



classes préparatoires scientifiques

exercices corrigés

Chimie inorganique

2^e année

PC - PC*

Magali ANDRY
David CHAPELIER

ellipses

taupé-niveau



taupe-niveau

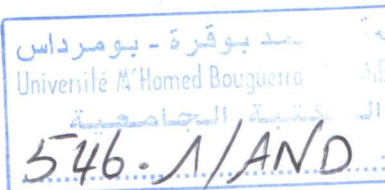
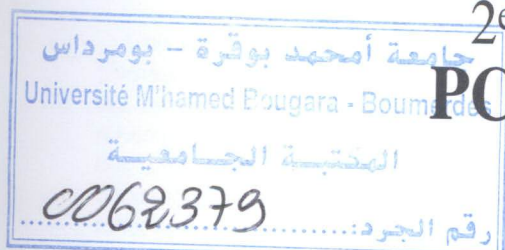
classes préparatoires aux Grandes Écoles Scientifiques

exercices corrigés

CHIMIE INORGANIQUE

2^e année

PC - PC*



Magali ANDRY

Professeur en 1^{re} année PCSI
au lycée Charlemagne, Paris

7^{es} = 2^{es}

David CHAPELIER

Professeur en 2^e année PC
au lycée Corneille, Rouen



TABLE DES MATIERES

LE POTENTIEL CHIMIQUE	5
Fiche résumé n°1 : formulaire.....	5
Fiche résumé n°2 : grandeurs de mélange	7
Exercices d'application	8
Exercice 1 : question de cours (d'après oral 98).....	8
Exercice 2 : influence de T et de P sur le potentiel chimique.....	8
Exercice 3 : utilisation de la relation de Gibbs Duhem (d'après oral).....	10
Problèmes d'entraînement : études de mélange.....	11
Exercice 4 : alliage cuivre – or	11
Exercice 5 : mélanges de gaz parfaits.....	12
Exercice 6 : grandeurs de mélange (d'après oral)	13
Exercice 7 : notion de solution (extrait ENS ULM 94).....	15
Problèmes d'entraînement : étude d'équilibres sous deux phases.....	23
Exercice 8 : solubilité dans l'eau du gaz dichlore (adapté de ENSI 87).....	23
Exercice 9 : solubilité du diiode (adapté de ENSI 93 PP').....	24
Exercice 10 : étude des solutions dibrome-tétrachlorométhane; coefficients d'activité en référence corps pur et référence infiniment dilué	27
Pour aller plus loin... ..	29
Exercice 11 : différence entre $\mu^\circ(\text{gaz}, T)$ et $\mu^*(\text{GR}, P^\circ, T)$	29
Exercice 12 : relation entre fugacité et pression.....	29
BINAIRES LIQUIDE - VAPEUR.....	33
Exercices d'application.....	33
Exercice 1 : courbes d'analyse thermique (d'après oral).....	33
Exercice 2 : tracé du diagramme isotherme d'un mélange binaire idéal (d'après oral) .	35
Exercice 3 : tracé du diagramme isobare (sous $P = P^\circ$) du binaire eau-benzène.....	37
Exercice 4 : lecture et exploitation du diagramme eau-benzène.	39
Problèmes d'entraînement.....	45
Exercice 5 : eau-ammoniac (CCP MP 97).....	45
Exercice 6 : diagramme isobare d'ébullition du système binaire{ acide nitrique ; eau } (ENSI M 88).....	47
Exercice 7 : étude du binaire eau-propanol (Centrale P' 89).....	51
Exercice 8 : air liquide et eau-éthanol (d'après CAPES externe 94, épreuve annulée)54	54
BINAIRES SOLIDE-LIQUIDE	59
Exercices d'application	59
Exercice 1 : tracé du diagramme binaire bismuth / cadmium	59
Exercice 2 : construction d'un diagramme binaire liquide-solide et utilisation	62
Exercice 3 : diagramme de cristallisation : courbes d'analyse thermique.....	64
Problèmes d'entraînement.....	68
Exercice 4 : les alliages Cu-Ni, Pb-As et Sn-Pb (CAPES externe 94).....	68
Exercice 5 : binaire eau-ammoniac (ENSI PP'93)	73
Exercice 6 : oléum (ENSI PP'95).....	76
Exercice 7 : l'alliage aluminium – hafnium (Mines-Ponts PC 99).....	78

