



Concours Mathématiques et physique
Correction de l'épreuve de chimie

Problème I :

<p>I-1)</p>		0,5
<p>I-2) La coordinence de Hg^{2+} est 8.</p>		
<p>Car chaque ion Hg^{2+} est entouré par huit ions F^- situés aux sommets d'un cube d'arête $a/2$.</p>	justification	0,5
<p>La coordinence de F^- est 4.</p>		
<p>Car chaque ion F^- est entouré par quatre ions Hg^{2+} situés aux sommets d'un tétraèdre.</p>	justification	0,5
<p>I-3)</p> $n_{ion}(Hg^{2+}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4.$ $n_{ion}(F^-) = 8.$ $n_{gf} = 4(HgF_2)$		0,5
<p>I-4) le groupement formulaire est : HgF_2 $x = 1$ et $y = 2$.</p>		0,5
<p>La neutralité électrique :</p> $x \times q^+ = y \times p^- $ $1 \times q^+ = 2 \times -1 $ <p>D'où $q = 2$.</p>		0,5
<p>I-5) Cette structure est de type CaF_2 (fluorine).</p>		0,5
<p>6-a) La distance Hg-F la plus courte est celle entre le sommet du cube et le centre du site tétraédrique.</p> $r_{Hg^{2+}} + r_{F^-} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$ $r_{Hg^{2+}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - r_{F^-}$		0,5
<p>Application numérique :</p> $r_{Hg^{2+}} = \frac{5,54 \times \sqrt{3}}{4} - 1,33 = 1,07 \text{ \AA}$		

6-b) La masse volumique :		0,75
$\rho = \frac{n_{\text{ion}}(\text{Hg}^{2+}) \times M_{\text{Hg}} + n_{\text{ion}}(\text{F}^-) \times M_{\text{F}}}{N_{\text{A}} \times a^3} = \frac{n_{\text{gf}} \times M_{\text{HgF}_2}}{N_{\text{A}} \times a^3}$		
Application numérique :		0,25
$\rho = \frac{4 \times 238,6}{6,023 \times 10^{23} \times (5,54 \times 10^{-8})^3} = 9,32 \text{ g.cm}^{-3}$		
6-c) La compacité :		0,5
$\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{n_{\text{ion}}(\text{Hg}^{2+}) \times r_{\text{Hg}^{2+}}^3 + n_{\text{ion}}(\text{F}^-) \times r_{\text{F}^-}^3}{a^3} \right)$		
Application numérique :		0,5
$\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{4 \times (1,07)^3 + 8 \times (1,33)^3}{(5,54)^3} \right) = 0,58$		

