

## CONSIGNES

- Cette épreuve comporte 12 pages
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- En cas de besoin utiliser la page vide en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Ne joindre aucun brouillon.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES  
NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.**

# Concours Mathématiques et physique

## Notations et données numériques

### États des constituants physicochimiques :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.

### Notations :

- $x_i$  : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- $y_i$  : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- $p_i^\sigma$  : pression de vapeur saturante de « i ».
- $\mu_i^\varphi$  : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase  $\varphi$ .
- L'exposant \* signifie corps pur.
- L'exposant  $\ominus$  signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.

### Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ .
- Pression standard :  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ .
- Pression atmosphérique :  $p = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$ .
- Concentration standard :  $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### Données numériques :

- Masses molaires atomiques ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :  $N = 14,01$  ;  $Fe = 55,85$ .
- Le rayon atomique (pm) :  $N = 75$ .
- Électronégativité dans l'échelle de Pauling :  $Na = 0,93$  et  $N = 3,04$ .
- Masses volumiques de  $N_2$  pur (supposées indépendantes de la température et de la pression) :
  - Solide  $\rho_{N_2}^{*,sd} = 1,026 \text{ g.cm}^{-3}$ .
  - Liquide  $\rho_{N_2}^{*,liq} = 0,808 \text{ g.cm}^{-3}$ .

À 298 K,

- Potentiel standard redox à  $pH = 0$  :  $E^\ominus(N_{2(g)}/NH_{4(aq)}^+) = 0,275 \text{ V} / \text{ESH}$
- Produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$ .
- Constante d'acidité :  $K_a(NH_{4(aq)}^+/NH_{3(g)}) = 9,55 \times 10^{-12}$
- $Fe(OH)_{2(sd)} + 2H^+ = Fe^{2+} + 2H_2O$   $pK = -13,27$
- La constante de Nernst :  $(R \times T/F) \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$

### Conversion :

- $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$

### Equation aux dimensions :

- $[J.C^{-1}] = V$

## Tableau périodique- cohésion cristalline

La famille des pnictogène est constituée des éléments chimiques suivants : l'azote N, le phosphore P, l'arsenic As, l'antimoine Sb et le bismuth Bi.

1) Trouver le numéro de la colonne (groupe) des pnictogène dans le tableau de la classification périodique des éléments chimiques.

2) Classer par ordre décroissant l'électronégativité de Pauling des éléments : Bi, N et As de la famille des pnictogène.

3) Qu'est-ce que le caractère métallique ? Comment évolue le caractère métallique pour la famille des pnictogène ?

4) Quels sont les corps moléculaires dans la liste suivante :  $N_2$ , Bi et  $Na_3N$  ? Justifier la réponse.

5) Quelle grandeur physique nous donne une mesure indicative de la cohésion dans un cristal ?

6) Sous la pression atmosphérique, le diazote bout à la température  $-196^\circ\text{C}$  alors que le bismuth bout à  $1564^\circ\text{C}$ . Expliquer pourquoi ?

## Cristallographie

Le fer existe à l'état solide sous plusieurs variétés allotropiques, dont le fer  $\gamma$  qui cristallise dans une structure cubique à faces centrées.

1) Etablir l'expression donnant le rayon atomique  $R_{Fe_\gamma}$  du fer  $\gamma$ , en fonction de la masse volumique  $\rho$  du fer  $\gamma$  solide.

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

Z=7 N  
Azote

Z=15 P  
Phosphore

Z=33 As  
Arsenic

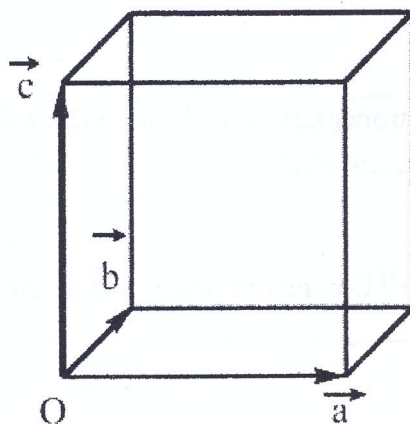
Z=51 Sb  
Antimoine

Z=83 Bi  
Bismuth



2) Calculer sa valeur en picomètre sachant que  $\rho = 8,2 \text{ g.cm}^{-3}$ .