APPLICATION AUX PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES..... 85

Fiche résumé n°3 : méthodologie..... 85

Problèmes d'entraînement..... 86

Exercice 1 : loi de l'ébulliométrie et application à la détermination d'une masse molaire 86

Exercice 2 : loi de la cryoscopie et application à la détermination de la structure du soufre solide..... 88

Exercice 3 : pression osmotique 91

Exercice 4 : diagramme de phase du système binaire naphtalène-paradichlorobenzène (Centrale P°90)..... 93

ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE ; LOI D'ACTION DE(S) MASSES OU RELATION DE GULDBERG ET WAAGE 103

Fiche résumé n°4 : formulaire..... 103

Exercices d'application 104

Exercice 1 : produit de solubilité et potentiels chimiques (d'après ENSI P)..... 104

Exercice 2 : solubilité de AgCl(s) (d'après CAPESA externe 99) 105

Problèmes d'entraînement..... 107

Exercice 3 : oxydation du monoxyde d'azote (MT98)..... 107

Exercice 4 : préparation industrielle de l'éthanal (ESEM M 94) 110

Exercice 5 : synthèse de l'éthanol 112

Exercice 6 : production de trioxyde de soufre (ENSI M 94)..... 114

Exercice 7 : synthèse du méthanol (ESTP 93) 116

Exercice 8 : équilibre $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ (CCP P 93)..... 119

