Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2008, filière PSI

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- 1ère partie : L'élément simple
- 2ème partie : La phosphine
- 3ème partie : Les chlorures de phosphore
- 4ème partie : L'acide phosphorique
- 5ème partie : Les phosphates de calcium

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années : prepahelp.com/annales/cnc/psi/2008/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur,
de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique

Présidence du Concours National Commun
École Nationale de l'Industrie Minérale
ENIM

Concours National Commun d'admission aux Grandes Écoles d'Ingénieurs ou assimilées Session 2008

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **PSI**

Durée 3 heures

Cette épreuve comporte 6 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

L'énoncé de cette épreuve comporte 6 pages.
L'usage de la calculatrice est autorisé.

On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références *des questions abordées.*

À propos de quelques composés du phosphore

Le phosphore joue un rôle très important dans différents secteurs. Le présent problème propose de découvrir quelques aspects de la chimie de cet élément et de certains de ses composés. Aucune connaissance préalable de la chimie de ces composés n'est requise pour traiter le problème.

Le problème est constitué de 5 parties indépendantes et qui peuvent être traitées dans un ordre quelconque. Chacune des différentes parties du problème comporte plusieurs questions indépendantes.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Dans les applications numériques, qui ne doivent pas être négligées, une attention particulière sera prêtée au nombre de chiffres à utiliser pour afficher les résultats. Ce nombre, qui dépend en général du niveau de précision recherché, ne doit en aucun cas dépasser le nombre de chiffres significatifs permis par les données. La valeur numérique de toute grandeur physique doit être accompagnée de son unité.

Données utiles

- Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Numéros atomiques Z et masses molaires atomiques $M(\text{g.mol}^{-1})$ de quelques éléments :

	H	N	O	P	Cl
Z	1	7	8	15	17
M	$1,008$	$14,01$	$16,00$	$30,97$	$35,45$

- Enthalpies standard de formation $\Delta_r H_f^\circ$ et entropies standard absolues S° à 298 K :

	$\text{H}_{(\text{g})}$	$\text{P}_{(\text{g})}$	$\text{P}_{(\text{s, blanc})}$	$\text{P}_{(\text{s, rouge})}$	$\text{P}_{4\,(\text{g})}$
$\Delta_r H_f^\circ(\text{kJ.mol}^{-1})$	$218,0$	$315,9$	0	$-17,56$	$58,9$
$S^\circ(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$114,6$	$163,1$	$41,1$	$22,8$	$279,9$
	$\text{H}_{2\,(\text{g})}$	$\text{PH}_{3\,(\text{g})}$	$\text{Cl}_{2\,(\text{g})}$	$\text{PCl}_{3\,(\text{g})}$	$\text{PCl}_{5\,(\text{g})}$
$\Delta_r H_f^\circ(\text{kJ.mol}^{-1})$	–	$5,44$	–	$-287,0$	$-374,9$
$S^\circ(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$130,7$	$210,1$	$223,0$	$311,7$	$364,5$

  Ces données seront supposées indépendantes de la température.

- Énergie de liaison dans l'ammoniac gaz : $E_l(\text{N}-\text{H}) = 391 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Constantes d'acidité en solution aqueuse à 298 K
  - acide phosphorique H_3PO_4 : $pK_{a,1} = 2$, $pK_{a,2} = 7$, $pK_{a,3} = 12$
  - acide carbonique H_2CO_3 : $pK'_{a,1} = 6,4$, $pK'_{a,2} = 10,3$

- Constante de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$
- Produits de solubilité en solution aqueuse à 298 K :
  - $pK_s = 26$ pour $Ca_3(PO_4)_2$
  - $pK'_s = 7,0$ pour $CaHPO_4$
- Composition approximative de l'air : $\left\{\frac{1}{5}O_2, \frac{4}{5}N_2\right\}$
- Tous les gaz rencontrés dans le problème seront considérés comme parfaits.

1ère partie
L'élément simple

1.1. Le phosphore possède un numéro atomique $Z = 15$.

1.1.1. Donner la structure électronique du phosphore dans son état fondamental.

1.1.2. Quelle est la position (ligne et colonne) du phosphore dans la classification périodique des éléments ? À quel bloc d'éléments appartient-il ?

1.2. Le phosphore solide peut exister sous deux formes ou variétés allotropiques : le phosphore rouge et le phosphore blanc.

