

République Tunisienne

Ministère de l'enseignement supérieur

Concours Nationaux d'entrée aux cycles de formation d'Ingénieurs 1998**Epreuve de Chimie MP (2h)****Premier Problème****Données**Numéro atomique du zirconium = 40. Masse atomique $M_{\text{Zr}} = 91,23 \text{ g.mol}^{-1}$ Masse volumique $\rho_{\text{Zr}} = 6,55 \text{ g.cm}^{-3}$ Réseau du Zirconium cubique ; paramètre de la maille du zirconium $a = 4,53 \text{ \AA}$ Rayon atomique de l'hydrogène $R_{\text{H}} = 0,36 \text{ \AA}$ Masse atomique de l'oxygène $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ Nombre d'Avogadro $N = 6,02 \cdot 10^{23}$

1.
 - a) Ecrire la structure électronique du Zirconium; indiquer le nombre d'électrons célibataires.
 - b) Déduire le numéro du groupe et la période de cet élément.
 - c) Quelle est la formule de l'oxyde de Zirconium le plus riche en oxygène?
2.
 - a) Déterminer le type de réseau du Zirconium.
 - b) Exprimer en fonction du paramètre de la maille a du zirconium les rayons des sphères qu'on peut loger dans les interstices de la maille compacte du Zirconium
3. Le zirconium réagit avec le dihydrogène pour donner un composé hydrogéné interstitiel de formule ZrH_y
 - a) Déterminer la valeur de y . justifier.
 - b) Quelle serait la valeur de y Si tous les sites étaient occupés par des atomes d'hydrogène?
4. Le Zirconium réagit avec le dioxygène à des températures élevées et sous faible pression pour donner l'oxyde de Zirconium (IV). Cet oxyde de paramètre $a = 5,51 \text{ \AA}$ cristallise dans une structure de type fluorine (CaF_2).
 - a) Décrire brièvement la structure de l'oxyde de zirconium
 - b) Quel est le type de réseau des anions et des cations?
 - c) Calculer les plus courtes distances $d_{\text{Zr-Zr}}$, $d_{\text{O-O}}$ et $d_{\text{Zr-O}}$

Deuxième Problème

On considère les deux couples du nickel :

Couple A : $\text{Ni}_2\text{O}_{3(\text{sol})} / \text{Ni}^{2+}$ ($E^\circ_{\text{A}} = 1,74 \text{ V}$)Couple B : $\text{NiO}_{2(\text{sol})} / \text{Ni}_2\text{O}_{3(\text{sol})}$ ($E^\circ_{\text{B}} = 1,43 \text{ V}$)

1. Représenter sur un même diagramme les variations de $E_A = f(\text{pH})$ et $E_B = f(\text{pH})$ sachant que la concentration en ions Ni^{2+} est égale à 1 mol.L^{-1} .

Echelle pour le tracé du diagramme :

pH: 2cm pour 1 unité de pH E(V) :2cm pour 0,1V

On prendra comme origine le point de coordonnées (pH=0 ;E=1V)

Le diagramme sera tracé sur la copie.

34168356. Montrer à l'aide de ce diagramme que le Ni_2O_3 se dismute dans un domaine de pH qu'on déterminera
34168357. Ecrire l'équation de dismutation de Ni_2O_3 .
34168358. Dédurre le couple d'oxydo-réduction (C) qui délimite les zones de prédominance espèces chimiques dans ce domaine de pH.
34168359. Donner l'expression de E_C en fonction du pH et tracer la droite correspondante sur le diagramme
34168360. Préciser sur le diagramme le domaine de prédominance de chaque espèce chimique.

