



Concours Mathématiques et physique

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 5 juin 2007	Heure : 8 ^h	Durée : 2h	Nbre de pages : 6	
	Problème I	Problème II	Problème III	Problème IV
Barème/20	6,0 pts	4,0 pts	5,5 pts	4,5 pts

Cet énoncé comporte 4 pages de texte et 2 pages 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

Données:

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Masses atomiques (g.mol^{-1}) :

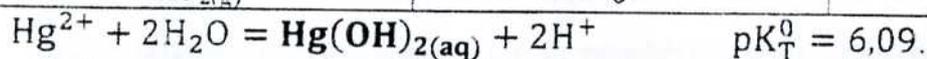
$M_N : 14,0$; $M_H : 1,0$; $M_{Cl} : 35,5$; $M_{Hg} : 200,6$; $M_F : 19,0$.

Température d'ébullition standard du mercure : 630 K.

Rayon ionique du fluor : $r_{F^-} = 1,33 \text{ \AA}$.

Données thermodynamiques à 298 K :

	$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	S° en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$\text{Hg}_{(\text{liq})}$	0	76,0
$\text{HgO}_{(\text{sd})}$	-90,8	70,3
$\text{O}_{2(\text{g})}$	0	205,0



$$pK_A(\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}/\text{HHgO}_{2(\text{aq})}^-) = 14,88.$$

Le produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Les potentiels normaux (standard) :

$$E_{(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+})}^0 = 0,920 \text{ V.}$$

$$E_{(\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+})}^0 = 1,279 \text{ V.}$$

$$E_{(\text{HHgO}_{2(\text{aq})}^-/\text{Hg}_2^{2+})}^0 = 2,159 \text{ V.}$$

Conversion :

$$\frac{RT}{F} \times \ln(X) = 0,059 \times \log_{10}(X)$$

L'indice (aq) signifie en solution aqueuse.



Problème I : cristallographie

Un fluorure de mercure Hg_xF_y , cristallise dans une maille de type cubique avec un paramètre $a = 5,54 \text{ \AA}$. La maille élémentaire contient :

- des cations Hg^{q+} situés aux sommets du cube et aux centres des faces ;
- des anions F^- situés dans tous les sites interstitiels tétraédriques du réseau des cations Hg^{q+} .

I-1) Dessiner la projection de la maille et son contenu sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) en précisant les côtes des ions.

I-2) En justifiant votre réponse, déterminer les coordinences de Hg^{q+} et F^- .

I-3) Calculer le nombre de groupements formulaires par maille.

I-4) En déduire la valeur de x , y et q (charge du cation).

I-5) Quel est le représentant de la famille de composés à laquelle appartient Hg_xF_y ?

I-6) Donner l'expression puis calculer :

I-6a) le rayon ionique $r_{\text{Hg}^{q+}}$.

I-6b) La masse volumique de Hg_xF_y .

I-6c) La compacité de Hg_xF_y .

Problème II : Diagramme d'Ellingham

II-1) Ecrire pour une mole de dioxygène, l'équation-bilan d'oxydation du mercure liquide en oxyde de mercure HgO solide.

II-2) En appliquant la loi d'action de masse et en supposant que les réactifs et les produits se comportent de manière idéale, donner l'expression de la constante d'équilibre K_T^0 relative à ce système.

II-3) Donner l'expression de l'enthalpie libre de la réaction.

II-4) Etablir l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de cette réaction en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham.

II-5) Quel est l'effet d'une augmentation de température à pression constante, sur cette réaction ? Justifier.

II-6) Quelle est la pression partielle p_{O_2} du dioxygène O_2 dans l'air ?

- II-7) Etablir l'expression puis calculer la température d'équilibre d'oxydation de $\text{Hg}_{(\text{liq})}$ dans l'air.
- II-8) Peut-on obtenir du mercure liquide par simple chauffage de $\text{HgO}_{(\text{sd})}$ dans l'air ? Justifier votre réponse.

Problème III : Diagramme binaire $\text{HgCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$

Le diagramme isobare des équilibres binaires liquide-vapeur et liquide-solide entre HgCl_2 et NH_4Cl est donné en **annexe I**.

- III-1) Que représentent les segments verticaux situés à C_1, C_2, C_3, C_4 et C_5 ?
- III-2) Déterminer la formule chimique du composé correspondant à C_3 .
- III-3) Quelle est la nature de sa fusion ?
- III-4) Quelles sont les phases en présence dans les domaines numérotés de (1) à (3) ?
- III-5) Définir les points représentatifs (F), (K) et (I).
- III-6) Expliciter l'équilibre (nom et équation) ayant lieu sur le palier de température $243,5^\circ\text{C}$.
- III-7) On refroidit un mélange formé de 0,7 mol de NH_4Cl et 0,3 mol de HgCl_2 de 360°C jusqu'à 320°C .
- III-7a) Représenter sur le diagramme par deux couleurs différentes les chemins suivis par les points représentatifs des phases liquide et vapeur au cours de ce refroidissement.
- III-7b) A quelle température, le nombre de moles de la phase gazeuse est égal à celui de la phase liquide ?
- III-8) Tracer sans commenter l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue au cours du refroidissement du mélange représenté par le point figuratif P (voir diagramme).
- III-9) On procède à une distillation fractionnée d'un mélange $\text{HgCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ à 30% molaire en NH_4Cl .
- Qu'obtient-on comme résidu et comme distillat ? Justifier.

