

المملكة المغربية
وزارة التربية والتعليم العالي والبحث العلمي
المركز الجهوي لمهن التربية والتكوين - الدار البيضاء - مكناس



المملكة المغربية
وزارة التربية والتعليم العالي والبحث العلمي
المركز الجهوي لمهن التربية والتكوين - الدار البيضاء - مكناس

المركز الجهوي لمهن التربية والتكوين - الدار البيضاء - مكناس

Centre Régional des Métiers de l'Éducation et de la Formation Casablanca-Settat

Concours d'Entrée en Première Année du Cycle de Préparation à l'Agrégation de Sciences Physiques

(Option : Physique)

Session : Juillet-2019

- Les trois parties sont largement indépendantes. Il est possible (et conseillé) d'utiliser les résultats des questions non résolues pour avancer dans les problèmes ;
- Chaque réponse nécessite une argumentation précise pour être prise en compte. Argumenter ne signifie pas « recopier l'énoncé » ou le paraphraser.
- Tout résultat numérique non affecté d'une unité est considéré comme faux. L'usage des chiffres significatifs doit être réfléchi .
- Les solutions sont supposées suffisamment diluées pour que l'activité de l'eau, généralement celle du solvant, soit prise égale à 1 et que les activités a_i des espèces solubles soient identifiées au rapport c_i/c° de leur concentration molaire c_i à la concentration standard c° .
- Les gaz sont réputés parfaits en mélange parfait de gaz parfaits. Les solides constituent des corps purs juxtaposés, d'activité prise égale à 1, sauf mention contraire.

Remarque importante :

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Chimie de la colonne 15

données :

Sauf indication contraire, les grandeurs qui dépendent de la température sont données à $T = 298 \text{ K}$.

Dans toute cette épreuve, on prendra $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 298 K , avec $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$.

la charge élémentaire $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Numéro atomique :

Elément	H	C	N	O	P	S	Cl	Ni	As	Sb
Z	1	6	7	8	15	16	17	28	33	51

Masses molaires :

Elément	H	C	N	O	P	S	Cl	Ni	As	Ag
M(g/mol)	1,0	12,0	14,0	16,0	30,9	32,0	35,5	58,7	74,9	107,8

Niveaux d'énergie des orbitales de valence de l'atome d'oxygène :

2s : -32,4 eV ; 2p : -15,9 eV.

Niveaux d'énergie des orbitales de valence de l'atome d'azote :

2s : -25,6 eV ; 2p : -12,9 eV.

Energies d'ionisation et rayons atomiques :

Elément	N	P	As	H	Cu
rayon atomique en pm	88	128	139		
Énergie de première ionisation E_{1I} en eV	14,5	11	9,8	13,6	7,75
Énergie de deuxième ionisation E_{2I} en eV	14,5	11	9,8		20,3
Affinité électronique E_{AE} en eV					1,23

Constantes d'acidité :

H_3PO_4 : $pK_{a1} = 2,1$; $pK_{a2} = 7,2$; $pK_{a3} = 12,4$

Produit ionique de l'eau $pK_e = 14$

Produits de solubilité :

	AgOH	Ag_3PO_4	Hg_2Cl_2
pKs	7,6	15,8	18,2

Potentiel redox :

Couple $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}(\text{l})$: $E^\circ = 0,796 \text{ V}$

Grandeurs énergétiques

Enthalpie standard de sublimation de Cu : 337 kJ mol^{-1}

Enthalpie standard de vaporisation de H_2O : 44 kJ mol^{-1}

Enthalpie standard de dissociation de H_2 : 436 kJ mol^{-1}

Enthalpie standard d'hydratation de H^+ : $\text{H}^+(\text{gaz}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq})$: $\Delta_r H^\circ = -1090 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réaction α : $\text{Cu}^+(\text{gaz}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{gaz}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^+(\text{aq})$: $\Delta_r H^\circ = -580 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réaction β : $\text{Cu}^{2+}(\text{gaz}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{gaz}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq})$: $\Delta_r H^\circ = -2100 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réaction (1), $n = 1$: $\Delta_r S^\circ = -422 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Réaction (1), $n = 2$: $\Delta_r S^\circ = -437 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Réaction	$\Delta_r H^\circ$ en kJ mol^{-1}	$\Delta_r S^\circ$ en $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ$ en kJ mol^{-1}
(2)	-46	-4	-45
(3)	-92	-58	-75
(5)	-55	25	-63
(6)	-107	29	-116
(7)			-109

