



Concours Technologie

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 1 juin 2010		Heure : 8 ^h		Durée : 2 ^h		Nbre de pages : 6	
	Problème I	Problème II	Problème III	Problème IV			
Barème/20	2 pts	6 pts	7 pts	5 pts			

Cet énoncé comporte 4 pages de texte et deux documents 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

Problème I : atomistique



1) Le zinc appartient à la 4^{ème} période et à la 12^{ème} colonne.

1-a) Donner son numéro atomique.

1-b) Donner sa configuration électronique dans son état fondamental.

1-c) Donner la configuration électronique de l'ion Zn^{2+} .

2) Dans son état fondamental, le lithium présente la structure électronique suivante :

Li : $1s^2 2s^1$.

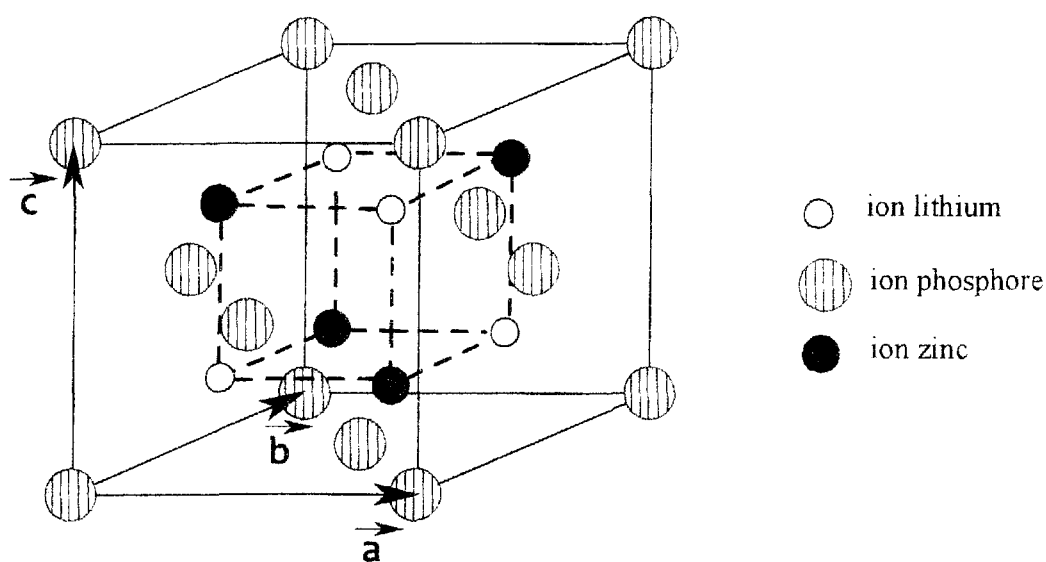
2-a) Préciser en justifiant, la position de l'élément lithium dans la classification périodique.

2-b) À quelle famille chimique appartient-il ?

2-c) Quel ion donne-t-il facilement ?

Problème II : cristallographie

Le composé $LiZnP$ peut être décrit en première approximation comme un cristal ionique, il cristallise dans le système cubique de paramètre $a=5,78 \text{ \AA}$.



- 1) A l'aide de la représentation en perspective de la maille et de son contenu ci-dessus, donner une description de la maille.
- 2) Représenter la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan appartenant à la famille (001) et passant par l'origine et préciser la cote de chacun des ions.
- 3) Donner les coordonnées réduites des ions P^{q-} .
- 4) Déterminer les coordinences des cations par rapport aux ions phosphore.
- 5) Calculer le nombre de groupements formulaires par maille.
- 6) Préciser, en justifiant, la charge $q-$ de l'ion phosphore.
- 7) Donner l'expression puis calculer :
 - 7-a) le rayon ionique de P^{q-} dans l'hypothèse d'une tangence entre les ions Zn^{2+} et P^{q-}
 - 7-b) La masse volumique de $LiZnP$.
 - 7-c) La compacité du réseau de $LiZnP$.
- 8) On se propose d'examiner si cette structure présente les mêmes axes de symétrie qu'une maille cubique simple.
 - 8-a) Rappeler les différents types d'axes de symétrie d'une maille cubique simple et leur nombre.
 - 8-b) Vérifier si ces axes se retrouvent aussi dans la structure de $LiZnP$?

