



BAREME DU SUJET PC (CHIMIE INORGANIQUE)

		Note	Total
Problème I : Atomistique	1-a)	0.25	2.25
	1-b)	0.25	
	1-c)	0.25	
	2-a)	0.5	
	2-b)	0.25	
	2-c)	0.25	
	3)	0.25	
	4)	0.25	
Problème II : Cristallographie	1)	0.5	2.75
	2)	0.25	
	3-a)	0.5	
	3-b)	0.5	
	4)	0.25	
	5)	0.25	
	6)	0.5	
Problème III : Binaire	1)	0.25	3.75
	2)	0.25	
	3)	0.5	
	4-a)	0.5	
	4-b)	0.5	
	5-a)	0.5	
	5-b)	0.75	
	5-c)	0.5	
Problème IV : pH	1)	0.25	3.25
	2)	0.5	
	3)	0.25	
	3-a)	0.25	
	3-b)	0.25	
	3-c)	0.5	
	4)	0.75	
	5)	0.5	

PROBLÈME I :

1)

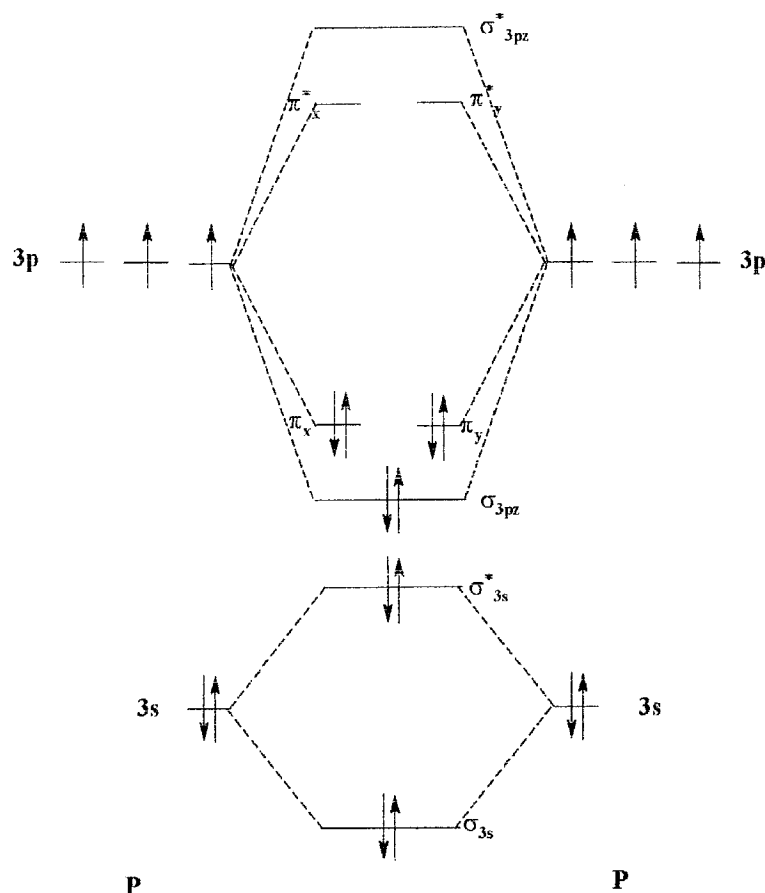
1-a) ${}_{15}\text{P} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

1-b) 3^{ème} ligne 15^{ème} colonne.

1-c) Le nombre d'électrons de valence = 5



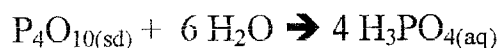
2-a)

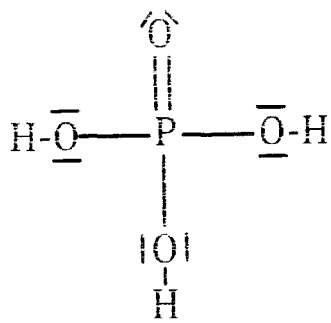


2-b) La configuration électronique de la molécule $\text{P}_2 : \sigma_{3s}^2 \sigma_{3s}^{*2} \sigma_{3pz}^2 \pi_x^2 \pi_y^2$

2-c) P_2 est diamagnétique, car tous les électrons sont appariés (pas d'électrons célibataires).

