrome possède un noyau constitué de 24 protons et 28 neutrons.

- 1.1. Donner le symbole chimique complet de cet élément.
- 1.2. Définir la notion d'isotope. Donner un exemple d'isotopes.
- 1.3. Indiquer d'après la règle de Klechkowski la configuration électronique du chrome à l'état atomique fondamental.
- 1.4. Dans quelle période et quelle colonne de la classification périodique, l'élément chrome se trouve-t-il ?
- 1.5. Le chrome fait exception à cette règle de remplissage des orbitales atomiques. Donner la configuration électronique réelle.
- 1.6. Le chrome est-il un élément de transition? Justifier votre réponse.

#### **2. Le chrome aux degrés d'oxydation II et III**

##### **2.1. Complexes du chrome**

- 2.1.1. Donner les configurations électroniques des ions  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ .

Ces ions donnent avec de nombreux ligands des complexes octaédriques colorés. Ainsi, dans l'eau, le cation  $\text{Cr}^{3+}$  donne le complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , violet.

Il apparaît dans ces complexes octaédriques une levée de dégénérescence des orbitales 3d. On note  $\Delta_0$  la valeur de l'éclatement du champ cristallin, c'est à dire la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques formés dans un champ octaédrique. Cette grandeur est mesurée à partir des spectres d'absorption optique des complexes. La détermination du nombre d'onde  $\sigma$  ( $=1/\lambda$ ) correspondant à la transition entre les deux niveaux énergétiques permet de calculer  $\Delta_0$ .

- 2.1.2. Donner le nom du complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ainsi que sa géométrie dans l'espace. Préciser sur la représentation la valeur des angles dans la structure.

2.1.3. Représenter sommairement sur un diagramme énergétique la levée de dégénérescence des orbitales d dans un champ octaédrique. Exprimer en fonction de  $\Delta_O$  la stabilisation énergétique du niveau le plus stable et la déstabilisation du second niveau.

On a déterminé le nombre d'onde de la radiation permettant la transition entre les deux niveaux énergétiques :

	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	14 000	17 500

2.1.4. Calculer la longueur d'onde de la radiation absorbée par l'ion  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Expliquer la couleur de ce complexe en solution aqueuse.

2.1.5. Calculer pour le complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  la valeur de  $\Delta_O$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

2.1.6. Pour le cation  $\text{Cr}^{2+}$ , l'énergie d'appariement des électrons est  $P = 195,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Déterminer l'état de spin du chrome dans le complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Justifier. Donner le nombre d'électrons célibataires correspondant. Le complexe est-il dia ou paramagnétique ?

### 2.2. L'hydroxyde amphotère $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Le cation  $\text{Cr}^{3+}$  donne avec les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  un précipité d'hydroxyde de chrome (III),  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Ce dernier se dissout en milieu basique et forme le complexe  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ .

2.2.1. Donner les équations des réactions de formation de l'hydroxyde et du complexe  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  à partir du cation  $\text{Cr}^{3+}$ . Indiquer la valeur des constantes d'équilibre.

2.2.2. Ecrire l'équation de la réaction de formation du complexe à partir de l'hydroxyde de chrome et calculer sa constante d'équilibre.

2.2.3. Donner le nom du complexe formé.

2.2.4. Justifier l'appellation "hydroxyde amphotère" pour  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

2.2.5. Déterminer le pH séparant les domaines de prédominance respectifs de  $\text{Cr}^{3+}$  et  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ . Justifier.

2.2.6. On considère un litre de solution acidifiée de chlorure de chrome (III) à  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On fait varier le pH de cette solution par ajout de soude concentrée ce qui permet de négliger l'effet de dilution.

2.2.6.1. Calculer le pH, noté  $\text{pH}_1$ , de début de précipitation de l'hydroxyde de chrome (III). Vérifier que le complexe du chrome est ultraminoritaire par rapport au cation  $\text{Cr}^{3+}$ .

2.2.6.2. Calculer le pH, noté  $\text{pH}_2$ , pour lequel la redissolution de l'hydroxyde de chrome (III) sous forme de complexe  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  est totale. Vérifier qu'à ce pH le complexe du chrome est ultramajoritaire par rapport au cation  $\text{Cr}^{3+}$ .

