

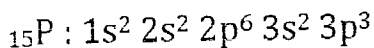


**BAREME DU SUJET MP**

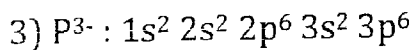
		Note	Total
Problème I : Atomistique	1)	0.75	1.5
	2)	0.25	
	3)	0.5	
Problème II : Cristallographie	1)	1.5	4
	2)	1	
	3)	0.25	
	4-a)	0.75	
	4-b)	0.5	
Problème III : corps pur	1)	0.5	3.5
	2)	0.5	
	3)	1	
	3-a)	0.5	
	3-b)	0.25	
	4)	0.75	
Problème IV : Binaire	1)	0.5	7.5
	2)	0.25	
	3)	0.75	
	4-a)	1	
	4-b)	0.25	
	5)	1.25	
	6)	1.5	
	7-a)	0.25	
	7-b)	1.25	
	7-c)	0.5	
Problème V : Oxydoréduction	1)	1	3.5
	2)	1	
	3)	0.5	
	4)	1	

**PROBLÈME I : ATOMISTIQUE**

1)  $Z=2+8+5 =15$



2) nombre d'électrons de valence = 5



Le numéro atomique Z a la même valeur que pour P car il présente le nombre de protons qui n'a pas changé.  $Z=15$ .

**PROBLEME II : CRISTALLOGRAPHIE**

1)

$$d = \frac{n_{\text{gf}}(\text{AIP}) \times M_{\text{AIP}}}{N_A \times a^3 \times \rho_{\text{eau}}}$$

$$n_{\text{gf}}(\text{AIP}) = \frac{d \times N_A \times a^3 \times \rho_{\text{eau}}}{M_{\text{AIP}}}$$

$$n_{\text{gf}}(\text{AIP}) = \frac{2,42 \times 6,023 \times 10^{23} \times (5,42 \times 10^{-8})^3 \times 1}{(26,98 + 30,97)} = 4$$

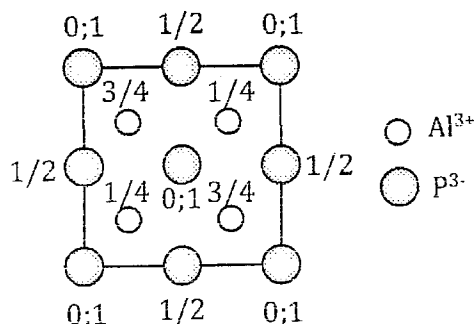
Il y a deux possibilités : NaCl ou ZnS(blende)

NaCl : l'axe de symétrie de plus haut rang est un axe d'ordre 4 ( $A_4$ )

ZnS (blende) : l'axe de symétrie de plus haut rang est un axe d'ordre 3 ( $A_3$ )

Donc c'est ZnS (blende).

2)



0,5

0,25

0,25

0,5

1,0

0,5

1,0

3) la coordonnée de  $\text{Al}^{3+} = 4$  car il se trouve dans un site (T)

0,25

4-a) Le contact des ions est selon la grande diagonale du petit cube d'arête

$$a/2 : r_{\text{Al}^{3+}} + r_{\text{P}^{3-}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

0,5

$$r_{\text{P}^{3-}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - r_{\text{Al}^{3+}}$$

$$r_{\text{P}^{3-}} = \frac{5,42 \times \sqrt{3}}{4} - 0,56 = 1,79 \text{ \AA}$$

0,25

4-b) La compacité s'écrit :  $\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \times \frac{n_{\text{ion}}(\text{Al}^{3+}) \times r_{\text{Al}^{3+}}^3 + n_{\text{ion}}(\text{P}^{3-}) \times r_{\text{P}^{3-}}^3}{a^3}$

0,25

$$\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \times \frac{4 \times 0,56^3 + 4 \times 1,79^3}{5,42^3} = 0,62$$

0,25

### PROBLÈME III: CORPS PUR

1)

