



## Concours Mathématiques et physique

### Epreuve de Chimie

Date : Mardi 5 juin 2007	Heure : 8 <sup>h</sup>	Durée : 2h	Nbre de pages : 6
	Problème I	Problème II	Problème III
Barème/20	6,0 pts	4,0 pts	5,5 pts
			Problème IV
			4,5 pts

*Cet énoncé comporte 4 pages de texte et 2 pages annexes à rendre avec la copie.*

Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.  
L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.  
Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

### DEBUT DE L'ENONCE

#### Données:

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Masses atomiques ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :

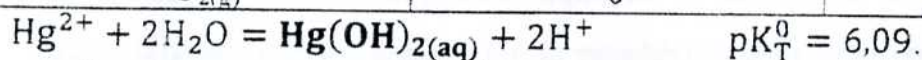
$M_N : 14,0$  ;  $M_H : 1,0$  ;  $M_{Cl} : 35,5$  ;  $M_{Hg} : 200,6$  ;  $M_F : 19,0$ .

Température d'ébullition standard du mercure : 630 K.

Rayon ionique du fluor :  $r_{F^-} = 1,33 \text{ \AA}$ .

#### Données thermodynamiques à 298 K :

	$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$\text{Hg}_{(\text{liq})}$	0	76,0
$\text{HgO}_{(\text{sd})}$	-90,8	70,3
$\text{O}_{2(\text{g})}$	0	205,0



$$pK_A(\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}/\text{HHgO}_2^-(\text{aq})) = 14,88.$$

Le produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .

#### Les potentiels normaux (standard) :

$$E_{(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+})}^0 = 0,920 \text{ V.}$$

$$E_{(\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+})}^0 = 1,279 \text{ V.}$$

$$E_{(\text{HHgO}_2^-(\text{aq})/\text{Hg}_2^{2+})}^0 = 2,159 \text{ V.}$$

#### Conversion :

$$\frac{RT}{F} \times \ln(X) = 0,059 \times \log_{10}(X)$$

*L'indice (aq) signifie en solution aqueuse.*



## Problème I : cristallographie

Un fluorure de mercure  $Hg_xF_y$ , cristallise dans une maille de type cubique avec un paramètre  $a = 5,54 \text{ \AA}$ . La maille élémentaire contient :

- des cations  $Hg^{q+}$  situés aux sommets du cube et aux centres des faces ;
- des anions  $F^-$  situés dans tous les sites interstitiels tétraédriques du réseau des cations  $Hg^{q+}$ .

I-1) Dessiner la projection de la maille et son contenu sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  en précisant les côtes des ions.

I-2) En justifiant votre réponse, déterminer les coordinences de  $Hg^{q+}$  et  $F^-$ .

I-3) Calculer le nombre de groupements formulaires par maille.

I-4) En déduire la valeur de  $x$ ,  $y$  et  $q$  (charge du cation).

I-5) Quel est le représentant de la famille de composés à laquelle appartient  $Hg_xF_y$  ?

I-6) Donner l'expression puis calculer :

I-6a) le rayon ionique  $r_{Hg^{q+}}$ .

I-6b) La masse volumique de  $Hg_xF_y$ .

I-6c) La compacité de  $Hg_xF_y$ .

## Problème II : Diagramme d'Ellingham

II-1) Ecrire pour une mole de dioxygène, l'équation-bilan d'oxydation du mercure liquide en oxyde de mercure  $HgO$  solide.

II-2) En appliquant la loi d'action de masse et en supposant que les réactifs et les produits se comportent de manière idéale, donner l'expression de la constante d'équilibre  $(K_T^0)$  relative à ce système.

II-3) Donner l'expression de l'enthalpie libre de la réaction.

II-4) Etablir l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de cette réaction en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham.

II-5) Quel est l'effet d'une augmentation de température à pression constante, sur cette réaction ? Justifier.