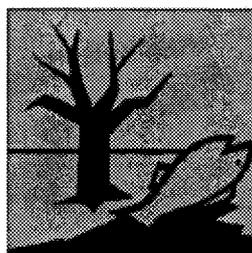
### 3. Le chrome au degré d'oxydation VI

Sur l'étiquette du flacon de dichromate de potassium solide hydraté, on trouve les deux pictogrammes de risque suivants :

a.



b.

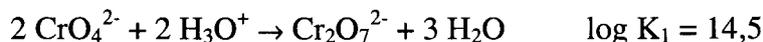


3.1. Donner la signification de ces pictogrammes de risque.

### ***Dimérisation des ions chromate***

Le trioxyde de chrome  $\text{CrO}_3$  est un oxyde très soluble dans l'eau. Il donne le diacide  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  caractérisé par les  $\text{pK}_a$  :  $\text{pK}_{a1} = 0,75$   $\text{pK}_{a2} = 6,45$ .

En solution, les ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  (jaune) peuvent former un dimère, l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (orangé).



3.2. Donner la structure de Lewis de l'ion dichromate. En donner la représentation spatiale prévue par la théorie VSEPR. On précise que ce composé ne présente que des liaisons Cr-O.

3.3. Donner l'équation de la réaction de formation de l'ion dichromate à partir de l'ion hydrogénochromate (constante d'équilibre  $K_2$ ). Donner l'expression de la constante d'équilibre correspondante. Calculer cette constante  $K_2$ .

3.4. Expliquer pourquoi il s'agit d'une réaction de dimérisation et pas d'une réaction d'oxydoréduction.

3.5. On considère une solution aqueuse d'hydrogénochromate de potassium de concentration totale en élément chrome au degré d'oxydation (VI)  $c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

3.5.1. Donner l'égalité traduisant la conservation de la matière pour l'élément chrome en solution.

3.5.2. Pour un pH compris entre 1,75 et 5,45, montrer que les concentrations en  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sont indépendantes du pH. Calculer les concentrations respectives de ces deux espèces.

### **4. Diagramme potentiel - pH simplifié du chrome**

On trace le diagramme potentiel - pH du chrome à 298 K pour une concentration maximale en élément chrome (chrome atomique) en solution de  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (concentration de tracé).

#### ***Conventions de tracé***

- à la **frontière des domaines de prédominance de deux espèces en solution**, on considère que les **concentrations atomiques du chrome sous chacune des deux formes sont égales**.
- à la **frontière du domaine d'existence entre une espèce solide et une espèce en solution**, la concentration atomique du chrome en solution est égale à  $c$ .

Le diagramme potentiel - pH du chrome limité aux espèces  $\text{Cr}_s$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  est donné en **Annexe II**). **Ce diagramme, utilisé par la suite, est à rendre avec la copie.**

4.1. Hachurer sur ce diagramme le domaine de stabilité de l'eau.

4.2. Le chrome métallique est-il stable en solution aqueuse ? Justifier.

4.3. On constate que le métal n'est apparemment pas attaqué dans un vaste domaine de pH. Préciser ce domaine de pH. Expliquer rapidement ce phénomène et donner son nom.

4.4. Calculer l'équation de la frontière  $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}^{2+}$ .

4.5. Calculer l'équation de la frontière  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}_s$ .

4.6. Au delà du point D, le chrome (II) n'existe plus. Retrouver par le calcul le pH du point D.

## **II. Le chrome métal**

*C'est en 1798 que Vauquelin isole le chrome métallique sous forme d'une poudre grise en très faible quantité. Il l'obtient par réduction de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par le carbone vers  $1100^\circ\text{C}$ .*

*En 1898, Goldschmidt prépare le chrome par aluminothermie, seule méthode permettant d'obtenir de grandes quantités de chrome pur.*

### **1. Préparation du chrome par aluminothermie, diagramme d'Ellingham**

*Le métal est obtenu avec un degré de pureté de l'ordre de 99,5%, les impuretés principales étant le fer et l'aluminium.*

#### **1.1. Préliminaires**

- 1.1.1. L'enthalpie réticulaire de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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. Donner l'équation de la réaction correspondante.
- 1.1.2. Construire un cycle fictif permettant de calculer l'enthalpie réticulaire de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Calculer cette grandeur à partir des données thermodynamiques fournies.

