



Concours Mathématiques et Physique

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 1 juin 2010 Heure : 8^h Durée : 2^h Nbre de pages : 5

	Problème I	Problème II	Problème III	Problème IV	Problème V
Barème /20	1,5 pts	4,0 pts	3,5 pts	7,5 pts	3,5 pts

Cet énoncé comporte 4 pages de texte et un document annexe 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 : $R = 1,99 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Masse molaire atomique (g.mol^{-1}) :

P : 30,97 ; Al : 26,98 ; O : 16,00 ; Ca : 40,08 ; F : 19,00.

Masse volumique de l'eau $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$.

Enthalpie standard de sublimation de P_4O_{10} : $\Delta_{sub}H^0 = 22,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Rayon ionique (en pm) : $Al^{3+} = 56$.

A 298 K :

Couple (1) : $H_2PO_3^- (aq) / H_2PO_2^- (aq)$ $E_1^0 = -0,504 \text{ V}$

Couple (2) : $Ni^{2+} (aq) / Ni (sd)$ $E_2^0 = -0,25 \text{ V}$

$$\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,059 \times \log_{10}(x)$$

Conversion: 1 bar = 10^5 Pa = 750 mmHg et 1 cmHg = 10 mmHg.

Problème I : Atomistique

- 1) L'élément phosphore est situé dans la 3^{ème} période et la 15^{ème} colonne de la classification périodique. Déterminer son numéro atomique **Z** et en déduire sa configuration électronique dans son état fondamental.
- 2) Combien le phosphore possède-t-il d'électrons de valence ?
- 3) Donner la structure électronique de l'ion P^{3-} et son numéro atomique.

Problème II : Cristallographie

Le solide **AlP** supposé ionique, de densité $d = 2,42$, cristallise dans une structure cubique de paramètre $a = 5,42 \text{ \AA}$.

- 1) A quelle structure type appartient ce composé, sachant que l'axe de symétrie de plus grand ordre est un axe d'ordre 3 (A_3) ?
- 2) Dessiner la projection cotée de la maille et son contenu sur le plan de la famille (001) passant par l'origine.
- 3) Indiquer la coordinence des ions Al^{3+} par rapport aux ions P^{3-} .
- 4) Donner l'expression puis calculer :
 - 4-a) la valeur du rayon ionique de P^{3-} en admettant qu'il est en contact avec l'ion Al^{3+} ;
 - 4-b) la compacité du réseau **AlP**.

Problème III : Corps pur

La variation de la pression de vapeur saturante « p » de l'oxyde P_4O_{10} solide en fonction de la température T, est donnée par la relation :

$$\log_{10}(p) = 9,7163 - \frac{4963}{T}$$

Cette relation est valable jusqu'au point triple de P_4O_{10} .

La pression de vapeur saturante « p » de l'oxyde P_4O_{10} liquide en fonction de la température T, est donnée par la relation :

$$\log_{10}(p) = 7,6663 - \frac{3542}{T}$$

Cette relation est valable de 300 °C jusqu'au point critique de P_4O_{10} .

Dans les expressions ci-dessus, les températures sont exprimées en kelvin et les pressions en cmHg.

On supposera que :

- les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans les domaines considérés.
- Le volume molaire du gaz est très supérieur au volume molaire de la phase condensée.
- Le gaz se comporte comme un gaz parfait.

1) Déterminer les températures d'ébullition et de sublimation standard de P_4O_{10} .

2) Déterminer les coordonnées du point triple de P_4O_{10} .

3) Etablir la relation de Clapeyron relative à l'équilibre $P_4O_{10(\text{liquide})} = P_4O_{10(\text{vapeur})}$.

3-a) En déduire l'expression donnant $\log_{10}(p) = f(T)$.

3-b) Calculer $\Delta_{vap}H^0$ de P_4O_{10} .

4) Donner l'expression puis calculer $\Delta_{fus}H^0$ de P_4O_{10} .

Problème IV : diagramme binaire fluorine-phosphate tricalcique

L'allure approximative du diagramme binaire isobare ($p = 1\text{bar}$) solide-liquide du système CaF_2 - $Ca_3(PO_4)_2$ est donnée en annexe 1 (à rendre avec la copie).

1) Que représentent les axes verticaux situés aux pourcentages massique 0 et 100% sur le diagramme ?

2) Donner au point B la relation entre les potentiels chimiques de $Ca_3(PO_4)_2$.

3) Indiquer la nature des phases présentes dans les domaines (I), (II) et (III).

4) Sachant que le composé défini « C » est la fluoroapatite de formule : $Ca_5(PO_4)_3F$.

4-a) Donner l'expression puis la valeur du pourcentage massique en $Ca_3(PO_4)_2$ correspondant à la verticale sur le diagramme de l'annexe 1. (*L'échelle des abscisses n'est pas respectée volontairement*).

4-b) Quelle est la nature de sa fusion?

5) Préciser les températures pour lesquelles on a le maximum de phases en équilibre. Ecrire l'équation de chaque équilibre obtenu et donner le nom de la transformation correspondante.

6) Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement lent jusqu'à 1000°C , des systèmes représentés par les points A_1 , A_2 , A_3 et A_4 sur le diagramme de l'annexe 1.