Exercice 9 : hydratation du 2-méthylpropanal..... 120

Exercice 10 : étude de deux équilibres simultanés (GEOLOGIE NANCY 1995)..... 122

Exercice 11 : action de l'eau sur le chlorure cuivrique (oral CCP 97)..... 126

Exercice 12 : synthèse de l'ammoniac (oral CCP 97)..... 127

Pour aller plus loin... 129

Exercice 13 : dissociation du trioxyde de soufre (d'après oral) 129

Exercice 14 : hydratation de l'éthène en éthanol (d'après oral)..... 131

UTILISATION DE LA NOTION D'AFFINITÉ CHIMIQUE.. 135

Introduction 135

Fiche résumé n°5 : formulaire..... 136

Exercices d'application 136

Exercice 1 : étude de l'évolution d'un système homogène 136

Exercice 2 : solubilité de AgCl..... 137

Exercice 3 : dissociation du carbamate d'ammonium 138

Exercice 4 : réaction d'oxydoréduction en phase sèche (oral Centrale)..... 140

Exercice 5 : décomposition du carbonate de calcium (oral Polytechnique)..... 141

LOIS DE DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE..... 145

Fiche résumé n°6 : méthodologie..... 145

Fiche résumé n°7 : les lois de modération 145

Fiche résumé n°8 : formulaire..... 146

Exercices d'application 147

Exercice 1 : influence de la température..... 147

Exercice 2 : influence de la pression 147

Exercice 3 : décarboxylation du carbonate de magnésium.....	148
Exercice 4 : synthèse de l'eau.....	148
Problèmes d'entraînement.....	151
Exercice 5 : formation de N_2O_4 (d'après concours MT 98).....	151
Exercice 6 : équilibre de Boudouard (d'après ECRIN 97).....	152
Exercice 7 : les chorofluorocarbones (d'après Archimède MP 98).....	155
Exercice 8 : synthèse de l'ammoniac (d'après ENSI PP' Chimie 1993).....	156
Exercices issus de sujets posés aux oraux.....	159
Exercice 9 : oxydoréduction en phase sèche (d'après oral Centrale).....	159
DIAGRAMMES D'ELLINGHAM	161
Fiche résumé n° 9 : principe	161
Exercices d'application	162
Exercice 1 : obtention du Mn par aluminothermie (Mines-Ponts MP 97)	162
Exercice 2 : oxydes de sodium et de chrome.....	163
Problèmes d'entraînement.....	165
Exercice 3 : aluminothermie du zirconium (ENSI).....	165
Exercice 4 : le fer et ses oxydes (CCP PC 98).....	168
Exercice 5 : thermochimie des équilibres entre le carbone, ses oxydes et l'oxygène (Archimède PC 98).....	173
Exercice 6 : le chrome et ses oxydes (Mines-Ponts 98)	180
Fiche résumé n°10 : analogie des échanges particuliers.....	185
THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDORÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE	187
Fiche résumé n°11 : formulaire et conseils.....	187
Exercices d'application	188
Exercice 1 : le nombre d'oxydation.....	188
Exercice 2 : subtilités des nombres d'oxydation	190
Exercice 3 : formule de NERNST	191
Exercice 4 : potentiels standard	192
Problèmes d'entraînement.....	194
Exercice 5 : attaque du cuivre des circuits imprimés (ENSAM 92).....	194
Exercice 6 : une application usuelle du mercure, la pile alcaline au mercure (ESIM 98)	199
Exercice 7 : étude thermodynamique d'une pile (Concours spécial T' 96)	200
Exercices tirés de sujets posés aux oraux	203
Exercice 8 : or et fer.....	203
Exercice 9 : hydroxyde cuivrique.....	204
Exercice 10 : hydrogénation de la magnétite.....	205
Exercice 11 : étude d'une pile	205
Exercice 12 : instabilité de Cu^+	207
DIAGRAMMES POTENTIEL-PH	209
Fiche résumé n°12 : méthodologie	209
Exercices d'application	211
Exercice 1 : diagramme E-pH de l'eau	211
Exercice 2 : diagramme E-pH de l'élément FER.....	213
Exercice 3 : diagramme E-pH de l'élément ZINC.....	219

Exercice 4 : diagramme E-pH de l'élément CUIVRE.....	223
Problèmes d'entraînement.....	230
Exercice 5 : diagramme potentiel-pH du cadmium (ENSI P 92)	230
Exercice 6 : Diagramme potentiel-pH de l'élément azote (MT 98).....	232
Exercice 7 : diagramme potentiel-pH du mercure (ESIM PC 98).....	237
Exercice 8 : diagramme potentiel-pH de l'uranium (ENSAIT PC 98)	240
Exercice 9 : composés du mercure (ENSI MP 95).....	244
Exercice 10 : généralisation aux diagrammes E-pL	248
COURBES $I = f(E)$.....	253
Fiche résumé n°13 : lecture des courbes $i = f(E)$	253
Exercices d'application	253
Exercice 1 : questions de cours sur l'électrolyse	253
Exercice 2 : questions de cours sur les courbes $i = f(E)$	256
Exercice 3 : lecture et interprétation de courbes $i = f(E)$	258
Problèmes d'entraînement.....	261
Exercice 4 : production de dichlore par le procédé à cathode de mercure (ESIM P C 98)	261
Exercice 5 : Dosage potentiométrique d'un cation par l'EDTA (d'après concours X-ESPCI 99).....	264
PHÉNOMÈNES DE CORROSION DES METAUX.....	273
Exercices d'application	273
Exercice 1 : questions de cours, définitions	273
Exercice 2 : exemples de corrosion différentielle.....	275
Exercice 3 : protection du fer contre la corrosion.....	277
Problèmes d'entraînement.....	279
Exercice 4 : corrosion humide du fer (Archimède MP 97)	279
Exercice 5 : corrosion du zinc (CCP MP 98)	284
Exercice 6 : corrosion de la statue de la liberté (d'après Ecole Polytechnique PC 97)	291
Exercice 7 : corrosion de l'aluminium (d'après Mines-Ponts 99).....	295
MODELE DU CRISTAL METALLIQUE	299
Fiche résumé n°14 : les 3 principaux types de cristaux métalliques	299
Exercices d'application	300
Exercice 1 : structure cristalline du cuivre (CCP MP 97)	300
Exercice 2 : l'aluminium	303
Exercice 3 : le zinc.....	304
Exercice 4 : le titane	305
Problèmes d'entraînement.....	306
Exercice 5 : alliage « nichrome » (CCP PSI 97)	306
Exercice 6 : variétés allotropiques du fer (CCP PC 98)	308
Exercice 7 : alliage Cu-Ag (ENSIL PC 97).....	311
Exercice 8 : étude d'un réseau métallique (MT 97)	314
Exercice 9 : le mercure (ESIM PC 98).....	318
Exercice 10 : hexagonal compact (Mines-Ponts)	320
MODELE DU CRISTAL IONIQUE	323
Fiche résumé n°15 : tableau récapitulatif.....	323
Exercices d'application	324
Exercice 1 : NaBr.....	324

