



Concours AMCPE session 2015

Composition : **Chimie générale**

Durée : **2 Heures**

EXERCICE-1

Le sélénium (Se) se trouve à la 4^{ème} période et à la colonne 16 du tableau périodique.

- 1- Donner la structure électronique du sélénium et son numéro atomique Z
- 2- Donner le nombre d'électrons de valence de Se et représenter ses orbitales atomiques de valence.
- 3- Comparer l'énergie d'ionisation de Se et de Se₂
- 4- Recopier et compléter le tableau ci-dessous

	Lewis	type	Géométrie	Hybridation
H ₂ Se				
SeO ₃				
SeO ₃ ²⁻				
SeO ₄ ²⁻				
SeF ₆				

Données : ₁H ; ₈O ; ₉F

EXERCICE-2

On étudie la réaction en solution aqueuse : A + 2B → 3 C + D

- 1- Si on double la concentration initiale de A et B, la vitesse est multipliée par 4. Mais si on double uniquement la concentration initiale de B, la vitesse est multipliée par 2. Déterminer les ordres partiels de la réaction par rapport à chacun des réactifs.
- 2- On réalise un mélange de 1 mole de A et de 2 moles de B dans 1 litre d'eau à la température de 300 K. Au bout de 3000 s, 60 % de A ont été consommés.
 - 2-1) Etablir la loi cinétique de cette réaction
 - 2-2) Calculer :
 - a- La constante de vitesse k
 - b- Le temps de demi-réaction t_{1/2}

Problème

Soit une pile constituée de deux compartiments reliés par un pont salin :

- Le compartiment G comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent : AgNO_3 ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)
- Le compartiment D comporte une électrode de platine plongeant dans une solution de sulfate ferreux : FeSO_4 ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et de chlorure ferrique : FeCl_3 ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

- 1- Il existe des électrodes de première espèce, de deuxième et de troisième espèce. A quelle espèce appartient chaque compartiment ?
- 2- Donner le symbole de cette pile.
- 3- Calculer les potentiels d'oxydoréduction de chaque demi-pile à 25°C et en déduire la force électromotrice (f.e.m = $E_D - E_G$) de la pile.
- 4- Donner le schéma de la pile en précisant le sens de circulation des électrons, le sens du courant, la polarité des électrodes et les équations chimiques aux électrodes.
- 5- Sans modifier le compartiment G, on ajoute dans le compartiment D du cyanure de potassium KCN solide de façon à ce que les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} soient quasi-totalement complexés respectivement en $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.
 - a- Nommer ces deux complexes
 - b- Préciser pourquoi dans un complexe octaédrique, les orbitales d sont séparées en deux groupes d'énergies différentes.
 - c- L'ion CN^- étant un ligand à champ fort, représenter le diagramme traduisant la levée de dégénérescence des orbitales d de ces complexes et donner leur structure électronique sous la forme $t_{2g}^x e_g^y$ ou $e^x t_2^y$.
 - d- Donner l'hybridation des ions fer dans ces deux complexes.
 - e- Calculer la nouvelle valeur de la (f.e.m = $E_D - E_G$) de la pile.
 - f- Quelle est la nouvelle réaction qui se produit spontanément dans la pile quand elle fonctionne ?
- 6- On conserve le compartiment D modifié à la question 5-), on ajoute dans le compartiment G du chlorure de potassium KCl solide de façon à avoir une concentration en Cl^- égale à 1 mol.L^{-1} . Calculer le nouveau potentiel rédox du compartiment G et déduire la nouvelle (f.e.m = $E_D - E_G$) de la pile.

Données : ${}_{26}\text{Fe}$; ${}_6\text{C}$; ${}_7\text{N}$; $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: $\text{p}K_{D1} = 31$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: $\text{p}K_{D2} = 24$; $\text{AgCl}_{(s)}$: $\text{p}K_S = 8,7$