A  $p^0 = 1 \text{ bar} = 75 \text{ cmHg}$

$$\log_{10}(75) = 9,7163 - \frac{4963}{T_{\text{sub}}^0}$$

$$T_{\text{sub}}^0 = 632,94 \text{ K}$$

$$\log_{10}(75) = 7,6663 - \frac{3542}{T_{\text{eb}}^0}$$

$$T_{\text{eb}}^0 = 611,61 \text{ K}$$

0,5

2) Au point triple on a :

$$9,7163 - \frac{4963}{T_{\text{triple}}} = 7,6663 - \frac{3542}{T_{\text{triple}}}$$

$$T_{\text{triple}} = \frac{(4963 - 3542)}{(9,7163 - 7,6663)} = 693,17 \text{ K}$$

0,25

Si on reporte la valeur cette température dans l'une ou l'autre des deux expressions :

$$\log_{10}(p_{triple}) = 9,7163 - \frac{4963}{T_{triple}}$$

$$p_{triple} = 10^{2,56} = 363,08 \text{ cm Hg} = 3630,8 \text{ mmHg.}$$

3) A l'équilibre on a :  $\mu_{P_4O_{10}}^{liq} = \mu_{P_4O_{10}}^{vap}$

$$\mu_{P_4O_{10}}^{liq} = H_m^{liq} - T \times S_m^{liq}$$

$$\mu_{P_4O_{10}}^{vap} = H_m^{vap} - T \times S_m^{vap}$$

$$H_m^{vap} - T \times S_m^{vap} = H_m^{liq} - T \times S_m^{liq}$$

$$H_m^{vap} - H_m^{liq} = (S_m^{vap} - S_m^{liq}) \times T$$

$$(S_m^{vap} - S_m^{liq}) = \frac{(H_m^{vap} - H_m^{liq})}{T} = \frac{\Delta_{vap} H}{T}$$

$$d\mu_{P_4O_{10}}^{liq} = V_m^{liq} \times dP - S_m^{liq} \times dT$$

$$d\mu_{P_4O_{10}}^{vap} = V_m^{vap} \times dP - S_m^{vap} \times dT$$

$$d\mu_{P_4O_{10}}^{liq} = d\mu_{P_4O_{10}}^{vap}$$

$$V_m^{vap} \times dP - S_m^{vap} \times dT = V_m^{liq} \times dP - S_m^{liq} \times dT$$

$$(V_m^{vap} - V_m^{liq}) \times dP = (S_m^{vap} - S_m^{liq}) \times dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(S_m^{vap} - S_m^{liq})}{(V_m^{vap} - V_m^{liq})}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T \times (V_m^{vap} - V_m^{liq})}$$

0,25

0,25

0,25

0,25

0,25

3-a) Tenant compte des hypothèses données au début de l'énoncé :

$$(V_m^{\text{vap}} - V_m^{\text{liq}}) \approx V_m^{\text{vap}}$$

$$V_m^{\text{vap}} = \frac{R \times T}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R \times T^2} \times P$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R \times T^2} \times P$$

$$\int_{p^0}^p \frac{dP}{P} = \int_{T_{\text{eb}}^0}^T \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R \times T^2} \times dT$$

$$\text{Ln} \left( \frac{p}{p^0} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \times \left( \frac{1}{T_{\text{eb}}^0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\log_{10} \left( \frac{p}{p^0} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{2,3 \times R} \times \left( \frac{1}{T_{\text{eb}}^0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\log_{10} (p) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{2,3 \times R} \times \left( \frac{1}{T_{\text{eb}}^0} - \frac{1}{T} \right) + \log_{10} (p^0)$$

0,5

$$\log_{10} (p) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{2,3 \times R \times T_{\text{eb}}^0} + \log_{10} (p^0) - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{2,3 \times R \times T}$$

3-b) Par identification on obtient :

$$\Delta_{\text{vap}} H^0 = 3542 \times 2,3 \times R$$

0,25

$$\Delta_{\text{vap}} H^0 = 3542 \times 2,3 \times 1,9872 = 16188,92 \text{ cal.mol}^{-1} = 16,19 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