II-6) Quelle est la pression partielle  $p_{O_2}$  du dioxygène  $O_2$  dans l'air ?

- II-7) Etablir l'expression puis calculer la température d'équilibre d'oxydation de  $\text{Hg}_{(\text{liq})}$  dans l'air.
- II-8) Peut-on obtenir du mercure liquide par simple chauffage de  $\text{HgO}_{(\text{sd})}$  dans l'air ? Justifier votre réponse.

### Problème III : Diagramme binaire $\text{HgCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$

Le diagramme isobare des équilibres binaires liquide-vapeur et liquide-solide entre  $\text{HgCl}_2$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est donné en **annexe I**.

- III-1) Que représentent les segments verticaux situés à  $C_1, C_2, C_3, C_4$  et  $C_5$  ?
- III-2) Déterminer la formule chimique du composé correspondant à  $C_3$ .
- III-3) Quelle est la nature de sa fusion ?
- III-4) Quelles sont les phases en présence dans les domaines numérotés de (1) à (3) ?
- III-5) Définir les points représentatifs (F), (K) et (I).
- III-6) Expliciter l'équilibre (nom et équation) ayant lieu sur le palier de température  $243,5^\circ\text{C}$ .
- III-7) On refroidit un mélange formé de 0,7 mol de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et 0,3 mol de  $\text{HgCl}_2$  de  $360^\circ\text{C}$  jusqu'à  $320^\circ\text{C}$ .
- III-7a) Représenter sur le diagramme par deux couleurs différentes les chemins suivis par les points représentatifs des phases liquide et vapeur au cours de ce refroidissement.
- III-7b) A quelle température, le nombre de moles de la phase gazeuse est égal à celui de la phase liquide ?
- III-8) Tracer sans commenter l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue au cours du refroidissement du mélange représenté par le point figuratif P (voir diagramme).
- III-9) On procède à une distillation fractionnée d'un mélange  $\text{HgCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$  à 30% molaire en  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- Qu'obtient-on comme résidu et comme distillat ? Justifier.

## Problème IV : Diagramme E-pH

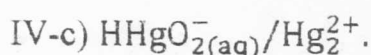
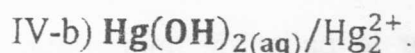
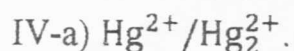
On se propose de tracer une portion du diagramme E-pH simplifié du mercure. Pour cela, on va considérer seulement les espèces dissoutes suivantes :



Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme sont :

- La concentration totale **en élément** Hg dissous est égale à la concentration du tracé  $C_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- A la frontière séparant les deux domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques **en élément** Hg sont égales.

IV-1) Donner les expressions puis calculer les valeurs des potentiels d'électrode pour les couples redox suivants :



IV-2) Etablir l'expression puis calculer la valeur de pH :

IV-2a) pour laquelle l'entité  $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  est prépondérante par rapport à  $\text{Hg}^{2+}$ ;

IV-2b) pour laquelle l'entité  $\text{HHgO}_{2(\text{aq})}^{-}$  est prépondérante par rapport à  $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ .

IV-3) En déduire les différentes formes prédominantes de Hg (+II) en fonction du pH.

IV-4) Tracer et indexer le diagramme  $E = f(\text{pH})$  simplifié du mercure (document **Annexe II** à rendre avec la copie).