3)

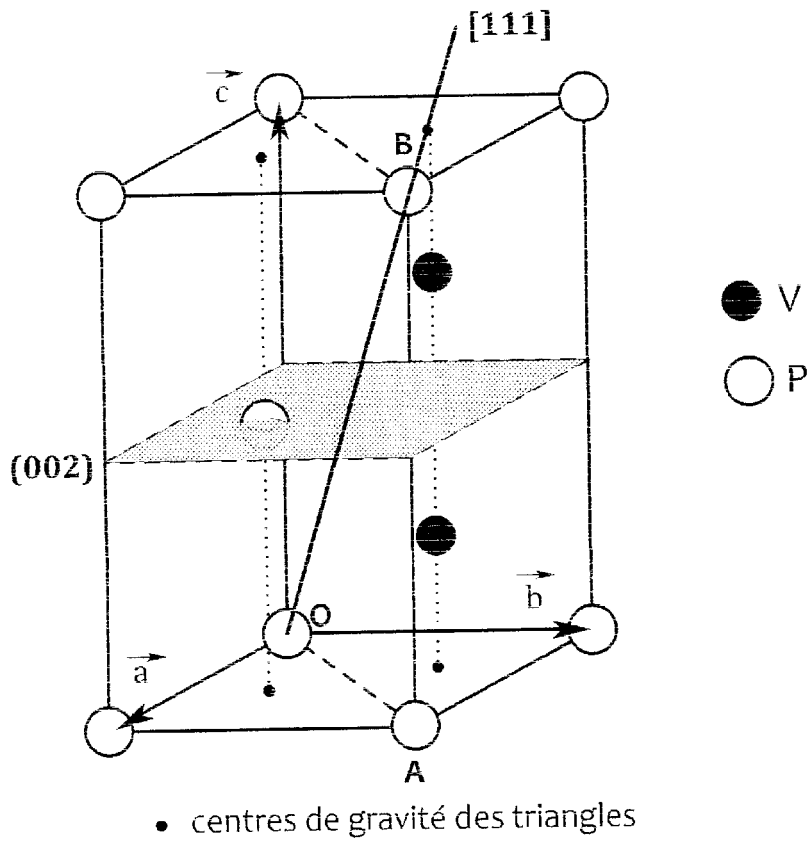




0,25

PROBLEME II : CRISTALLOGRAPHIE

1-4-5)



0,5

2)

$$n_{\text{atom}}(\text{V}) = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

$$n_{\text{atom}}(\text{P}) = 2$$

$$n_{\text{gl}} = 2(\text{VP})$$

0,25

3-a) La densité de VP :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{n_{\text{gf}}(\text{VP}) \times M_{\text{VP}}}{N_A \times a^2 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times \rho_{\text{eau}}} \quad 0,25$$

$$d = \frac{2 \times (50,94 + 30,97)}{6,023 \times 10^{23} \times (3,18 \times 10^{-8})^2 \times 6,22 \times 10^{-8} \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 1} = 4,99 \quad 0,25$$

3-b) Le volume molaire :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \times M}{V} = \frac{M}{V_m} \quad 0,25$$

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

$$V_m = \frac{(50,94 + 30,97)}{4,99} = 16,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0,25$$

4) La trace du plan de la famille (002), voir figure ci-dessus.

0,25

5) La rangée [111] voir figure ci-dessus.