4) Au point triple on a :

$$\Delta_{\text{fus}} H^0 + \Delta_{\text{vap}} H^0 - \Delta_{\text{sub}} H^0 = 0$$

$$\Delta_{\text{fus}} H^0 = \Delta_{\text{sub}} H^0 - \Delta_{\text{vap}} H^0$$

0,5

$$\Delta_{\text{fus}} H^0 = 22,7 - 16,19 = 6,51 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

0,25

**PROBLEME IV : DIAGRAMME BINAIRE FLUORINE- PHOSPHATE****TRICALCIQUE**

1) Les axes verticaux représentent les corps purs  $\text{CaF}_2$  et  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

2) Au point B on a :  $\mu_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}^{\text{pur.sd}} = \mu_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}^{\text{pur.liq}}$

3)

Domaine (I) : liquide

Domaine (II) :  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(\text{sd})}$ , et liquide

Domaine (III) :  $\text{CaF}_{2(\text{sd})}$  et  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(\text{sd})}$ .

4-a) Le composé défini a pour formule général  $\text{A}_u\text{B}_v$

Avec A =  $\text{CaF}_2$  et B :  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

La formule de composé défini  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  s'écrit encore  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  d'où la forme  $\text{AB}_3$ .

$$X_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{n_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{n_{\text{CaF}_2} + n_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}} = \frac{3}{1+3} = \frac{3}{4} = 0,75$$

$$W_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{m_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{m_{\text{CaF}_2} + m_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}} = \frac{n_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \times M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{n_{\text{CaF}_2} \times M_{\text{CaF}_2} + n_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \times M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}$$

$$W_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{n_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{n_{\text{CaF}_2} \times \frac{M_{\text{CaF}_2}}{M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}} + n_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}} = \frac{X_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{X_{\text{CaF}_2} \times \frac{M_{\text{CaF}_2}}{M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}} + X_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}$$

$$W_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{0,75}{0,25 \times \frac{78}{309,94} + 0,75} = 0,92$$

$$\%W_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 92\%$$

4-b) Composé défini à fusion congruente

5)

**A  $\theta = 1200^\circ\text{C}$  :**

liquide ( $\text{E}_1$ ) =  $\text{CaF}_{2(\text{sd})} + \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(\text{sd})}$ .

**A  $\theta = 1600^\circ\text{C}$  :**

liquide ( $\text{E}_2$ ) =  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(\text{sd})} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{sd})$

Deux transformations eutectiques.