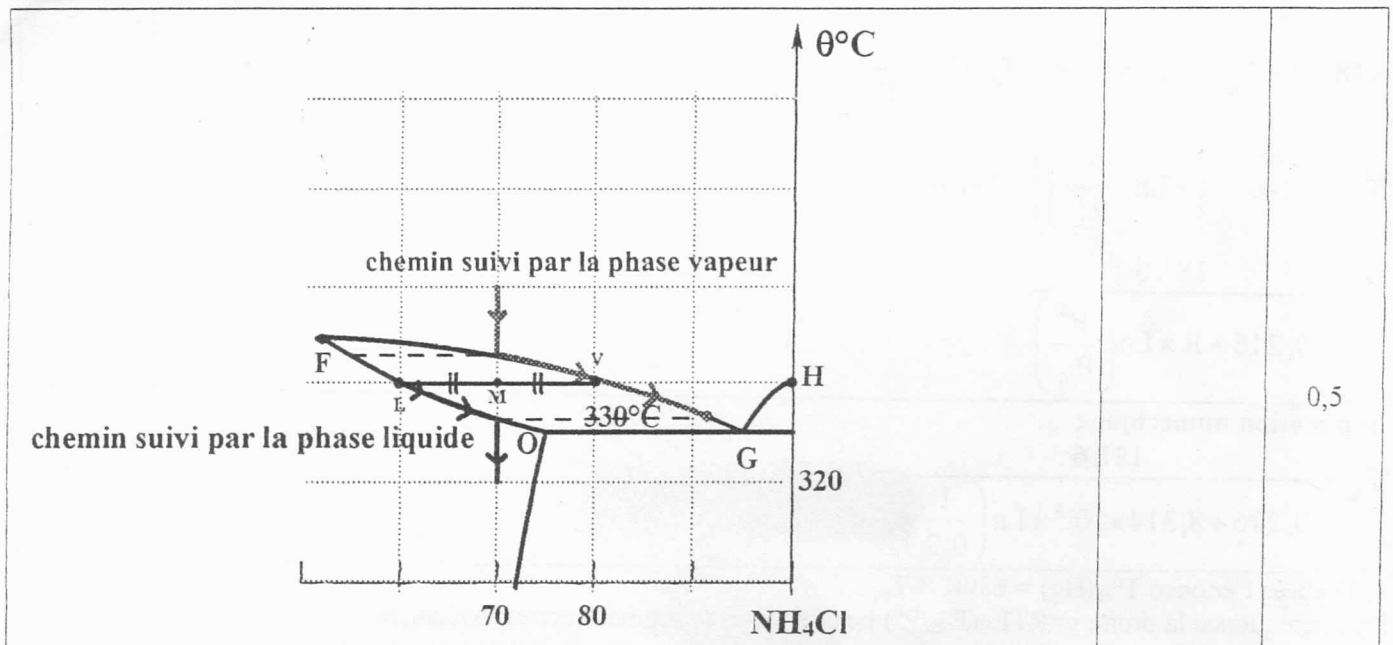
Problème II :

1) $2\text{Hg}_{(\text{liq})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{HgO}_{(\text{sd})}$		0,25
2) A l'équilibre, $K_T^0 = \left(\frac{P^0}{P_{\text{O}_2}} \right)_{\text{eq}}$		0,25
3) $\Delta_r G = \Delta_r G_T^0 + R \times T \times \text{Ln} \left(\frac{P^0}{P_{\text{O}_2}} \right)$		0,25
4) $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \times \Delta_r S_{298}^0$ $\Delta_r H_{298}^0 = 2 \times \Delta_f H_{\text{HgO}(\text{sd})}^0 - 2 \times \Delta_f H_{\text{Hg}(\text{liq})}^0 - \Delta_f H_{\text{O}_2(\text{g})}^0$ $\Delta_r H_{298}^0 = 2 \times (-90,8) - 2 \times 0 - 0 = -181,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r S_{298}^0 = 2 \times S_{\text{HgO}(\text{sd})}^0 - 2 \times S_{\text{Hg}(\text{liq})}^0 - S_{\text{O}_2(\text{g})}^0$ $\Delta_r S_{298}^0 = 2 \times 70,3 - 2 \times 76,0 - 205,0 = -216,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $\Delta_r G_T^0 = -181,6 + T \times 0,216 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$		0,5
5) L'augmentation de la température favorise la réaction dans le sens endothermique. C'est-à dire dans le sens inverse.		0,25
D'après la loi de Van't Hoff : $\frac{d(\text{Ln}K_T^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{R \times T^2}$	Justification	
Si $T \nearrow \Rightarrow dT > 0 \Rightarrow d(\text{Ln}K_T^0) < 0$ car $\Delta_r H_T^0 < 0 \Rightarrow K_T^0 \searrow$ \Rightarrow Réaction possible spontanément dans le sens inverse.		0,25
6) Dans l'air $P_{\text{O}_2} = 0,2$ bar		0,25
L'air est constitué de 20% de $\text{O}_{2(\text{g})}$.	justification	
7) A l'équilibre : $\Delta_r G = \Delta_r G_{T_{\text{eq}}}^0 + R \times T_{\text{eq}} \times \text{Ln} \left(\frac{P^0}{P_{\text{O}_2}} \right) = 0$		
$\Delta_r G_{T_{\text{eq}}}^0 = -R \times T_{\text{eq}} \times \text{Ln} \left(\frac{P^0}{P_{\text{O}_2}} \right)$		