#### **1.2. Construction et étude du diagramme d'Ellingham (Annexe III à rendre avec la copie)**

*Le travail sera effectué dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : les grandeurs standard, enthalpie de réaction et entropie, sont indépendantes de la température.*

- 1.2.1. Ecrire l'équation de la réaction de formation de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à partir du chrome, rapportée à une mole de dioxygène pour des températures comprises entre :
  - 300 K et 2130 K équation (I)
  - 2130 K et 2500 K équation (II)
- 1.2.2. Donner l'expression des constantes d'équilibre correspondantes en fonction de  $P_{\text{O}_2}$  pression de dioxygène à l'équilibre.
- 1.2.3. Dans ces deux domaines de température, retrouver l'expression de  $\Delta_r G^\circ$ , enthalpie libre standard de formation de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en fonction de la température T.
- 1.2.4. Donner la relation liant  $\Delta_r G^\circ$  et  $P_{\text{O}_2}$  à l'équilibre.
- 1.2.5. Calculer à 1000 K la pression de corrosion du chrome  $P_{\text{corrosion}}$  (pression de dioxygène à laquelle l'équilibre (I) est réalisé).
- 1.2.6. A 1000 K, on impose une pression de dioxygène supérieure à  $P_{\text{corrosion}}$ . Placer le point représentatif du système sur le diagramme d'Ellingham. Quel est le signe de l'affinité chimique du système. En déduire le sens d'évolution de ce dernier. Quelle est l'espèce stable du chrome à cette température et sous cette pression ?
- 1.2.7. En déduire les zones d'existence des différentes espèces du chrome et les indiquer sur le diagramme précédent.
- 1.2.8. Donner l'équation de la réaction de réduction de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par l'aluminium.
- 1.2.9. Justifier le fait que la réduction de l'oxyde de chrome par l'aluminium soit possible à toute température.

### **2. Le chromage décoratif**

*Le chromage décoratif électrolytique (dépôt de chrome métallique par électrolyse) nécessite des conditions particulières de manière à obtenir un chromage de haute qualité. La pièce, préalablement nickelée, est placée en cathode dans un bain électrolytique constitué de  $400 \text{ g.L}^{-1}$  en  $\text{CrO}_3$  et  $40 \text{ g.L}^{-1}$  en acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en solution dans l'eau (le chrome se trouve alors essentiellement sous forme d'ions dichromate). On admet qu'à l'anode l'eau est oxydée. A la*

*cathode, la seule réaction ayant lieu est celle de réduction des ions dichromate en chrome métallique.*

- 2.1. Donner la demi - équation redox de formation à la cathode du chrome métallique à partir du chrome (VI).
- 2.2. Donner qualitativement l'allure des courbes intensité potentiel pour les systèmes mis en jeu lors de l'électrolyse (On ne se préoccupe pas de savoir si les systèmes sont rapides ou lents). Identifier les différentes parties et expliquer.
- 2.3. On souhaite obtenir une couche de chrome d'une épaisseur de  $0,3 \mu\text{m}$  (épaisseur permettant d'éviter les fissures de la couche de chrome) sur un objet d'une surface de  $2 \text{ m}^2$ . On impose une densité de courant de  $10 \text{ A.dm}^{-2}$ , une ddp entre électrodes de  $5 \text{ V}$  et une température du bain électrolytique de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le rendement électrochimique est de  $75\%$ .  
Combien de temps faudra-t-il pour arriver au résultat si l'on suppose que le dépôt est uniforme ?  
On rappelle que la masse volumique du chrome est  $\rho = 7194 \text{ kg.m}^{-3}$ .