0,5

0,25

0,75

0,25

0,25

0,25

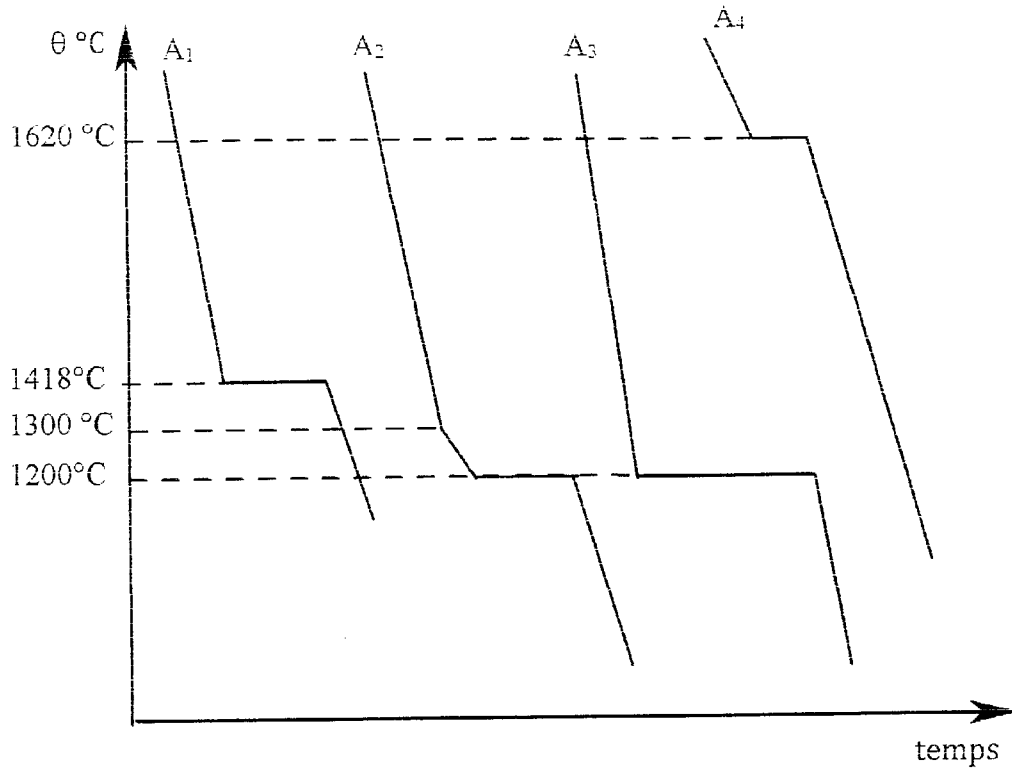
0,25

0,25

0,25

0,25

0,25

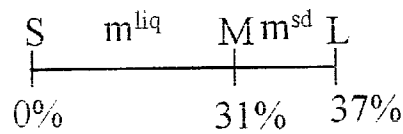


allures  
 $4 \times 0,25$   
 +  
 Axes  
 et val.  
 tempé  
 0,5

7-a) La température de début de solidification de ce mélange est  $1300^{\circ}\text{C}$ .

0,5

7-b) A  $(1200 + \varepsilon)^{\circ}\text{C}$ , les phases présentes sont liquide et  $\text{CaF}_2(\text{sd})$ .



D'après la règle des segments inverses :

0,75

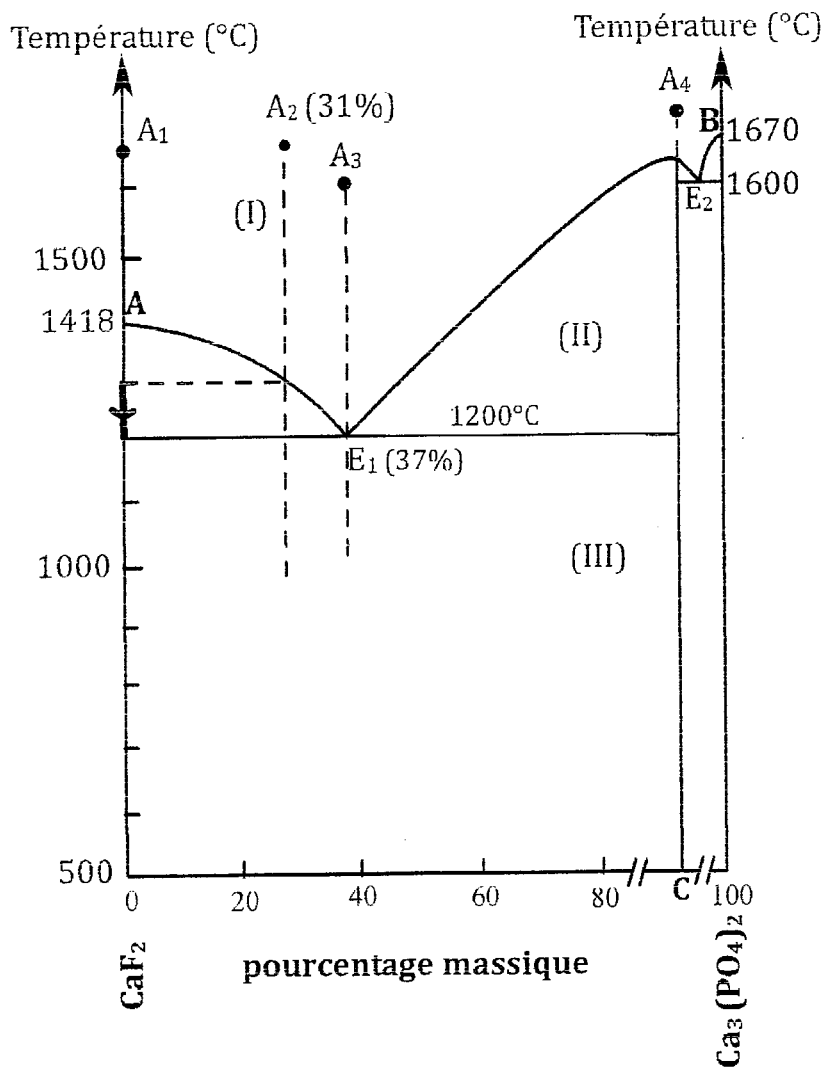
$$\begin{cases} \frac{m^{\text{sd}}}{m^{\text{liq}}} = \frac{\overline{ML}}{\overline{SM}} = \frac{37 - 31}{31 - 0} = \frac{6}{31} \\ m^{\text{sd}} + m^{\text{liq}} = 10 \text{ g} \end{cases}$$