7) On refroidit lentement 10 g du mélange représenté par le point A_2 sur le diagramme jusqu'à $(1200 + \varepsilon)^{\circ}\text{C}$, ε étant très faible

7-a) Déterminer la température de début de solidification de ce mélange.

7-b) Déterminer la nature et les masses des phases présentes à $(1200 + \varepsilon)^{\circ}\text{C}$.

7-c) Représenter sur le diagramme (annexe 1) le chemin suivi par les points représentatifs de la ou des phase(s) solide(s) au cours de ce refroidissement.

Problème V : Oxydoréduction

On considère la réaction électrochimique, en milieu acide, entre les ions H_2PO_2^- et Ni^{2+} .

1) Ecrire les deux demi-équations électrochimiques puis l'équation-bilan de cette réaction.

2) Donner l'expression de l'enthalpie libre associée à la demi-équation électrochimique du couple (1) puis celle associée au couple (2) en fonction des potentiels d'électrodes E_1 et E_2 .

3) En déduire l'expression de l'enthalpie libre ΔG de la réaction observée entre les ions H_2PO_2^- et Ni^{2+} .

4) Donner l'expression puis calculer la constante d'équilibre K^0 de cette réaction à 298 K. Conclure.

FIN DE L'ENONCE

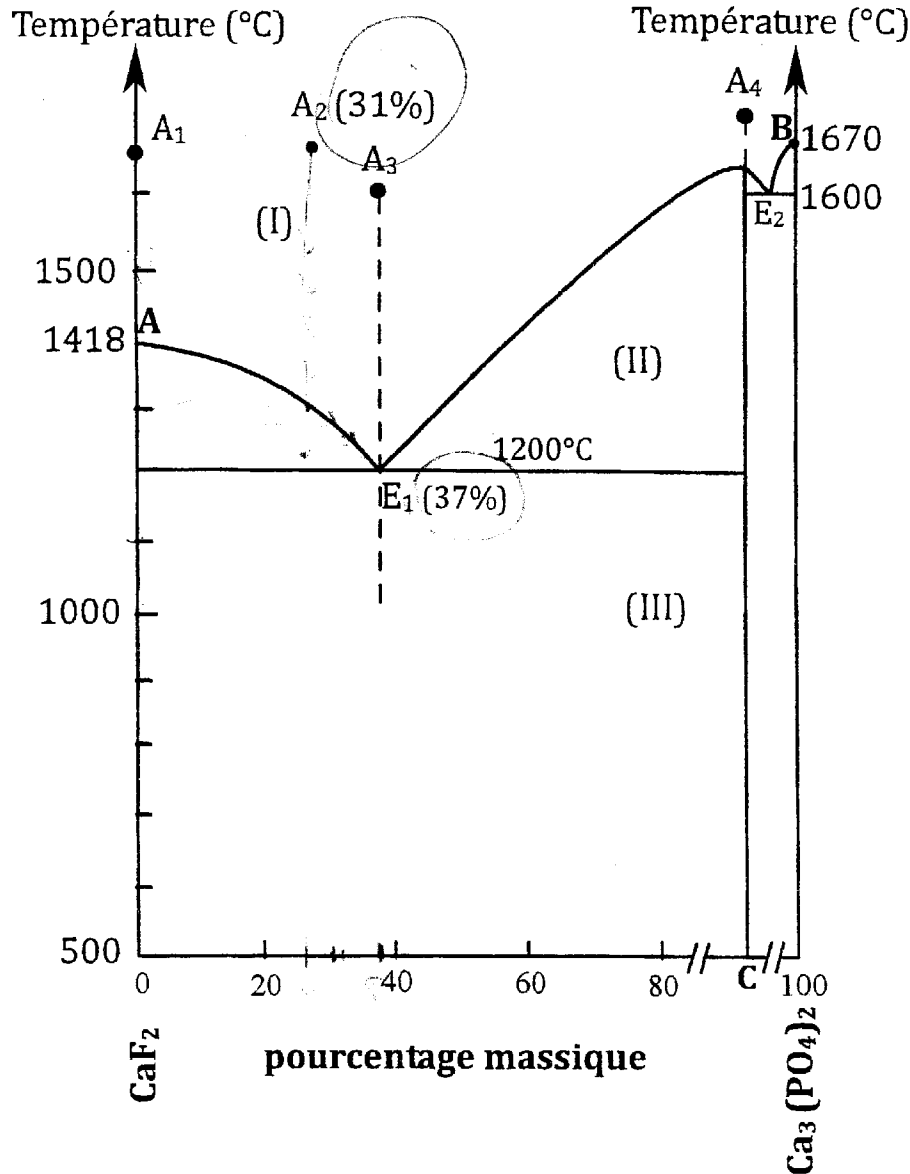
Session : Concours :
Epreuve de :
Nom : Prénom (s) :
Institution d'origine :

Identifiant : Série :

Ne rien
écrire ici

Ne rien
écrire ici

DOCUMENT ANNEXE 1 (A RENDRE AVEC LA COPIE)



Allure approximative du diagramme liquide-solide du système CaF_2 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.