Fréquences de vibration de la liaison N-O

	Distance N-O en pm	Fréquence de vibration en Hz
Monoxyde d'azote	115	$55,2 \cdot 10^{12}$
Ion nitrosonium	95	$69,0 \cdot 10^{12}$
Ion nitroxyle	126	$38,7 \cdot 10^{12}$

1 L'azote

1.1 La famille de l'azote

Dans la colonne du tableau périodique des éléments comprenant l'azote (N), on trouve également le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb).

1. Combien de liaisons covalentes peuvent être établies par ces éléments en imposant une charge formelle égale à +1 pour N, P ou As ?
2. Pour quelle raison les composés du phosphore et de l'arsenic peuvent-ils conduire à des composés possédant 5 ou 6 liaisons covalentes (AsCl_5 ou PCl_6^- par exemple).
3. Justifier l'évolution observée pour les rayons atomiques de l'azote, du phosphore et de l'arsenic.
4. Rappeler la définition de l'énergie de première ionisation E_{1I} .
5. Justifier l'évolution observée pour l'énergie de première ionisation de l'azote, du phosphore et de l'arsenic.

1.2 Oxydes d'azote

Sachant que la molécule de protoxyde d'azote, N_2O , possède un moment dipolaire $\mu = 5,6 \times 10^{-31} \text{C.m}$, et les longueurs des liaisons dans la molécule sont proches de 120 pm.

6. Montrer qu'aucune des deux formes de Lewis suivantes de la molécule ne peut rendre compte à elle seule de la valeur de son moment dipolaire.



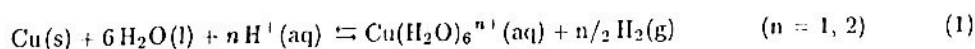
Les diagrammes d'orbitales moléculaires des espèces de type AB, qui mettent en jeu des éléments de la deuxième période, peuvent être construits en utilisant le diagramme corrélé des molécules de type A_2 .

7. Expliquer, à l'aide des données (début de l'épreuve), pourquoi il est possible d'avoir une représentation satisfaisante de la structure électronique de la molécule de dioxygène avec un diagramme d'orbitales moléculaires non corrélé alors qu'un diagramme corrélé est nécessaire pour la molécule de diazote.
8. Dans le cas de la molécule de monoxyde d'azote, effectuer, sur le schéma représenté en annexe 1 et à rendre avec la copie, le remplissage des différents niveaux pour les atomes d'azote, d'oxygène et pour la molécule de NO.
9. Montrer que la molécule obtenue possède un spin total non nul. Quelle propriété physique présente cet état ?
10. A l'état solide, la molécule de monoxyde d'azote est diamagnétique. Expliquer comment cette propriété peut être attribuée à la formation d'un dimère dont on donnera les structures de Lewis possibles.
11. Le monoxyde d'azote peut donner lieu à une oxydation ou à une réduction selon un processus monoélectronique. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction.
12. Donner les structures de Lewis et les indices de liaison des produits de ces deux réactions.
13. A partir du tableau donnant les fréquences de vibration de la liaison NO respectivement pour le monoxyde d'azote, l'ion nitrosonium, l'ion nitroxyle, déterminer la constante de force k de la liaison pour chaque molécule. On considérera que le modèle de l'oscillateur harmonique s'applique à ces molécules.
14. Discuter l'évolution des valeurs des constantes de force obtenues et des longueurs de liaison portées dans le tableau en fonction des structures de Lewis précédemment établies.

1.3 NH_3 en solution aqueuse

15. Comparer les valeurs de l'enthalpie standard des réactions α et β . Justifier.

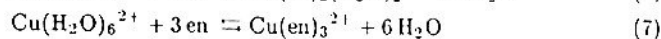
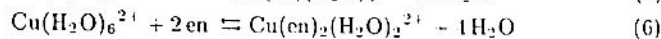
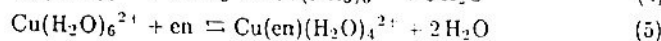
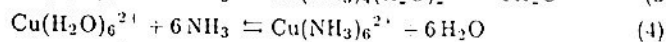
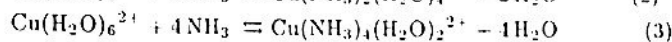
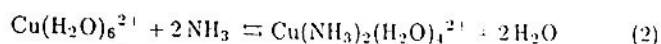
On s'intéresse maintenant à la réaction :



- 16 . Calculer l'enthalpie de réaction (1) pour les deux complexes de cuivre.

