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 **MP**

Durée 2 heures

Cette épreuve comporte 5 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1626 - Wadifa Info - page 1/7

**L'énoncé de cette épreuve comporte 5 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 4 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 : $R \approx 8,314$ J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$.
- Numéros atomiques $Z$ et masses molaires atomiques $M$(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 $S^\circ$ à 298 K :

| | $H_{(g)}$ | $P_{(g)}$ | $P_{(s,\,blanc)}$ | $P_{(s,\,rouge)}$ | $P_{4\,(g)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_r H_f^\circ$(kJ.mol$^{-1}$) | 218,0 | 315,9 | 0 | −17,56 | 58,9 |
| $S^\circ$(J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$) | 114,6 | 163,1 | 41,1 | 22,8 | 279,9 |
| | $H_{2\,(g)}$ | $PH_{3\,(g)}$ | $Cl_{2\,(g)}$ | $PCl_{3\,(g)}$ | $PCl_{5\,(g)}$ |
| $\Delta_r H_f^\circ$(kJ.mol$^{-1}$) | – | 5,44 | – | −287,0 | −374,9 |
| $S^\circ$(J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$) | 130,7 | 210,1 | 223,0 | 311,7 | 364,5 |

Ces données seront supposées indépendantes de la température.

- 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 $H_2CO_3$ : $pK'_{a,1} = 6,4$, $pK'_{a,2} = 10,3$



wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1626 - Wadifa Info - page 2/7

- Constante de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$
- Composition approximative de l'air : $\{\frac{1}{5}O_2, \frac{4}{5}N_2\}$
- 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 :

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

**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. Étude cinétique de la décomposition thermique

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



wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1626 - Wadifa Info - page 3/7

**2.2.1**. 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.

**2.2.2**. 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 $600°\mathrm{C}$ 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.

| $t(\mathrm{s})$ | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 80 | 100 | $\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p(\mathrm{bar})$ | 0,822 | 0,882 | 0,928 | 0,967 | 1,000 | 1,053 | 1,086 | 1,151 |

On note $p_\infty$ la pression finale dans le récipient.

**2.2.3**. Quelle était la pression initiale $p_0$, à $600°\mathrm{C}$, dans le récipient à $t = 0$ ?

**2.2.4**. 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 $\mathrm{PCl_3}$ et de pentachlorure de phosphore $\mathrm{PCl_5}$.

**3.2**. À $200°\mathrm{C}$, sous une pression $p = 1\ \mathrm{bar}$, 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 $p = 5\ \mathrm{bar}$ ? 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).



wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1626 - Wadifa Info - page 4/7

**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 $p = 1$ 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 $\alpha_i$ 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.

### 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.



wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1626 - Wadifa Info - page 5/7

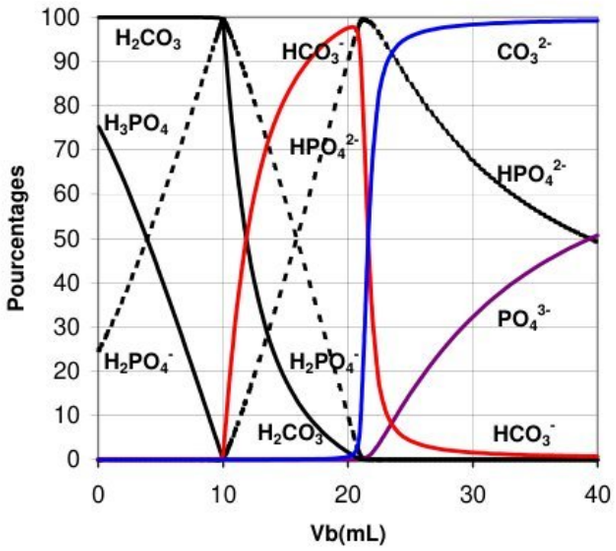


Figure 1: Diagramme de distribution des espèces chimiques au cours du dosage.

**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.

FIN DE L'ÉPREUVE



wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1626 - Wadifa Info - page 6/7

# Wadifa Info

www.wadifa-info.com

**Le sujet suivant à préparer** — **النموذج التالي للتحضير**

## نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

**Chaîne WhatsApp** — **قناة واتساب**

## المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

**Chaîne YouTube** — **قناة يوتيوب**

## امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

**Envoyer à un ami** — **أرسل النموذج لصديق**

## شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me