0,25

6) Distance qui sépare deux atomes consécutifs de cette rangée :

Considérons le triangle \widehat{OAB} rectangle en A : $OA^2 + AB^2 = OB^2$ 0,25

$$a^2 + c^2 = OB^2$$

$$OB = \sqrt{a^2 + c^2}$$

$$OB = \sqrt{3,18^2 + 6,22^2} = 6,99 \text{ Å} \quad 0,25$$

PROBLEME III : DIAGRAMME BINAIRE EAU-ACIDE PHOSPHORIQUE

1) La fraction massique de l'acide phosphorique s'écrit :

$$W_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}$$

$$W_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times 98}{n_{\text{H}_2\text{O}} \times 18 + n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times 98} = \frac{98}{n \times 18 + 98} = 0,916$$

$$98 = 0,916 \times (n \times 18 + 98)$$

$$n = \frac{1}{2}$$

D'où la formule $\text{H}_3\text{PO}_4, 1/2 \text{ H}_2\text{O}$.

0,25

2) C'est un composé défini à fusion congruente.

0,25

3)

Domaine (1)	domaine (2)	domaine (3)
liquide	liquide + eau solide	acide phosphorique solide + composé défini solide.

0,5

4)

4-a) A la température = $-84,6^{\circ}\text{C}$ on a trois phases en équilibre pour un domaine de composition compris entre 0 et 91,6% massique en acide phosphorique.

0,5

A la température = $+24,3^{\circ}\text{C}$ on a trois phases en équilibre pour un domaine de composition compris entre 91,6% et 100% massique en acide phosphorique.

4-b) Les deux sont des transformations eutectiques.

nature

0,25

A $\theta = -84,6^{\circ}\text{C}$:

liquide(E_1) = $\text{H}_2\text{O}(\text{sd}) + \text{H}_3\text{PO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}(\text{sd})$

A $\theta = +24,3^{\circ}\text{C}$:

liquide(E_2) = $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{sd}) + \text{H}_3\text{PO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}(\text{sd})$

Equat.

0,25

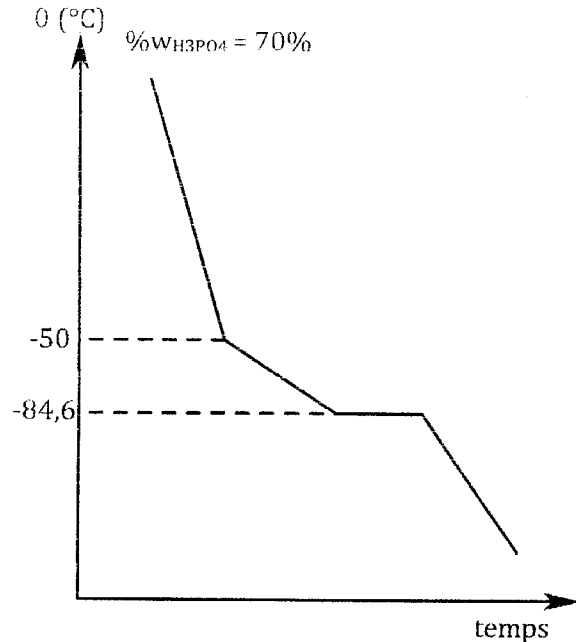
5-a)

$$\%w_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{m_{\text{H}_3\text{PO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100$$

$$\%w_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times M_{\text{H}_3\text{PO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100$$

$$\%w_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{H}_3\text{PO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}} \times 100$$

$$\%w_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0,0129}{0,0129 + 0,03 \times \frac{18}{98}} \times 100 = 70\%$$



allure

0,25

Temp.

0,25

5-b)

Les phases en équilibre sont : liquide et le composé défini C_1 .

$$\%W_{H_3PO_4}^{liq} = 62,5\% \text{ et } \%W_{H_3PO_4}^{sd} = 91,6\%$$

0,25

Par application de la règle des segments inverses :

$$\frac{m^{liq}}{m^{C_1}} = \frac{MS}{LM} = \frac{91,6 - 70}{70 - 62,5} = 2,88$$

$$m_{tot} = m^{liq} + m^{C_1} = 1520 \text{ g}$$

0,5

$$m^{C_1} = 392 \text{ g et } m^{liq} = 1128 \text{ g}$$

5-c) On observe une seule phase solide pour $\%W_{H_3PO_4} = 91,6\%$.