$-181,6 + T_{eq} \times 0,216 = -R \times T_{eq} \times \ln \left(\frac{P^0}{P_{O_2}} \right)$ $T_{eq} \left(0,216 + R \times \ln \left(\frac{P^0}{P_{O_2}} \right) \right) = 181,6$ $T_{eq} = \frac{181,6}{0,216 + R \times \ln \left(\frac{P^0}{P_{O_2}} \right)}$		0,75
Application numérique : $T_{eq} = \frac{181,6}{0,216 + 8,314 \times 10^{-3} \times \ln \left(\frac{1}{0,2} \right)} = 791,7 \text{ K}$		0,25
8) D'après l'énoncé $T^{\circ}_{eb}(\text{Hg}) = 630\text{K} < T_{eq}$ En conséquence la droite $y = RT \ln(P_{O_2}/P^0)$ ne croise pas le segment correspondant au couple $\text{HgO}_{(sd)}/\text{Hg}_{(liq)}$. Elle se situe au dessus. En conséquence nous avons toujours $y > \Delta_r G^{\circ} \rightarrow \Delta_r G < 0 \rightarrow$ la réaction a lieu de façon totale dans le sens de la formation de l'oxyde de mercure, il n'est donc pas possible d'obtenir du mercure liquide.		1

Problème III :

1) Les segments verticaux présentent des composés définis.		0,25								
2) Dans le cas général un composé défini de formule $(\text{HgCl}_2)_u (\text{NH}_4\text{Cl})_v$										
$x_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{v}{u+v}$ $x_{\text{NH}_4\text{Cl}} \times (u+v) = v$ $\frac{u}{v} = \frac{1 - x_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{x_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$		0,25								
$C_3 (50\%) \rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-0,5}{0,5} = \frac{1}{1}$ $(\text{HgCl}_2)_1 (\text{NH}_4\text{Cl})_1 \equiv \text{NH}_4\text{HgCl}_3$		0,25								
3) Le composé C_3 est à fusion congruente.		0,25								
4)										
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Domaine</th> <th>Phase présente</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(1)</td> <td>Liquide + gaz</td> </tr> <tr> <td>(2)</td> <td>Liquide + $C_{1(sd)}$</td> </tr> <tr> <td>(3)</td> <td>$\text{NH}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_5(sd) + C_{3(sd)}$</td> </tr> </tbody> </table>	Domaine	Phase présente	(1)	Liquide + gaz	(2)	Liquide + $C_{1(sd)}$	(3)	$\text{NH}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_5(sd) + C_{3(sd)}$		0,75
Domaine	Phase présente									
(1)	Liquide + gaz									
(2)	Liquide + $C_{1(sd)}$									
(3)	$\text{NH}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_5(sd) + C_{3(sd)}$									
5)										
F : azéotrope.										
K : température de fusion standard de HgCl_2		0,75								
I : point péritectique.										
6)										
A 243,5°C : Liquide(I) + $\text{NH}_4\text{Cl}_{(sd)} = C_{5(sd)}$: transformation péritectique		0,5								
7-a)										
$\%x_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{n_{\text{HgCl}_2} + n_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \times 100$ $\%x_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{0,7}{0,3 + 0,7} \times 100 = 70\%$		0,5								



0,5

7-b) D'après le diagramme :

MV : représente la quantité de matière de la phase liquide.

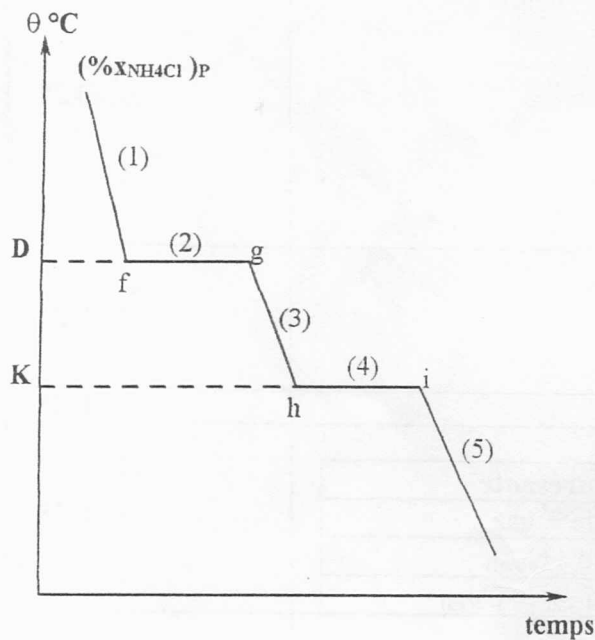
LM : représente la quantité de matière de la phase vapeur.