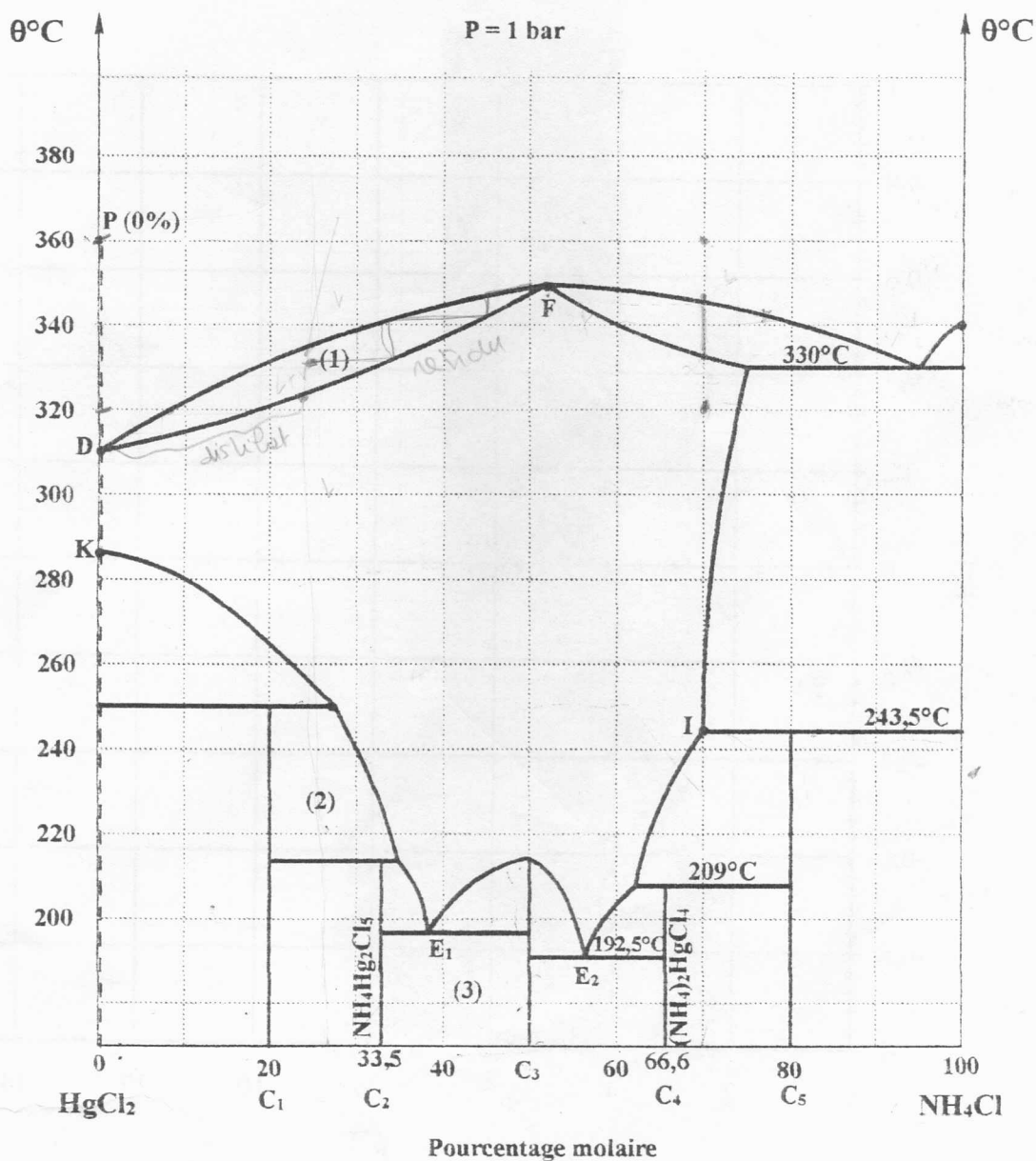
**FIN DE L'ENONCE**



Session : ..... Concours : .....  
Epreuve de : .....  
Nom : ..... Prénom (s) : .....  
Institution d'origine : .....