$$91,6 = \frac{m_{H_3PO_4}}{m_{H_3PO_4} + m_{H_2O}} \times 100$$

$$\frac{91,6}{100} = \frac{m_{H_3PO_4}}{m_{H_3PO_4} + n_{H_2O} \times M_{H_2O}}$$

$$0,916 \times (m_{H_3PO_4} + n_{H_2O} \times M_{H_2O}) = m_{H_3PO_4}$$

$$m_{H_3PO_4} \times (1 - 0,916) = 0,916 \times n_{H_2O} \times M_{H_2O}$$

$$m_{H_3PO_4} = \frac{0,916 \times n_{H_2O} \times M_{H_2O}}{(1 - 0,916)}$$

$$m_{H_3PO_4} = \frac{0,916 \times 0,03 \times 18}{(1 - 0,916)} = 5,9 \text{ g}$$

$$m_{H_3PO_4}^{ajouté} = m_{H_3PO_4} - m_{H_3PO_4}^{initial} = 5,9 - 0,0129 \times 98 = 4,64 \text{ g}$$

0,5

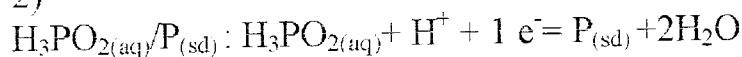
PROBLEME IV: DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU PHOSPHORE

1)

+III	H_3PO_3	H_2PO_3^-	HPO_3^{2-}
+I	H_3PO_2	H_2PO_2^-	
0	P		

0,25

2)

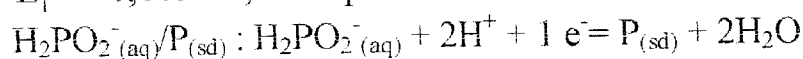


L'équation de Nernst :

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^0 + 0,059 \times \log_{10} \left([\text{H}_3\text{PO}_2] \times [\text{H}^+] \right) \\ &= E_1^0 + 0,059 \times \log_{10} ([\text{H}_3\text{PO}_2]) - 0,059 \times \text{pH} \\ &= E_1^0 + 0,059 \times \log_{10} (C_{\text{tra}}) - 0,059 \times \text{pH} \\ &= -0,508 + 0,059 \times \log_{10} (10^{-5}) - 0,059 \times \text{pH} \end{aligned}$$

0,25

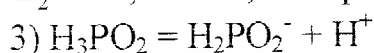
$$E_1 = -0,803 - 0,059 \times \text{pH}$$



$$\begin{aligned} E_2 &= E_2^0 + 0,059 \times \log_{10} \left([\text{H}_2\text{PO}_2^-] \times [\text{H}^+]^2 \right) \\ &= E_2^0 + 0,059 \times \log_{10} ([\text{H}_2\text{PO}_2^-]) - 0,118 \times \text{pH} \\ &= E_2^0 + 0,059 \times \log_{10} (C_{\text{tra}}) - 0,118 \times \text{pH} \\ &= -0,391 + 0,059 \times \log_{10} (10^{-5}) - 0,118 \times \text{pH} \end{aligned}$$

0,25

$$E_2 = -0,686 - 0,118 \times \text{pH}$$



0,25

3-a) non, car dans H_3PO_2 , et H_2PO_2^- le phosphore a le même nombre d'oxydation.

0,25

$$3\text{-b) A l'équilibre statistique on a : } K_a = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_2^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_2]}$$

0,25

$$3\text{-c) } \text{pH} = \text{pK}_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_2^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_2]} \right) = \text{pK}_a$$