Exercice 2 : oléate de sodium	325
Exercice 3 : TlBr.....	325
Exercice 4 : LiH.....	327
Exercice 5 : CsBr.....	328
Exercice 6 : type NaCl.....	329
Problèmes d'entraînement.....	330
Exercice 7 : AgI.....	330
Exercice 8 : le minéral de mercure (d'après ESIM PC 98)	334
Exercice 9 : AgBr, NaBr et CsBr	335
EXEMPLES DE CRISTAUX COVALENTS ET MOLECULAIRES.....	339
Exercices d'application.....	339
Exercice 1 : CO ₂ et N ₂ O.....	339
Exercice 2 : O ₂	340
Problèmes d'entraînement	341
Exercice 3 : la glace, structure cubique	341
Exercice 4 : carbone graphite et diamant (ENSI P 87).....	344
Exercice 5 : la glace, structure hexagonale.....	348
ETUDE DES DEFAUTS ET DES PROPRIETES PHYSIQUES DES CRISTAUX RÉELS.....	353
Exercices d'application : propriétés physiques des cristaux.....	353
Exercice 1 : notion de bandes d'énergie (d'après Mines-Ponts PC 99)	353
Exercice 2 : le magnésium.....	354
Exercice 3 : comparaison de températures de fusion.....	356
Exercices d'application : du cristal parfait au cristal réel, étude des défauts ponctuels.....	356
Exercice 4 : non stoechiométrie de la thorine du type ThO _{2-x}	356
Exercice 5 : non stoechiométrie de la thorine du type ThO _{2+x} (d'après concours E.S.E.M. Orléans 1994 PP').....	358
Exercice 6 : cristal de bromure d'argent (d'après agrégation interne de Sciences-Physiques 99).....	361
Exercices d'application : lien entre conductivité électrique et défauts ponctuels.....	364
Exercice 7 : conductivité de la zirconie non stoechiométrique	364
Exercice 8 : structure cristalline de l'oxyde ferreux FeO (problème récapitulatif CCP PC 98).....	367
QUESTIONS DE COURS CHIMIE INORGANIQUE	371
TABLE DES MATIÈRES DES FICHES RÉSUMÉ	373
TABLE DES MATIÈRES	375

La collection taupe-niveau est conçue par des professeurs en classes préparatoires scientifiques aux Grandes Écoles. La série des livres d'exercices corrigés complète la série des manuels de cours. Comme elle, elle est conforme au nouvel esprit de l'enseignement en classes prépas. Le souci de présenter les grands classiques autant que de proposer de nombreux exercices originaux, fait de la série des ouvrages d'exercices corrigés un outil précieux pour mieux préparer les concours.

Cet ouvrage propose des exercices d'application et des extraits de problèmes posés lors des derniers concours. Ceux-ci ont été classés par thème correspondant aux grandes notions ou domaines de la chimie inorganique étudiés en Spéciale PC-PC*. L'étudiant peut alors y trouver matière à entraînement sur chaque domaine de son cours.

Dans chaque chapitre les exercices et problèmes sont classés généralement par ordre croissant de difficulté : tout d'abord des questions proches du cours, permettant de vérifier la bonne assimilation de ce dernier, ensuite les exercices d'application plus délicats puis des problèmes d'entraînement, là encore classés par difficulté croissante. Parfois quelques sujets d'oraux ou dépassements figurent en fin de chapitre.

L'ensemble des **131 exercices** et extraits de problèmes résolus couvre l'intégralité du programme de chimie inorganique de deuxième année PC-PC*.

L'essentiel étant d'acquérir des méthodes permettant de résoudre un problème a priori nouveau, les auteurs ont sélectionné un petit nombre de sujets les plus représentatifs de l'ensemble des questions posées aux concours et se sont efforcés de détailler les solutions, ce qui doit permettre d'acquérir des méthodes de résolution générales.

S'ajoutent à cela plusieurs fiches-résumés qui reprennent les points essentiels du cours.