### **III. Synthèse d'un pigment pictural : le jaune d'or ou jaune de chrome**

*De formule  $\text{PbCrO}_4$ , le chromate de plomb est un pigment minéral jaune utilisé dans les peintures. Il donne leur couleur jaune aux taxis de New - York.*

*Nous allons dans cette partie nous intéresser à la synthèse de ce pigment. La lecture du diagramme potentiel pH fourni en annexe II est nécessaire à la compréhension du mode opératoire.*

#### **Mode opératoire**

- i. Introduire dans un erlenmeyer de  $100 \text{ mL}$ ,  $0,1 \text{ g}$  de nitrate de chrome hydraté de formule  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$  et  $10 \text{ mL}$  d'eau distillée. Agiter.
  - ii. Ajouter goutte à goutte de la soude à  $25\%$  en masse : il se forme un précipité gris vert.
  - iii. Ajouter encore quelques gouttes de soude jusqu'à dissolution du solide : on obtient une solution vert clair.
  - iv. Ajouter avec précautions  $5 \text{ mL}$  d'eau oxygénée à  $110$  volumes : la solution devient marron et vire au jaune.
  - v. Chauffer prudemment pour éliminer le surplus de peroxyde d'hydrogène durant  $15$  à  $20$  minutes.
  - vi. Ajouter suffisamment d'acide acétique pour que la solution soit acide. La solution devient orange.
  - vii. Préparer une solution de  $0,9 \text{ g}$  de nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  dans  $50 \text{ mL}$  d'eau et y ajouter  $5 \text{ mL}$  d'acide acétique dilué. Placer  $20 \text{ mL}$  de cette solution dans une ampoule de coulée.
  - viii. Ajouter goutte à goutte la solution de nitrate de plomb : le pigment précipite peu à peu.
  - ix. Refroidir le mélange.
  - x. Essorer sur verre fritté.
1. Pourquoi à l'étape i. utilise-t-on un erlenmeyer plutôt qu'un becher ?
  2. Quel est le degré d'oxydation du chrome dans le nitrate de chrome ?
  3. Indiquer la nature du solide qui précipite au ii. .
  4. Expliquer la redissolution de ce solide en milieu basique.
  5. Quelle espèce est formée après ajout de l'eau oxygénée ?
  6. On obtient une masse de chromate de plomb de  $63 \text{ mg}$ . Calculer le rendement de la synthèse.
  7. Pour vérifier la pureté du solide obtenu, on prend son point de fusion. Comment se situera ce point de fusion par rapport au point de fusion théorique ( $844 \text{ }^\circ\text{C}$ ) si le solide obtenu n'est pas totalement pur ?

**DONNEES**

➤ **Numéro atomique Z**

O : 8

➤ **Masses molaires atomiques (g.mol<sup>-1</sup>)**

Cr : 52,0

O : 16,0

N : 14,0

Fe : 55,8

H : 1,0

Al : 27,0

Pb : 207,2

➤ **Electronégativités (Echelle de Pauling)**

Cr : 1,66

Ni : 1,91

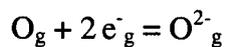
➤ **Données thermodynamiques à 298 K, pression P<sup>0</sup> = 1 bar**

Températures de fusion

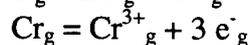
	T fusion (K)
Cr <sub>(s)</sub>	2130
Cr <sub>2</sub> O <sub>3 (s)</sub>	2710

Enthalpies, entropies standard, capacités calorifiques molaires à pression constante

	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Enthalpie standard de fusion $\Delta_{fus} H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Enthalpie standard de vaporisation $\Delta_{vap} H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Entropie molaire standard $S^0$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
Cr <sub>(s)</sub>	0	15	345	24
Cr <sub>2</sub> O <sub>3 (s)</sub>	-1140	-		81
O <sub>2 (g)</sub>	0	-		205



$$\Delta_{att} H^0 = 640 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_{ion} H^0 = 5135 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Energie de liaison du dioxygène

$$D_{O_2} = 494 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

➤ **Produit ionique de l'eau à 298K**

$$K_e = 10^{-14}$$

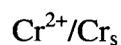
➤ **Produit de solubilité à 298K**

$$K_s(Cr(OH)_3) = 10^{31,0}$$

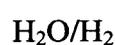
➤ **Constantes de formation de complexes à 298K**

$$\beta_4([Cr(OH)_4]^-) = 10^{29,9}$$

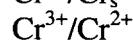
➤ **Potentiels redox standard à pH = 0 (/ESH) et à 298 K**