1.2.1. D'après les données thermodynamiques, quelle est la variété allotropique stable à $25°C$? À partir de quelle température T_i l'autre variété allotropique devient-elle stable ?

Par chauffage, le phosphore rouge se sublime en phosphore gazeux selon :

$$4\,P_{(s,\,rouge)} \longrightarrow P_{4\,(g)} \qquad (1)$$

1.2.2. Proposer une structure géométrique de la molécule P_4 sachant que dans cette molécule, les 4 atomes de phosphore sont équivalents.

1.2.3. Déterminer la variance d'un système siège d'un équilibre entre $P_{(s,\,rouge)}$ et $P_{4\,(g)}$. Interpréter.

1.2.4. Déterminer l'expression en fonction de la température, de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ$ de la réaction (1).

1.2.5. En déduire l'expression de la pression $p_P(T)$ de vapeur du phosphore en équilibre avec le solide en fonction de la température.

1.2.6. À quelle température T_1 cette pression est-elle égale à la pression de référence $p^\circ = 1\,bar$?

2ème partie
La phosphine

La phosphine ou hydrure de phosphore a pour formule brute PH_3.

2.1. Structure de la molécule

2.1.1. Donner le schéma de LEWIS de PH_3.

2.1.2. En utilisant la théorie de la répulsion entre les paires d'électrons de valence ou VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion), déterminer la géométrie tridimensionnelle de PH_3.

2.2. Formation d'un composé ionique

2.2.1. Quelle est, dans la chimie de l'azote, la molécule analogue de la phosphine ?

2.2.2. Calculer l'énergie de liaison $E_l(\mathrm{P-H})$ dans la phosphine gaz et comparer à l'énergie $E_l(\mathrm{N-H})$ de la liaison $\mathrm{N-H}$ dans l'ammoniac. Commenter.

2.2.3. Par action de la phosphine sur l'ammoniac liquide, on obtient un composé ionique de formule $\mathrm{NH_4PH_2}$. Déterminer les géométries selon VSEPR de l'anion et du cation qui constituent ce composé et expliquer sa formation.

2.3. Étude cinétique de la décomposition thermique

Par chauffage, la phosphine $\mathrm{PH_{3\,(g)}}$ se décompose en phosphore gazeux $\mathrm{P_{4\,(g)}}$ et en dihydrogène $\mathrm{H_{2\,(g)}}$.

2.3.1. Écrire l'équation bilan de la réaction de décomposition thermique de la phosphine.

On suppose que la température est maintenue constante tout au long de l'évolution de la réaction qui a lieu dans un récipient de volume constant.

2.3.2. En considérant une cinétique d'ordre 1, montrer que la pression totale $p(t)$ dans le récipient suit une loi du type :

$$p(t) = A - B\exp -C\,t$$

où A, B et C sont trois constantes positives que l'on exprimera en fonction de :

- la constante de vitesse k de la réaction écrite pour une mole de $\mathrm{P_4}$;
- la pression initiale p_0 dans le récipient juste avant le déclenchement de la réaction.

On enferme, à basse température, de la phosphine dans un récipient de volume constant, préalablement vide. Ce dernier est rapidement porté à $600^\circ\mathrm{C}$ et on suit l'évolution de la pression dans le récipient en fonction du temps. Le tableau ci-dessous donne l'évolution de la pression totale $p(t)$ au sein du récipient en fonction du temps.

t(s)	20	30	40	50	60	80	100	∞
p(bar)	0,822	0,882	0,928	0,967	1,000	1,053	1,086	1,151

On note p_∞ la pression finale dans le récipient.

2.3.3. Quelle était la pression initiale p_0, à $600^\circ\mathrm{C}$, dans le récipient à $t = 0$?

2.3.4. À l'aide d'une représentation graphique :

$$\ln\frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p(t)} = f(t)$$

montrer que la décomposition thermique de la phosphine est bien une réaction de premier ordre et en déduire la valeur de sa constante de vitesse k en précisant son unité.

3ème partie

Les chlorures de phosphore

On se propose d'étudier, en phase gazeuse, l'équilibre de dissociation :

$$\mathrm{PCl_5} \rightleftarrows \mathrm{PCl_3} + \mathrm{Cl_2} \qquad (2)$$

3.1. Donner le schéma de LEWIS et déterminer la géométrie, selon VSEPR, des molécules de trichlorure de phosphore PCl_3 et de pentachlorure de phosphore PCl_5.