Identifiant :           Série :

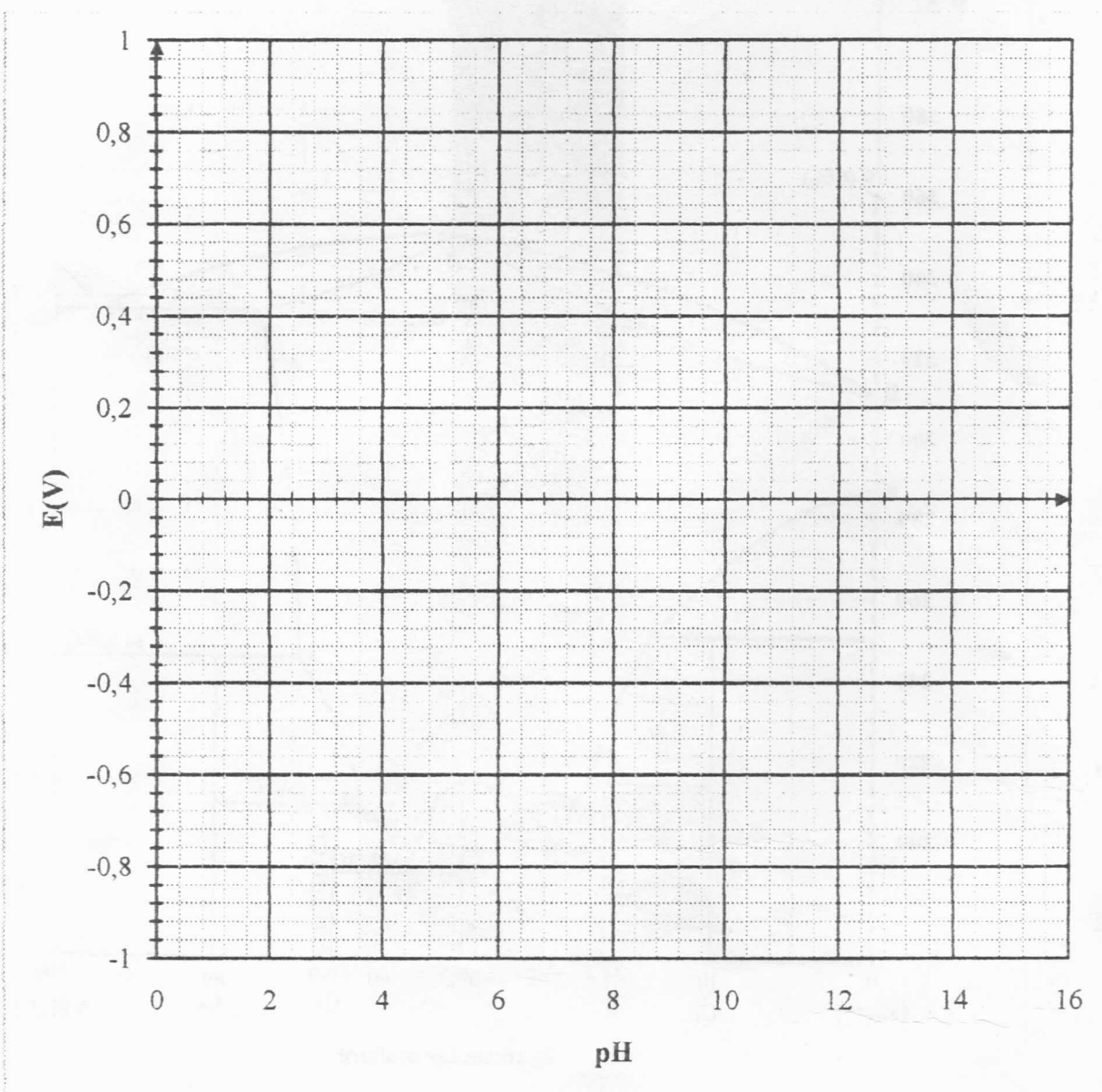
Ne rien  
écrire ici



Annexe I: Diagramme binaire  $\text{HgCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$

**A RENDRE AVEC LA COPIE)**

**NE RIEN ECRIRE ICI**



**Annexe II : Diagramme E-pH du mercure.**