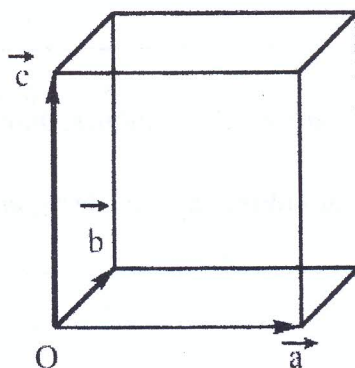
3) Compléter la figure ci-dessous par le contenu de la maille du réseau cubique à faces centrées du fer  $\gamma$ .



4) Donner l'expression numérique de la distance entre deux plans réticulaires consécutifs appartenant à la famille de plans (111).

5) Représenter sur la figure de la question 3), le premier et le deuxième plan réticulaire après celui passant par l'origine de la famille (111). Justifier la réponse.

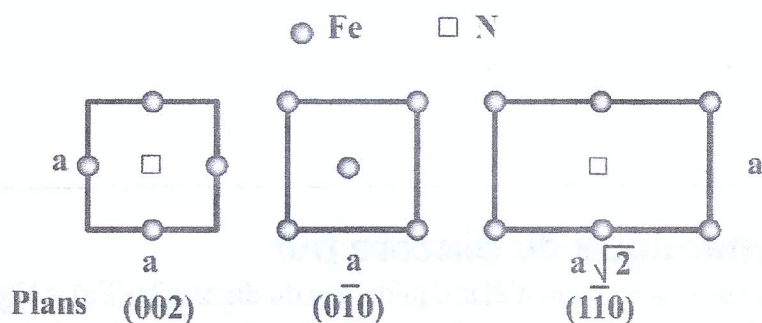
6) En utilisant deux symboles différents, localiser sur la figure ci-dessous les positions des différents sites dans la maille fer  $\gamma$ . Donner leurs nombres.



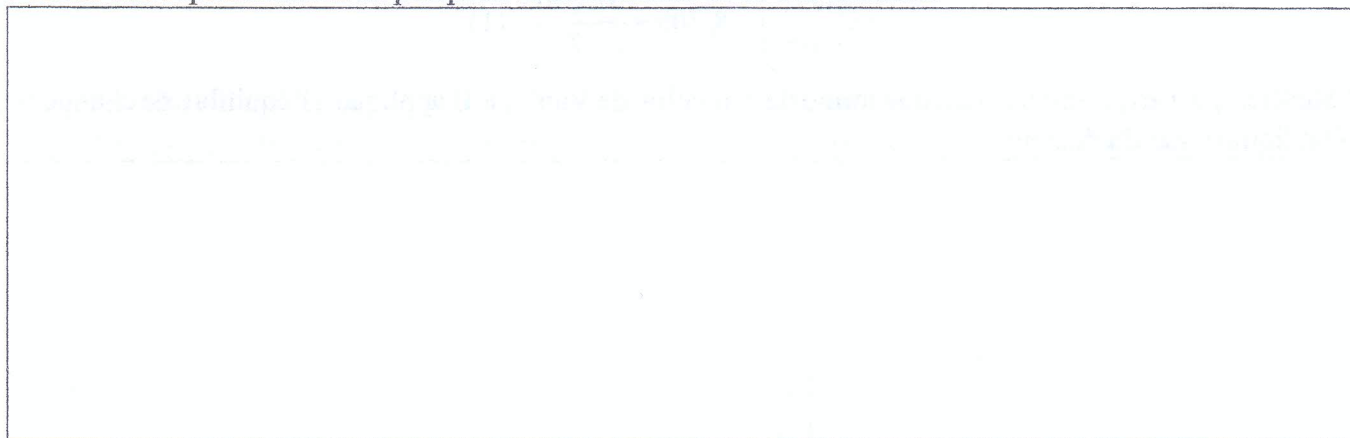
7) Établir l'expression puis calculer l'habitabilité (la taille maximale) des sites les plus volumineux en fonction du rayon de l'atome de fer  $\gamma$ .

**Alliage Fe-N**

Le fer forme avec l'azote un alliage (E) de formule  $\text{Fe}_0\text{N}_v$  qui cristallise dans une structure de symétrie cubique. Les traces des atomes dans les premiers plans après ceux passant par l'origine des différentes familles de plans réticulaires sont données ci-dessous :



8) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



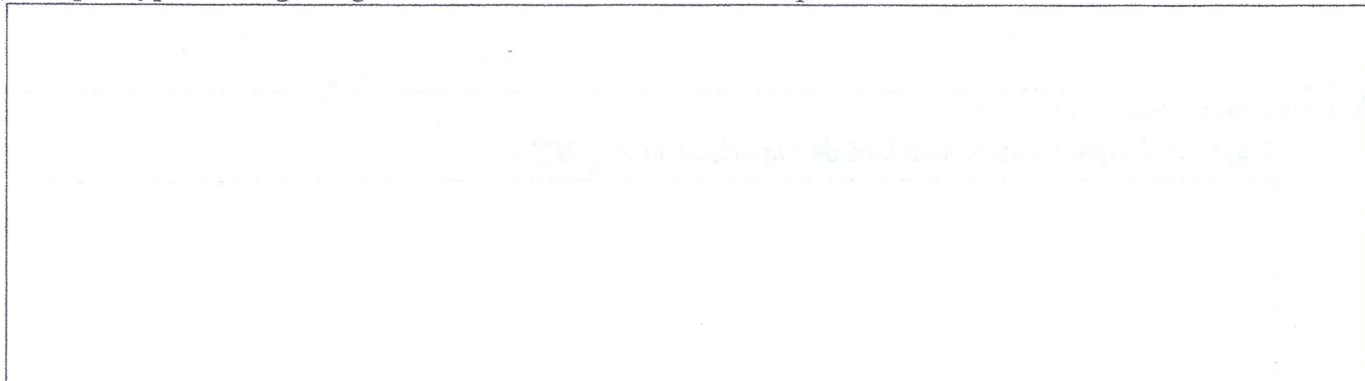
9) Donner la coordinence de N par rapport à Fe et représenter sur la figure de la question précédente le polyèdre de coordination.



10) Déterminer la formule du composé (E).



11) De quel type d'alliage s'agit-il ? Justifier et commenter la réponse.



12) Donner l'expression puis calculer la masse volumique du composé (E), sachant que le nouveau paramètre de la maille est égal à 378,9 pm.

## Etude thermodynamique du diazote pur

I- On considère l'équilibre de changement d'état liquide-gaz du diazote  $\text{N}_2(\text{liq}) = \text{N}_2(\text{g})$

La pression, exprimée en bar est reliée à la température absolue T en K par la relation :

$$\ln \left( \frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus} \right) = 8,709 - \frac{673,563}{T} \quad (1)$$

1) Montrer que l'expression (1) est une forme de la relation de Van't Hoff appliqué à l'équilibre de changement d'état liquide-gaz du diazote.

2) Déterminer pour le diazote :

2-a) L'enthalpie molaire standard de vaporisation  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ .

2-b) La température d'ébullition  $T_{eb}^{\ominus}$ .

|  |
|--|
|  |
|--|

II- On considère l'équilibre de changement d'état solide-gaz du diazote  $N_2(sd) = N_2(g)$

La pression, exprimée en bar est reliée à la température absolue  $T$  en K par la relation :

$$\ln\left(\frac{p_{sd}^{\ominus}}{p^{\ominus}}\right) = E - \frac{F}{T} \quad (2)$$

3) Déterminer les valeurs des constantes  $E$  et  $F$ , sachant que l'enthalpie molaire standard de fusion de  $N_2(sd)$  :  $\Delta_{fus} H_m^{\ominus} = 0,71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et la température de sublimation standard :  $T_{sub}^{\ominus} = 75,43 \text{ K}$ .

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

4) Déterminer les coordonnées du point triple du diazote.

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|



III- On considère l'équilibre de changement d'état solide-liquide du diazote  $N_2(sd) = N_2(liq)$ .

5-a) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques de  $N_2$  pur en son point de fusion ?

5-b) Établir en ce point, l'expression donnant l'entropie molaire de fusion en fonction de la température.

5-c) Calculer sa valeur sachant que la température de fusion standard du diazote  $T_{fus}^\ominus = 63,3\text{ K}$ .

6) Donner l'expression puis calculer :

6-a) Le volume molaire de diazote liquide.

6-b) Le volume molaire de diazote solide.

7) Quel est le signe de la pente de la courbe d'équilibre  $N_2(sd) = N_2(liq)$  ? Justifier la réponse.



## Electrochimie

### I- Constantes d'équilibres associées aux réactions acido-basique

On donne à 298 K, les potentiels standard redox à pH = 0 :

| Couple                                       | $HNO_{3(aq)} / HNO_{2(aq)}$ | $NO_{3(aq)}^- / HNO_{2(aq)}$ |
|----------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| $E^\ominus (Ox / red) \text{ en } (V / ESH)$ | 0,98                        | 0,94                         |

1) Écrire l'équation-bilan de la réaction associée à chacun de ces deux couples redox.

2) Dédire de la question précédente, l'expression de la constante d'équilibre de la réaction associée au couple  $HNO_{3(aq)} / NO_{3(aq)}^-$  puis calculer sa valeur.