Nous remarquons que distance LM sera égale à MV à une température égale à 340°C .

Cela revient à $n^L = n^V$.

0,5

8)



0,5

9)

Le résidu est l'azéotrope.

le distillat est le composé le plus volatil : c'est-à-dire le composé dont la température d'ébullition standard T_{eb}° la plus petite. C'est HgCl_2 .

0,5

Problème IV :

1-a)



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]^2} \right)$$

Convention de frontière :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \times [\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}] \\ C_{\text{tra}} = [\text{Hg}^{2+}] + 2 \times [\text{Hg}_2^{2+}] \end{array} \right.$$

$$C_{\text{tra}} = [\text{Hg}^{2+}] + 2 \times [\text{Hg}_2^{2+}]$$

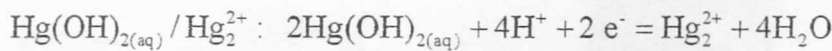
$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{2}; \quad [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{2} \right)^2}{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{4} \right)} \right) = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} (C_{\text{tra}})$$

$$E_1 = 0,920 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} (10^{-3}) = 0,832 \text{ V}$$

0,5

1-b)



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]^2 \times [\text{H}^+]^4}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right) - 0,118 \times \text{pH}$$

Convention de frontière :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \times [\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Hg}(\text{OH})_2] \\ C_{\text{tra}} = [\text{Hg}(\text{OH})_2] + 2 \times [\text{Hg}_2^{2+}] \end{array} \right.$$

$$C_{\text{tra}} = [\text{Hg}(\text{OH})_2] + 2 \times [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$[\text{Hg}(\text{OH})_2] = \frac{C_{\text{tra}}}{2}; \quad [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$$

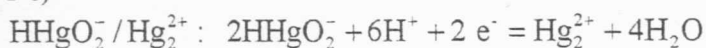
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{2} \right)^2}{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{4} \right)} \right) - 0,118 \times \text{pH}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} (C_{\text{tra}}) - 0,118 \times \text{pH}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} (10^{-3}) - 0,118 \times \text{pH} = 1,191 - 0,118 \times \text{pH}$$

0,5

1-c)



$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[\text{HHgO}_2^-]^2 \times [\text{H}^+]^6}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right)$$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[\text{HHgO}_2^-]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right) - 0,177 \times \text{pH}$$

Convention de frontière :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \times [\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{HHgO}_2^-] \\ C_{\text{tra}} = [\text{HHgO}_2^-] + 2 \times [\text{Hg}_2^{2+}] \end{array} \right.$$

$$C_{\text{tra}} = [\text{HHgO}_2^-] + 2 \times [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$[\text{HHgO}_2^-] = \frac{C_{\text{tra}}}{2}; \quad [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$$

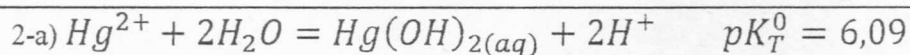
$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{2}\right)^2}{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{4}\right)} \right) - 0,177 \times \text{pH}$$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} (C_{\text{tra}}) - 0,177 \times \text{pH}$$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} (10^{-3}) - 0,177 \times \text{pH}$$

$$E_3 = 2,071 - 0,177 \times \text{pH}$$

0,5



$$K_T^0 = \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

$$-\log_{10} (K_T^0) = -\log_{10} \left(\frac{[\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]}{[\text{Hg}^{2+}]} \right) - 2 \times \log_{10} ([\text{H}^+])$$

$$\text{p}K_T^0 = -\log_{10} \left(\frac{[\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]}{[\text{Hg}^{2+}]} \right) + 2 \times \text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times \left(\text{p}K_T^0 + \log_{10} \left(\frac{[\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]}{[\text{Hg}^{2+}]} \right) \right)$$