A $\text{pH} = \text{pK}_a$ on a : $E_1 = E_2$

$$E_1 = E_2$$

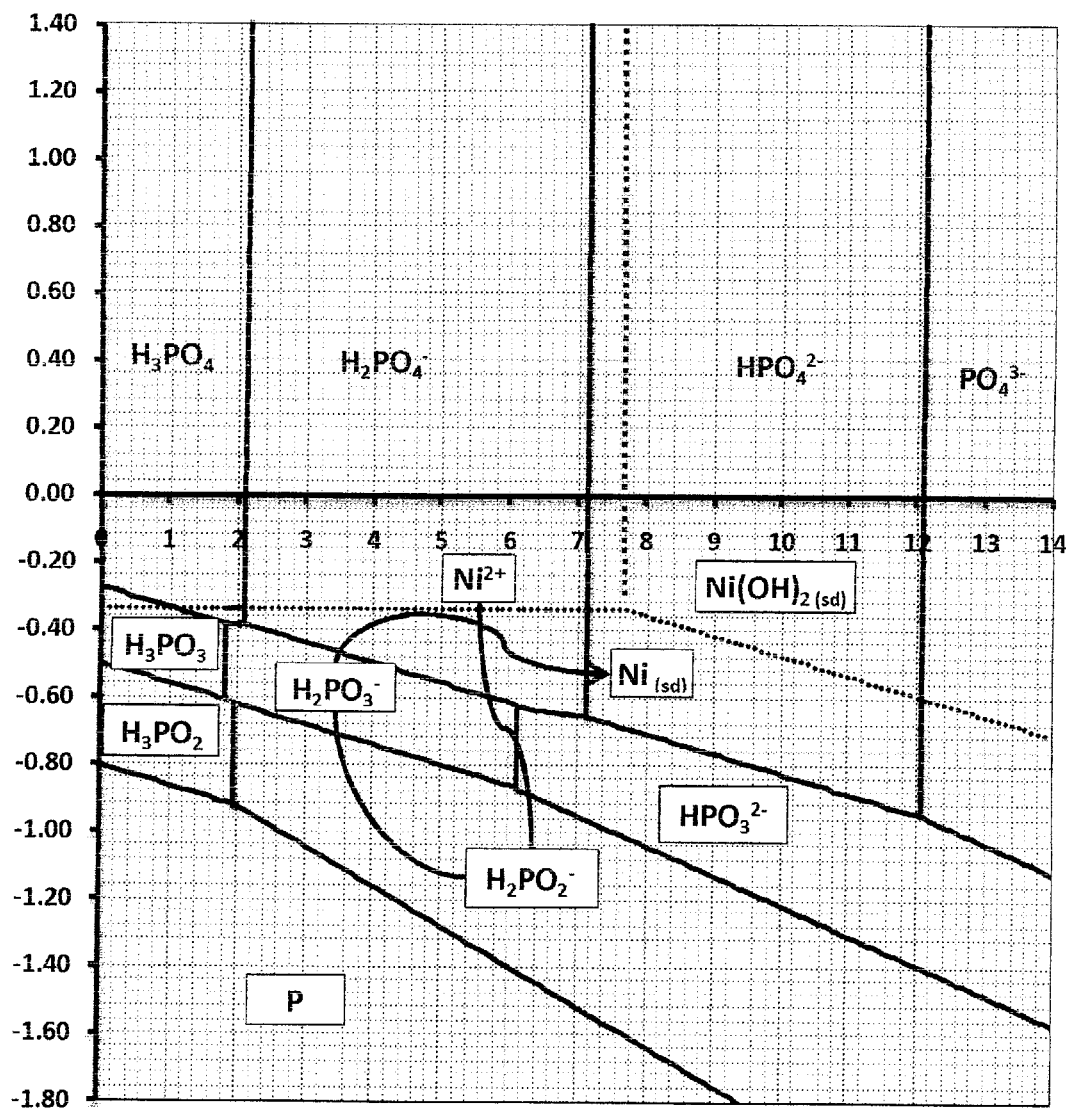
$$-0,803 - 0,059 \times \text{pH} = -0,686 - 0,118 \times \text{pH}$$

$$\text{pH} \times (0,118 - 0,059) = 0,803 - 0,686$$

$$\text{pH} = \frac{(0,803 - 0,686)}{(0,118 - 0,059)} = 1,98 = \text{pK}_a$$

$$K_a = 10^{-1,98}$$

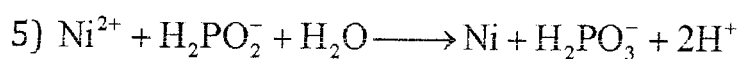
4)



0,5

Front.
0,25

Dom.
0,5



0,5