$$m^{\text{sd}} = 1,6 \text{ g}$$

$$m^{\text{liq}} = 8,4 \text{ g}$$

0,5

7-c) Le chemin suivi par les points représentatifs de la ou le(s) phase(s) solide(s) au cours du refroidissement :

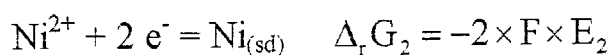
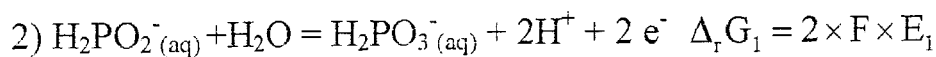
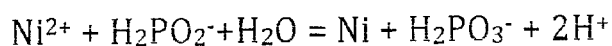
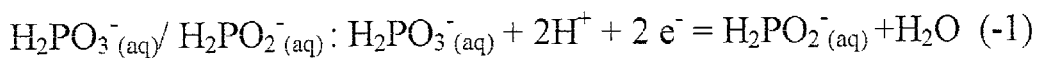


0,25

**PROBLEME V : OXYDOREDUCTION :**

1)

Couple (1) :



1,0

1,0



$$\Delta_r G = \Delta_r G_1 + \Delta_r G_2$$

$$\Delta_r G = -2 \times F \times (E_2 - E_1)$$

4) A l'équilibre,  $\Delta_r G = 0$

On en déduit :  $E_1 = E_2$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left( \frac{[\text{H}_2\text{PO}_3^-] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{PO}_2^-]} \right)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} ([\text{Ni}^{2+}])$$

$$E_1^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left( \frac{[\text{H}_2\text{PO}_3^-] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{PO}_2^-]} \right) = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} ([\text{Ni}^{2+}])$$

$$E_2^0 - E_1^0 = \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left( \frac{[\text{H}_2\text{PO}_3^-] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{Ni}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{PO}_2^-]} \right)$$

Or, la constante d'équilibre de la réaction s'écrit :

$$K^0 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_3^-] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{Ni}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{PO}_2^-]}$$

Finalement on a :

$$E_2^0 - E_1^0 = \frac{0,059}{2} \times \log_{10} (K^0)$$

On en déduit l'expression de la constante d'équilibre à 298 K :

$$K^0 = 10^{2 \times \frac{(E_2^0 - E_1^0)}{0,059}}$$

$$K^0 = 10^{2 \times \frac{(-0,25 + 0,504)}{0,059}} = 10^{8,61} = 4,08 \times 10^8 \rightarrow \text{La réaction est donc quasi-totale dans le sens.}$$

0,5

0,25

0,25

0,5