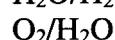
$$E^0 = -0,91 \text{ V}$$



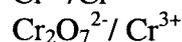
$$E^0 = 0,00 \text{ V}$$



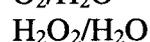
$$E^0 = -0,41 \text{ V}$$



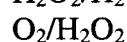
$$E^0 = 1,23 \text{ V}$$



$$E^0 = 1,33 \text{ V}$$



$$E^0 = 1,77 \text{ V}$$



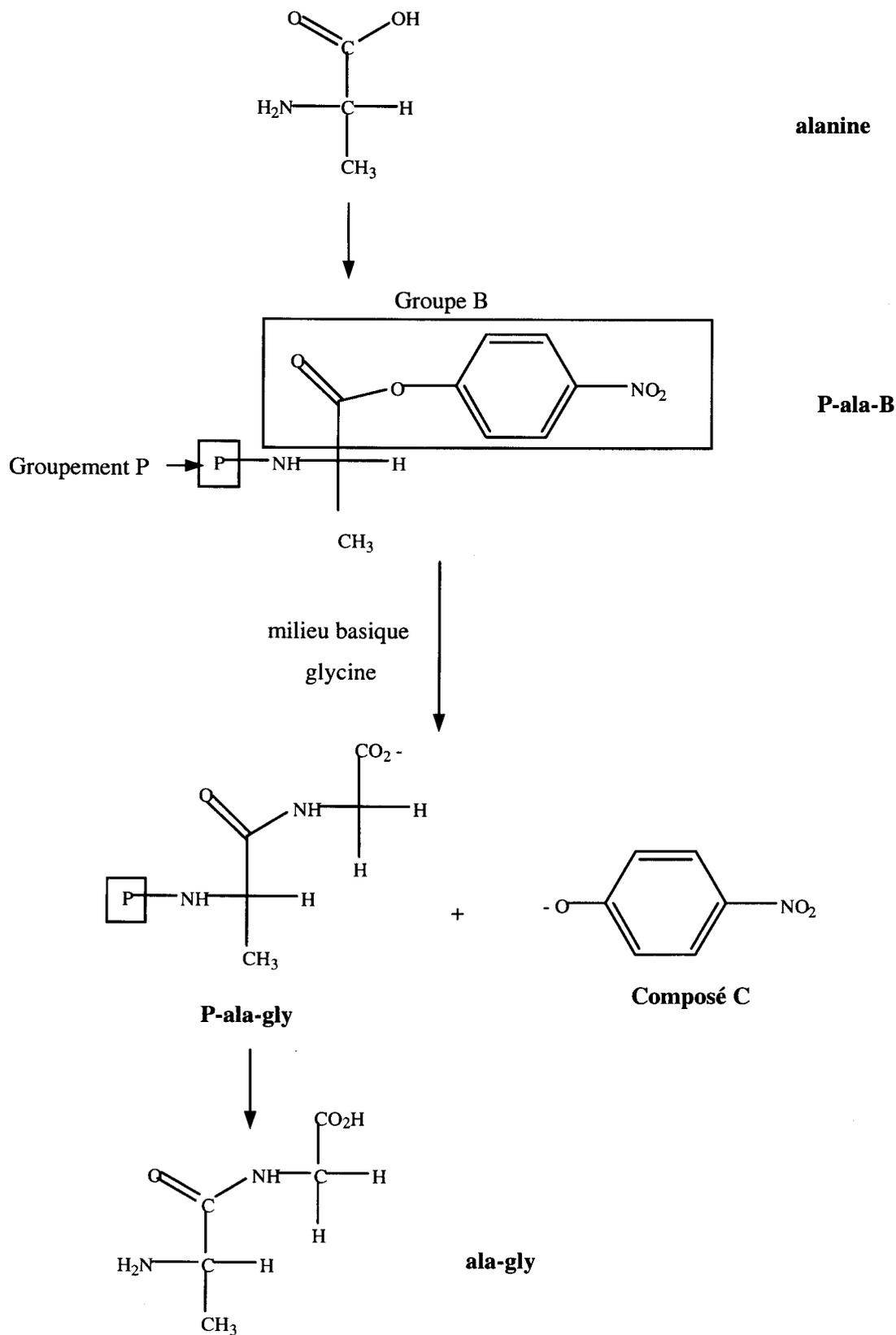
$$E^0 = 0,68 \text{ V}$$

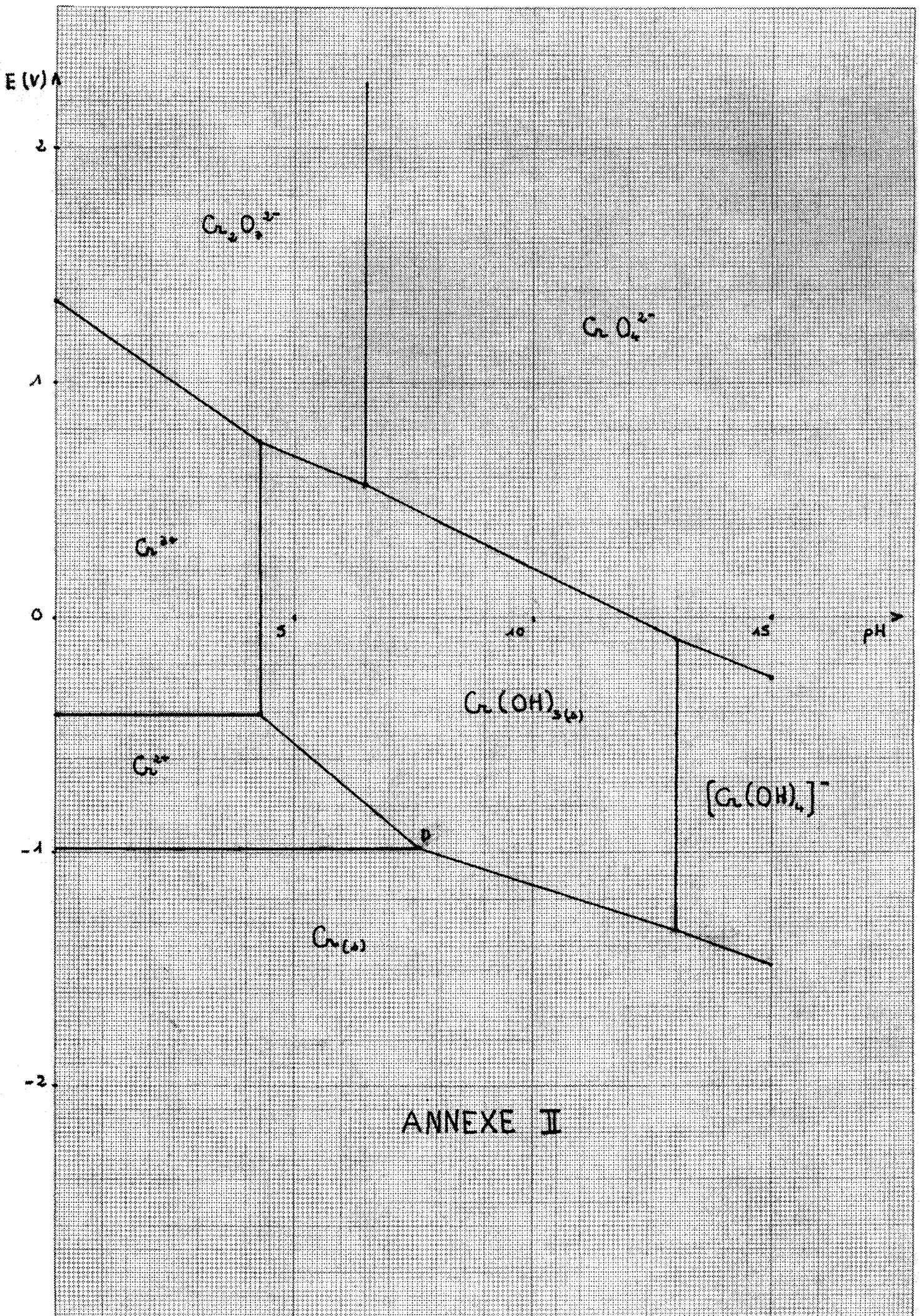
Tournez la page S.V.P.