3.2. À $200°C$, sous une pression $p = 1\ \text{bar}$, la densité du mélange gazeux, obtenu par chauffage du pentachlorure de phosphore pur, est $d = 4,80$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K_2 de l'équilibre (2). On rappelle que la densité d'un gaz est définie par rapport à l'air. Elle est égale au rapport de la masse molaire du gaz considéré à celle de l'air.

3.3. Quelle est la composition du mélange obtenu à l'équilibre, dans les mêmes conditions, sous la pression $p = 5\ \text{bar}$? Justifier le sens de déplacement de l'équilibre.

3.4. Déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_2^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_2^\circ$ de l'équilibre (2).

3.5. En déduire l'expression de $\ln K_2$ en fonction de la température T dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.

3.6. À quelle température T_d faut-il opérer, sous $p = 1\ \text{bar}$, pour que le taux de dissociation du pentachlorure de phosphore à l'équilibre soit de 25% ?

4ème partie
L'acide phosphorique

Dans cette partie, on se propose d'étudier le dosage d'un mélange d'acide phosphorique H_3PO_4 de concentration molaire volumique $c_{a,1}$ et d'acide carbonique H_2CO_3 de concentration molaire volumique $c_{a,2}$. À une prise d'essai de volume v_a sont ajoutés progressivement des volumes v_b croissants d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+, OH^-) de concentration molaire volumique c_b.

4.1. Donner le schéma de LEWIS et déterminer la géométrie, selon VSEPR, de l'ion PO_4^{3-}. En déduire la géométrie de H_3PO_4.

4.2. Tracer les diagrammes de prépondérance des couples de l'acide phosphorique d'une part et de ceux de l'acide carbonique d'autre part.

4.3. En exprimant les lois de conservation de la matière, exprimer les coefficients α_i de distribution des espèces chimiques en fonction de v_a, v_b, $K_{a,1}$, $K_{a,2}$, $K_{a,3}$, $K'_{a,1}$, $K'_{a,2}$ et $h = [H_3O^+]$. On notera :

$$\alpha_1 = \frac{[H_3PO_4]}{c_{a,1}}\ ;\ \ \alpha_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{c_{a,1}}\ ;\ \ \alpha_3 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{c_{a,1}}\ ;\ \ \alpha_4 = \frac{[PO_4^{3-}]}{c_{a,1}}$$

et

$$\alpha'_1 = \frac{[H_2CO_3]}{c_{a,2}}\ ;\ \ \alpha'_2 = \frac{[HCO_3^-]}{c_{a,2}}\ ;\ \ \alpha'_3 = \frac{[CO_3^{2-}]}{c_{a,2}}$$

4.4. Montrer que la loi de conservation de l'électroneutralité de la solution permet en principe de déterminer le pH de la solution au cours du dosage. On ne cherchera pas à résoudre l'équation qui en découle.

4.5. La figure 1 donne le diagramme théorique de distribution des différentes espèces de la solution au cours du dosage du mélange par une solution d'hydroxyde de sodium. En déduire

l'allure de courbe de dosage pH-métrique du mélange en question. On précisera en particulier le nombre d'équivalences observées et les espèces dosées à chaque équivalence éventuelle.

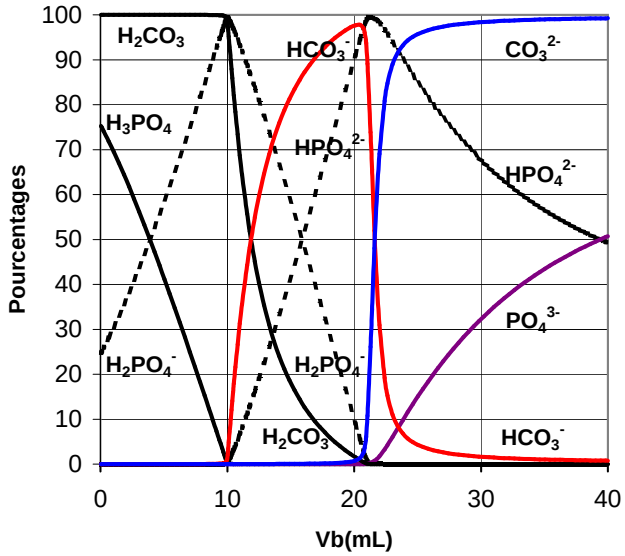


Figure 1: Diagramme de distribution des espèces chimiques au cours du dosage.