Problème IV : Diagramme E-pH

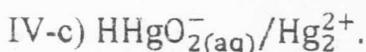
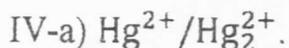
On se propose de tracer une portion du diagramme E-pH simplifié du mercure. Pour cela, on va considérer seulement les espèces dissoutes suivantes :



Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme sont :

- La concentration totale **en élément** Hg dissous est égale à la concentration du tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- A la frontière séparant les deux domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques **en élément** Hg sont égales.

IV-1) Donner les expressions puis calculer les valeurs des potentiels d'électrode pour les couples redox suivants :



IV-2) Etablir l'expression puis calculer la valeur de pH :

IV-2a) pour laquelle l'entité $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ est prépondérante par rapport à Hg^{2+} ;

IV-2b) pour laquelle l'entité $\text{HHgO}_{2(\text{aq})}^{-}$ est prépondérante par rapport à $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$.

IV-3) En déduire les différentes formes prédominantes de Hg (+II) en fonction du pH.

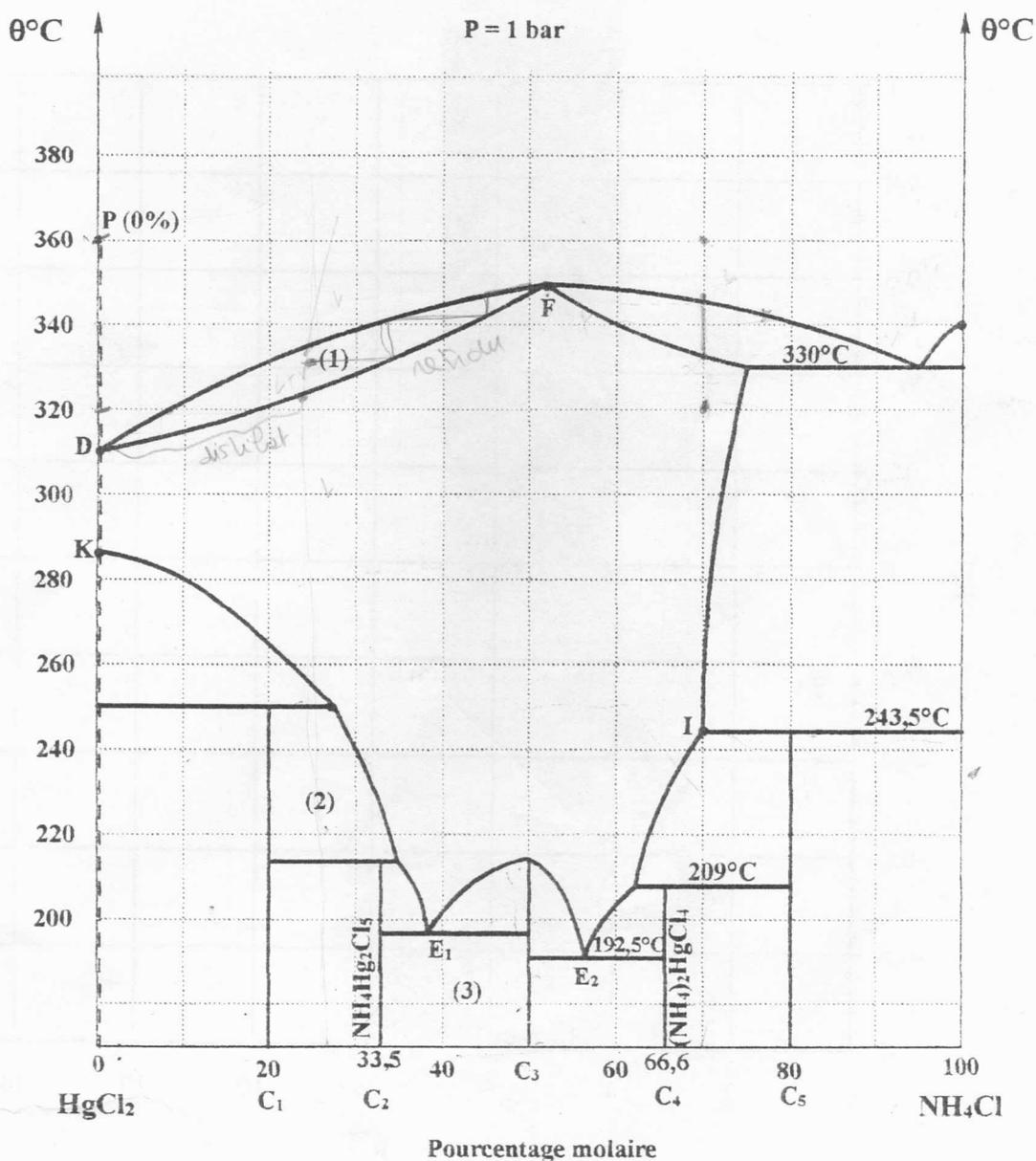
IV-4) Tracer et indexer le diagramme $E = f(\text{pH})$ simplifié du mercure (document **Annexe II** à rendre avec la copie).