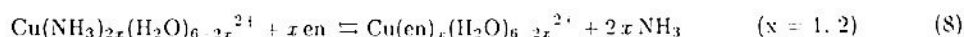
L'ammoniac (NH_3) et le 1,2-diaminoéthane (noté en) sont deux ligands qui peuvent substituer les molécules de H_2O dans le complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ pour donner complexes $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}^{2+}$ et $\text{Cu}(\text{en})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}^{2+}$ ($x = 1, 2, 3$).

On donne les équilibres de complexation :



- 17 . Qu'observe-t-on lors de l'addition d'ammoniaque dans une solution aqueuse de Cu^{2+} ? Donner une explication.
- 18 . Représenter les complexes $\text{Cu}(\text{en})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}^{2+}$ ($x = 1, 2, 3$).
- 19 . Comparer les signes des entropies de réaction liées à la formation des complexes $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}^{2+}$ et $\text{Cu}(\text{en})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}^{2+}$ ($x = 1, 2$) à partir de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Proposer une explication.
- 20 . Déterminer les valeurs des constantes de formation correspondantes ($x = 1, 2$).

On considère l'équilibre :



- 21 . Calculer les constantes d'équilibre thermodynamique de (8) et comparer la stabilité relative des deux complexes mis en jeu.

2 Le phosphore

- 22 . L'acide phosphorique a pour formule H_3PO_4 . Proposer une structure de Lewis pour cette molécule.

On souhaite effectuer expérimentalement le dosage de 10 mL d'une solution d'acide phosphorique de concentration $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, par de la soude $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. On négligera la dilution pendant les différents dosages. Le dosage est suivi par potentiométrie.

- 23 . Quelles sont les électrodes utilisées pour effectuer ce dosage ?

- 24 . Quel est le couple redox qui intervient dans une électrode au calomel saturé ? Calculer son potentiel standard.

- 25 . Pourquoi peut-on considérer que le potentiel de cette électrode est pratiquement constant ?

- 26 . Quels sont les pH des solutions initiales ? Donner la(es) réaction(s) prépondérante(s) et justifier les approximations éventuelles.

- 27 . Écrire la(es) réaction(s) mise(s) en jeu lors de ce titrage.

- 28 . Déterminer le volume de soude V_e versé pour atteindre la première équivalence.

- 29 . Donner l'allure de la courbe de titrage.

L'ion argent forme avec l'ion phosphate un sel peu soluble. On veut savoir s'il est possible en ajoutant un sel d'argent lors du dosage de mettre en évidence la troisième acidité de l'acide phosphorique.

- 30 . Définir la solubilité d'une espèce dans l'eau.

- 31 . Calculer, en négligeant le caractère acido-basique de PO_4^{3-} , la solubilité de Ag_3PO_4 dans l'eau pure.