A la frontière : $[\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] = [\text{Hg}^{2+}]$

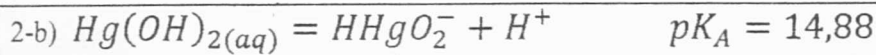
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_T^0)$$

0,5

Application numérique :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (6,09) = 3,05$$

0,25



$$K_A = \frac{[\text{HHgO}_2^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]}$$

$$-\log_{10}(K_A) = -\log_{10}\left(\frac{[\text{HHgO}_2^-]}{[\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]}\right) - \log_{10}([\text{H}^+])$$

$$pK_A = -\log_{10}\left(\frac{[\text{HHgO}_2^-]}{[\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]}\right) + \text{pH}$$

$$\text{pH} = pK_A + \log_{10}\left(\frac{[\text{HHgO}_2^-]}{[\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]}\right)$$

A la frontière : $[\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] = [\text{HHgO}_2^-]$

$$\text{pH} = pK_A = 14,88$$

0,5

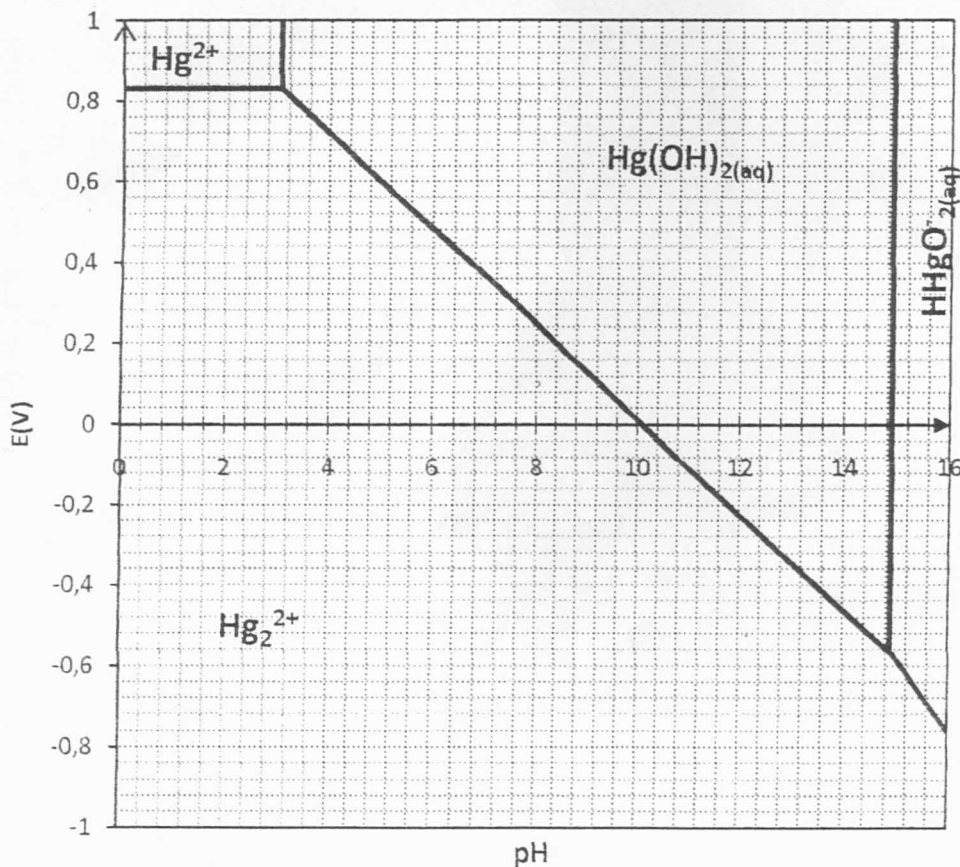
0,25

3)

+II	Hg^{2+}	$\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$	HHgO_2^-	pH
		3,05	14,88	

0,5

4)



1