### II- Détermination des potentiels standard d'oxydoréduction :

On donne à 298 K, les potentiels chimiques standard des entités :

| Entités « i »                 | $N_{2(g)}$ | $NO_{3(aq)}^-$ | $H_{(aq)}^+$ | $H_{2(g)}$ | $H_2O_{(liq)}$ |
|-------------------------------|------------|----------------|--------------|------------|----------------|
| $\mu_i^\ominus (kJ.mol^{-1})$ | 0          | -110,9         | 0            | 0          | -237,2         |

3) Montrer que l'expression du potentiel standard redox du couple  $NO_{3(aq)}^- / N_{2(g)}$  s'écrit en fonction des potentiels chimiques standard des différentes entités qui apparaissent dans l'équation-bilan de la réaction associée à ce couple.

### III- Étude des diagrammes de Pourbaix

On se propose d'étudier dans un domaine de pH compris entre -2 et 16, le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote à 298 K, pour une concentration totale en atomes d'azote dissous  $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et des pressions partielles égales à 1 bar pour les espèces gazeuses. Tous les gaz seront supposés avoir le comportement des gaz parfaits.

4) Déterminer le nombre (degré) d'oxydation de l'atome d'azote dans chacune des entités suivantes :



|  |
|--|
|  |
|--|

5) Classer ces entités par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH et déterminer les valeurs de pH limitant les frontières verticales.

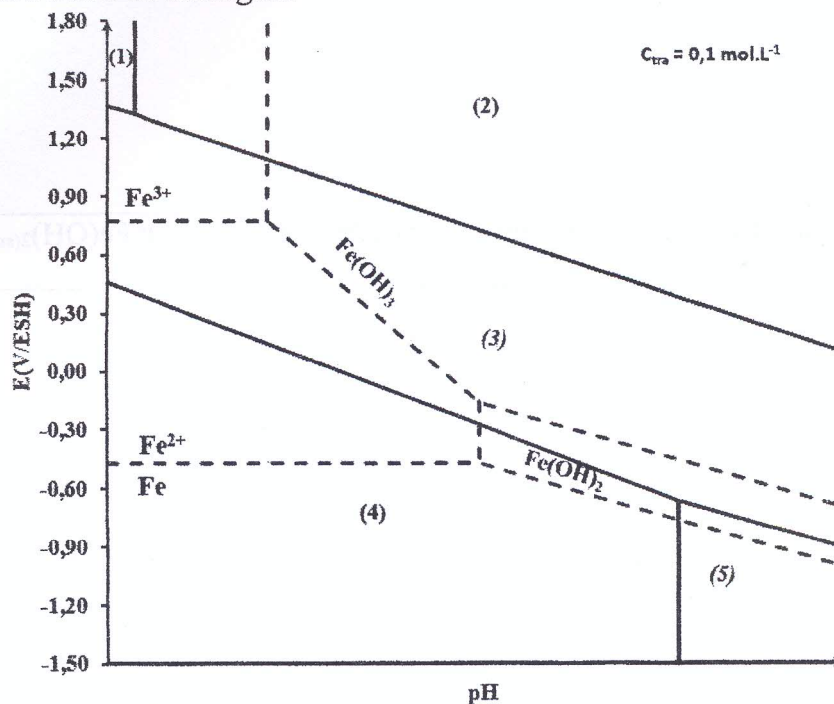
|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

|  |
|--|
|  |
|--|

6) Identifier les différents couples redox mis en jeu.

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

Sur le diagramme ci-dessous, on a superposé le diagramme de Pourbaix du fer ( $C_{\text{tra}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en traits discontinus sur celui de l'azote en traits gras.



7) Indexer le diagramme de l'azote en affectant les entités dans les domaines correspondants.

Domaine (1) :

Domaine (4) :

Domaine (2) :

Domaine (5) :

Domaine (3) :

8) Déterminer l'expression numérique de la frontière séparant les domaines (3) et (4) en fonction du pH.



9) Établir l'expression du pH de la frontière verticale entre les entités  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$  puis calculer sa valeur.

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

10) Déduire la valeur du produit de solubilité de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$ .

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

#### IV- Utilisation des diagrammes de Pourbaix

11) Que se passe-t-il, si on plonge une lame de fer dans une solution d'acide nitrique de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ?

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

12) Déterminer la ou les entité(s) susceptible(s) d'être réduite(s) par l'hydroxyde ferreux. Écrire la ou les équation(s)-bilan(s) de(s) réaction(s) correspondante(s).

|  |
|--|
|  |
|--|

**FIN DE L'ÉPREUVE**