➤ **Constantes physiques**

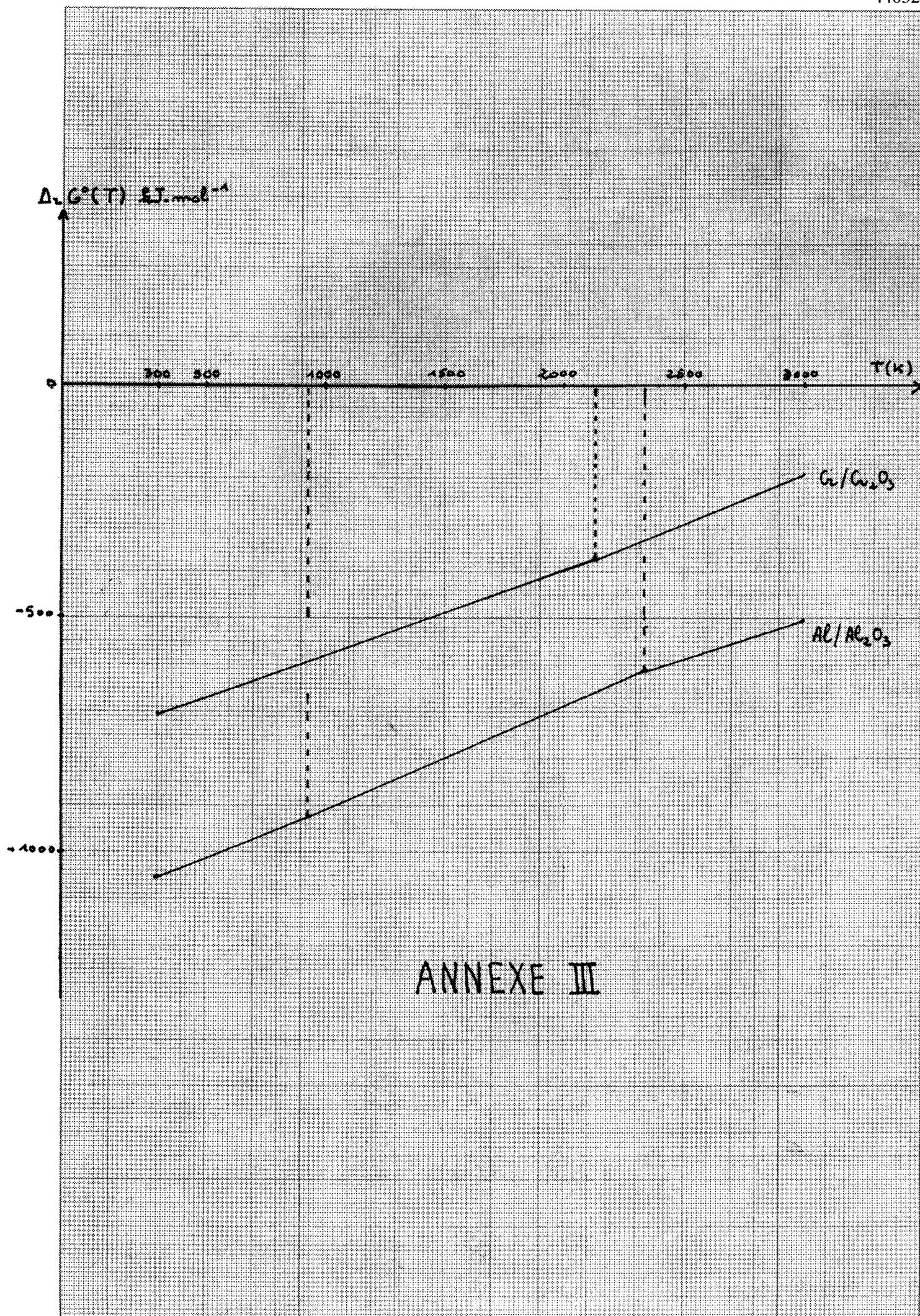
constante de Planck	$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
célérité de la lumière	$c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
constante d'Avogadro	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$ à 298K	
charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

*Annexe I : Synthèse du dipeptide ala-gly*





ANNEXE II



ANNEXE III