Données :

Masse molaire atomique ($g \cdot mol^{-1}$) : P : 30,97 ; Zn : 65,38 ; Li : 6,94.

Rayons ioniques (en pm) : zinc = 74 ; lithium = 68.

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

Problème III : Diagramme binaire

Le diagramme binaire isobare ($p = 1 \text{ bar}$) solide-liquide simplifié du système $\text{KPO}_3\text{-NaPO}_3$ est donné en annexe 1.

- 1) Un composé défini peut être repéré sur ce diagramme. Donner sa formule.
- 2) Quelle est la nature de sa fusion ?
- 3) Identifier la nature des phases présentes dans les domaines (I), (II) et (III).
- 4) Ecrire l'équation chimique de la transformation qui a lieu à la température 552°C .
- 5) Donner le nom de cette transformation.
- 6) Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement lent jusqu'à 530°C , des systèmes représentés par les points A_1 , A_2 , A_3 et A_4 sur le diagramme, en précisant les températures de rupture de pente.
- 7) On refroidit 60 g d'un mélange liquide contenant 80% massique de NaPO_3 de 630°C jusqu'à 560°C .
 - 7-a) Déterminer la température de début de solidification de ce mélange.
 - 7-b) Déterminer la nature et les masses des phases présentes à 560°C .
 - 7-c) Représenter sur le diagramme de l'annexe 1, le chemin suivi par les points représentatifs de la phase liquide au cours de ce refroidissement.
- 8) On ajoute, de façon isotherme, du KPO_3 à 10 g d'un mélange représenté par le point A_3 .
 - 8-a) Préciser la composition du liquide lorsqu'il apparaît le premier cristal.
 - 8-b) Déterminer la masse minimale de KPO_3 qu'il a fallu ajouter pour observer le début de cristallisation.

Données :

Masse molaire (g.mol^{-1}) : NaPO_3 : 102 ; KPO_3 : 118.

Problème IV : diagramme E-pH

On se propose de compléter le diagramme E-pH du phosphore donné sur la figure du document annexe 2 et d'étudier les réactions thermodynamiquement possibles entre les ions $H_2PO_2^-$ et Co^{2+} . Sur la même figure, on a superposé le diagramme E-pH du cobalt (en pointillés).

1) Sachant que le diagramme E-pH du cobalt est établi à la concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, déterminer le potentiel standard E_1^0 du couple $Co^{2+}/Co_{(sd)}$.

2) En utilisant des valeurs numériques lues sur le diagramme E-pH du **phosphore**, et éventuellement des données numériques fournies ci-dessous, déterminer une valeur approchée de la concentration du tracé C_{tra} de ce diagramme.

3)

3-a) Etablir l'expression de la frontière E_3 séparant $H_2PO_2^-(aq)$ et $P_{(sd)}$ pour les valeurs de $pH \geq 1,98$.

3-b) Tracer la frontière E_3 relative au couple $H_2PO_2^-(aq)/P_{(sd)}$ sur le diagramme E-pH du phosphore (document annexe 2).

4) En se basant sur les diagrammes E-pH du document de l'annexe 2, écrire les équations bilans des réactions possibles entre les ions $H_2PO_2^-$ et Co^{2+} selon les valeurs du pH.

5)

5-a) A $pH = 5$, établir l'expression de l'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction observée en fonction de la différence $(E_4 - E_1)$.