4.6. Application

On procède au dosage d'une prise d'essai de volume $v_a = 10$ mL du mélange à l'aide d'une solution décimolaire d'hydroxyde de sodium. Le dosage est suivi par pH-métrie.

4.6.1. Faire un schéma du dispositif expérimental en précisant en particulier la nature des électrodes utilisées.

4.6.2. Exprimer les concentrations $c_{a,1}$ d'acide phosphorique et $c_{a,2}$ d'acide carbonique en fonction de v_a, c_b et des volumes $v_{b,1}$ et $v_{b,2}$ d'hydroxyde de sodium versés respectivement au premier et au second point d'équivalence.

4.6.3. Calculer $c_{a,1}$ et $c_{a,2}$ sachant que $v_{b,1} = 12,3$ mL et $v_{b,2} = 32,8$ mL.

4.6.4. Lors du dosage de l'acide phosphorique contenu dans une boisson gazeuse, il est fréquent de constater que le volume $v_{b,2}$ d'hydroxyde de sodium versé à la seconde équivalence (virage de la phénolphtaléine) est supérieur à deux fois $v_{b,1}$, le volume versé à la première équivalence (virage de l'hélianthine). Proposer une explication.

5ème partie

Les phosphates de calcium

Considérons les trois types suivants de phosphates de calcium :

- le phosphate « tricalcique » $Ca_3(PO_4)_2$ très peu soluble dans l'eau ;
- l'hydrogénophosphate de calcium $CaHPO_4$, également peu soluble dans l'eau ;
- le dihydrogénophosphate de calcium $Ca(H_2PO_4)_2$, soluble dans l'eau.

5.1. Dans un litre d'eau pure, on met $n = 10^{-2}$ mol de phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$. Il s'établit un équilibre avec formation d'hydrogénophosphate solide $CaHPO_4$.

5.1.1. Écrire la réaction prépondérante traduisant la formation de $\mathrm{CaHPO_4}$ et $\mathrm{Ca^{2+}}$ à partir de $\mathrm{Ca_3(PO_4)_2}$ en solution aqueuse. On note $K_{\text{éq}}$ la constante d'équilibre de cette réaction.

5.1.2. La solution ainsi obtenue est-elle acide ou basique ?

5.1.3. Exprimer la constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$ de la réaction prépondérante ci-dessus en fonction de K_s, K'_s, $K_{a,3}$ et K_e. Calculer numériquement $K_{\text{éq}}$.

5.1.4. En déduire la composition de la solution ainsi obtenue et la valeur $\mathrm{pH_0}$ de son pH.

5.1.5. Pouvait-on négliger les ions $\mathrm{OH^-}$ provenant de l'autoprotolyse de l'eau ?

5.2. La solution précédente est acidifiée progressivement par addition d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique sans variation appréciable de volume.

5.2.1. Quel est l'effet de l'acidification de la solution sur l'équilibre précédent ?

5.2.2. Déterminer alors la concentration des ions $\mathrm{Ca^{2+}}$ au moment de la disparition totale du précipité de phosphate tricalcique.

5.2.3. En déduire la valeur $\mathrm{pH_1}$ du pH correspondant à la disparition du précipité de phosphate tricalcique.

5.3. On poursuit l'acidification de la solution obtenue par dissolution totale du phosphate tricalcique.

5.3.1. Tracer le diagramme de prédominance des couples acido-basiques de l'acide phosphorique.

5.3.2. Compte tenu de la valeur $\mathrm{pH_1}$ précédente, quelle est la forme prépondérante probable ?

5.3.3. En déduire la réaction prépondérante décrivant la dissolution progressive de l'hydrogénophosphate de calcium.

5.3.4. Déterminer la constante d'équilibre $K'_{\text{éq}}$ de la nouvelle réaction prépondérante en fonction de K'_s, $K_{a,2}$ et K_e. Calculer numériquement $K'_{\text{éq}}$.

5.3.5. En faisant les hypothèses simplificatrices nécessaires, déterminer les concentrations des ions $\mathrm{Ca^{2+}}$ et $\mathrm{H_2PO_4^-}$ au moment de la dissolution totale de l'hydrogénophosphate de calcium.

5.3.6. En déduire la valeur $\mathrm{pH_2}$ du pH correspondant à redissolution totale.

5.3.7. Les hypothèses simplificatrices sont-elles vérifiées ?

FIN DE L'ÉPREUVE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/cnc/psi