FIN DE L'ENONCE

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

Identifiant : Série :

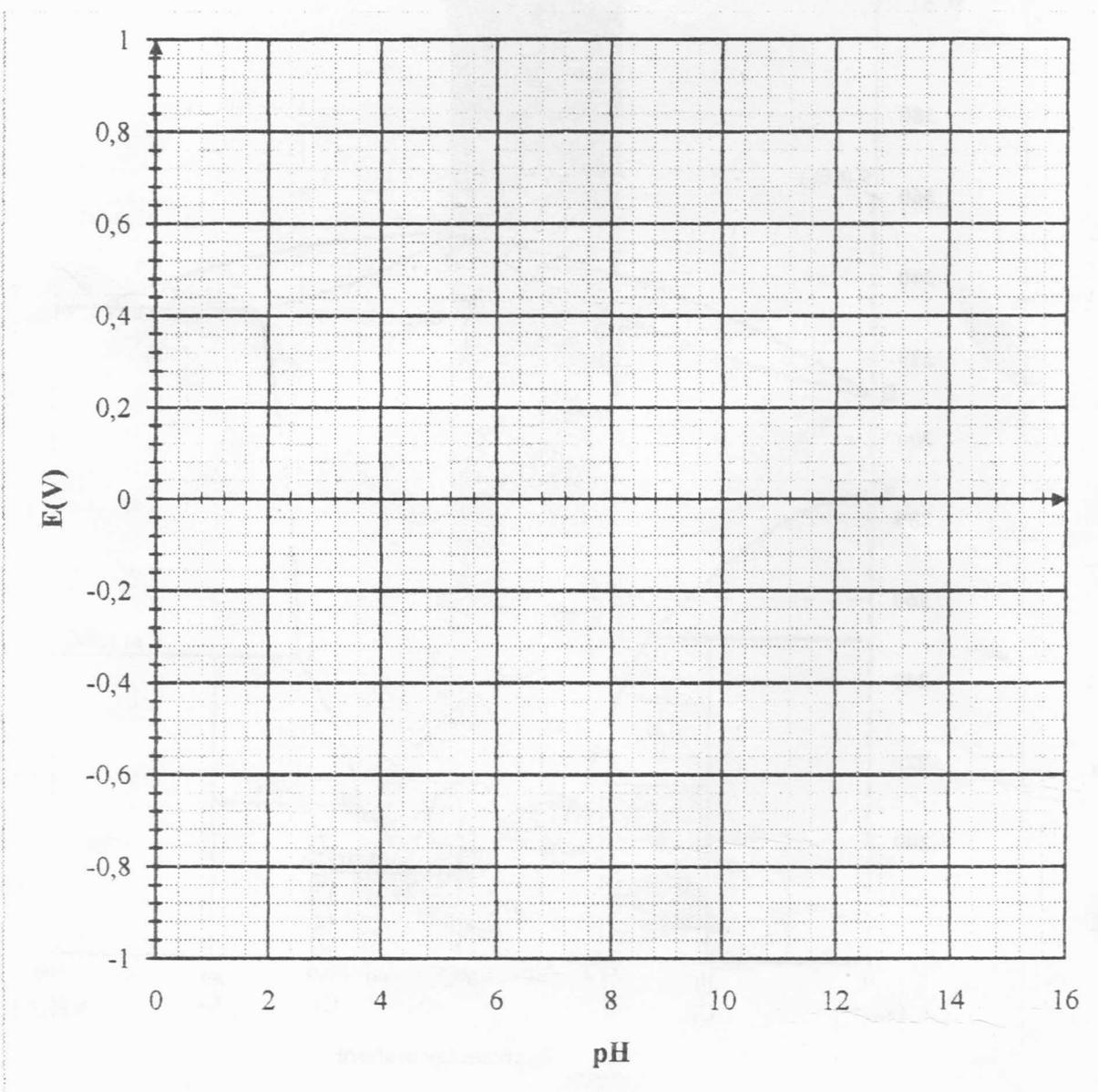
Ne rien
écrire ici



Annexe I: Diagramme binaire $\text{HgCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$

A RENDRE AVEC LA COPIE)

NE RIEN ECRIRE ICI



Annexe II : Diagramme E-pH du mercure.