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

Données à 298 K :

Couple (1) : $Co^{2+}_{(aq)}/Co_{(sd)}$: $E_1^0 = ?? \text{ V}$

Couple (2) $H_3PO_2(aq)/P_{(sd)}$: $E_2^0 = -0,508 \text{ V}$

Couple (3) $H_2PO_2^-(aq)/P_{(sd)}$: $E_3^0 = -0,391 \text{ V}$

Couple (4) $H_2PO_2^-(aq)/H_2PO_3^-(aq)$: $E_4^0 = -0,504 \text{ V}$

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

FIN DE L'ENONCE

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

Identifiant : Série :

Ne rien
écrire ici

DOCUMENT ANNEXE 1 (A RENDRE AVEC LA COPIE)

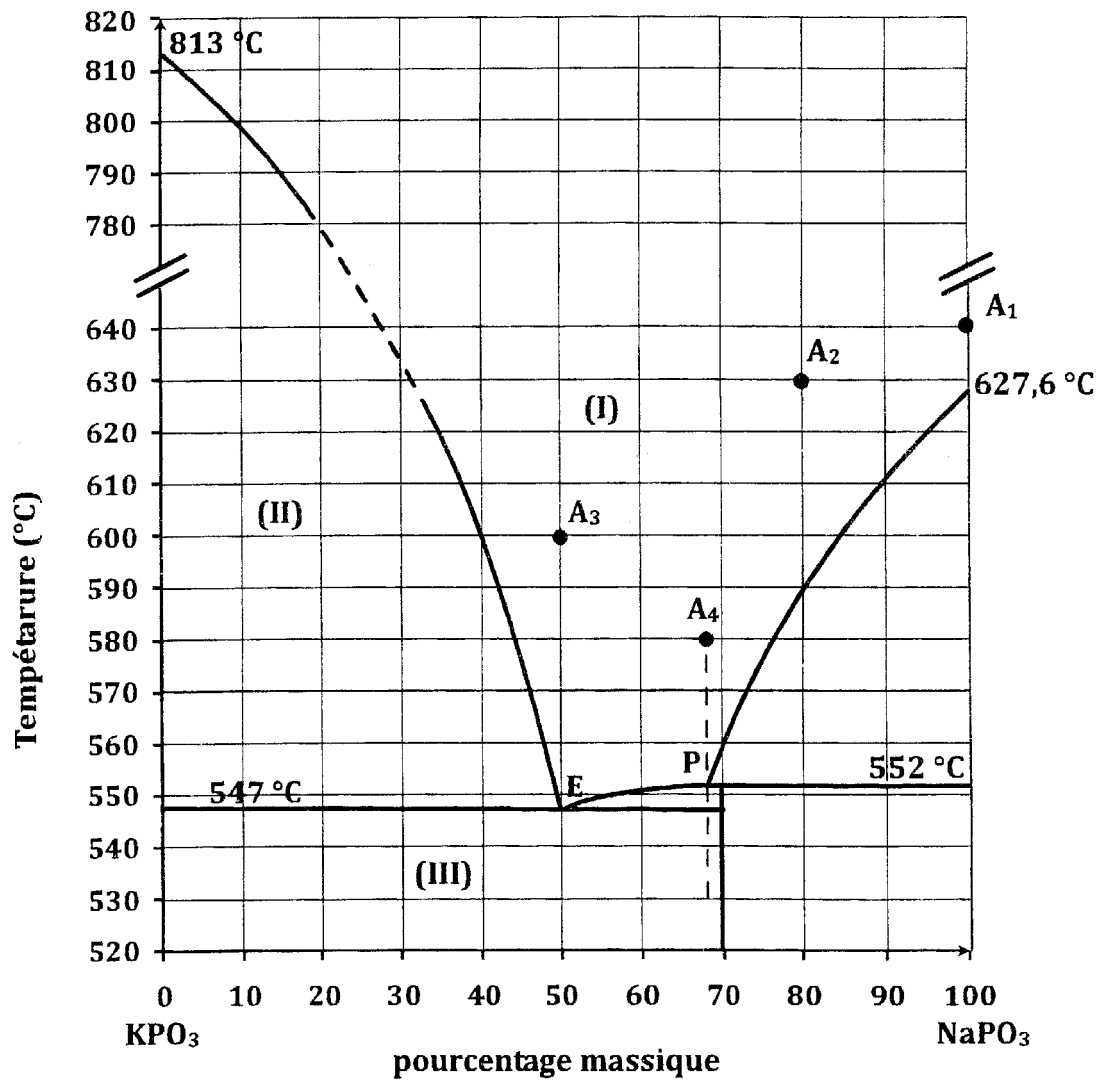
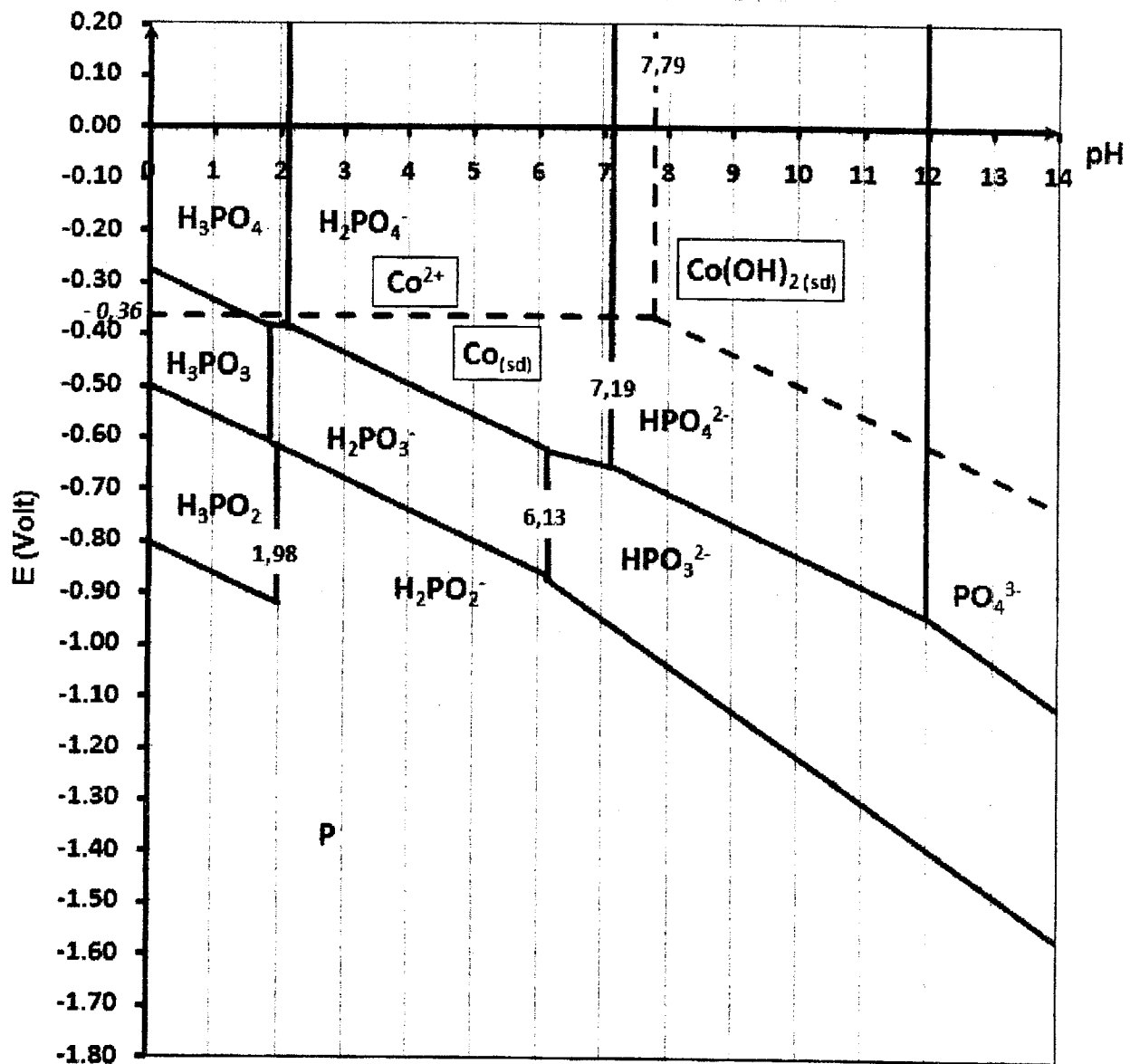


Diagramme d'équilibre solide-liquide du système NaPO_3 - KPO_3 .

DOCUMENT ANNEXE 2



Diagrammes E-pH du phosphore (traits continues) et du cobalt (traits en pointillés).