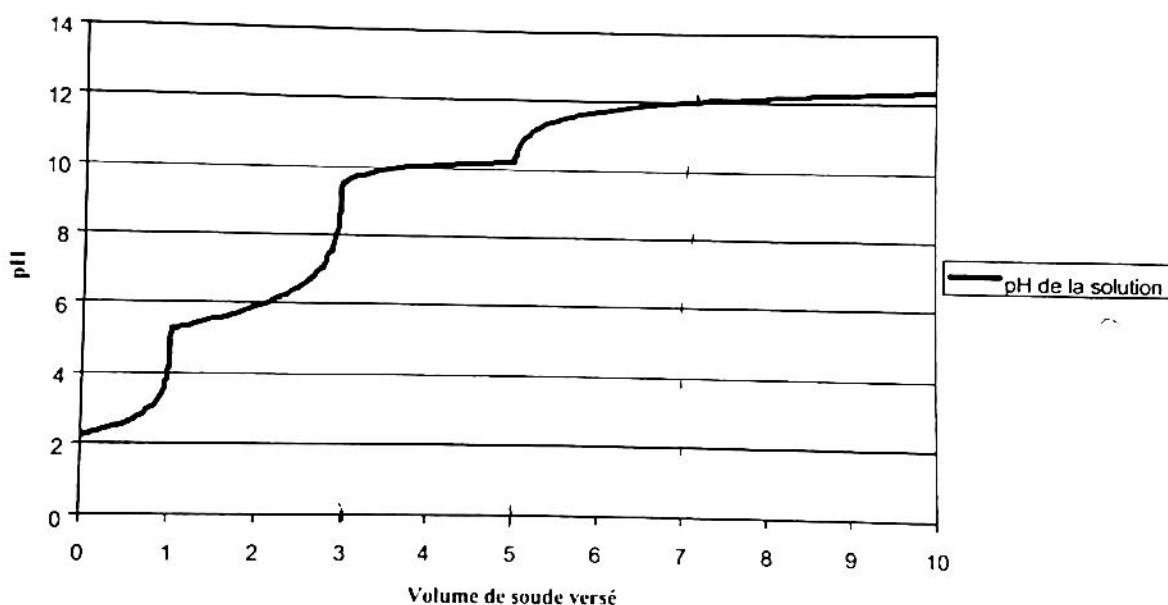
- 32 . En tenant compte du caractère acido-basique de PO_4^{3-} , Exprimer la solubilité S_1 de Ag_3PO_4 en fonction du pH dans une solution de pH fixé.

Les ions argent forme avec les ions hydroxydes un précipité de formule AgOH dont on négligera le caractère amphotère.

- 33 . Exprimer la solubilité S_2 de AgOH en fonction du pH de la solution dans laquelle il est dissous.
- 34 . Tracer les courbes $\log(S_1) = f(\text{pH})$ et $\log(S_2) = f(\text{pH})$ pour ces deux composés pour des pH compris entre 0 et 14 (En faisant les approximations nécessaires).
- 35 . On dissout 0,01 mole de Ag_3PO_4 dans un litre de solution de pH égal à 1. En utilisant les résultats de la question précédente, indiquer quel est le premier produit qui se précipite lorsque le pH est augmenté sans variations de volume.
- 36 . Calculer les concentrations des ions Ag^+ et PO_4^{3-} si on fixe le pH de la solution précédente à 12.

La figure ci-dessous représente l'évolution du pH au cours du dosage d'une solution contenant H_3PO_4 ($C = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$) et AgNO_3 ($C = 0.03 \text{ mol L}^{-1}$) par de la soude ($C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$).

Dosage de l'acide phosphorique par la soude en présence d'ions argent.



- 37 . Quelle(s) propriété(s) de la courbe est (sont) caractéristique(s) de l'apparition ou de la disparition d'un précipité ?
- 38 . Que se passe-t-il pour un volume de soude versé voisin de 5 mL ?
- 39 . Quelle réaction prépondérante a lieu pour des volumes de soude versés inférieurs à 1 mL ?
- 40 . Quelle réaction prépondérante a lieu pour des volumes de soude versés compris entre 1 et 3 mL ?
- 41 . Comment expliquer que le pH reste pratiquement constant pour des volumes de soude compris entre 3 et 5 mL ?
- 42 . Déterminer les concentrations des espèces majoritaires pour un volume versé de 7 mL.

Le dosage est maintenant effectué en deux étapes. On dose d'abord 10 mL d'une solution d'acide phosphorique de concentration $C = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ par une solution de soude $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ jusqu'à ce que le pH soit voisin de 11. On ajoute alors sans variation de volume $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de nitrate d'argent à la solution et on poursuit le dosage.

- 43 . Calculer les concentrations des différentes espèces phosphates pour un pH de 11 avant l'ajout de nitrate d'argent.

- 44 . En déduire le volume de soude versé pour atteindre $\text{pH}=11$.
- 45 . Estimer la valeur du pH après l'ajout de nitrate d'argent (il est possible de répondre à cette question sans calculs).
- 46 . Représenter l'évolution du pH au cours du dosage pour des volumes de soude versés compris entre 0 et 7mL. (Indiquer sur le diagramme le volume qui correspond à l'ajout de nitrate d'argent).

3 L'arsenic

« Arsenikon » est le nom que les grecs avaient donné à un sulfure d'arsenic ayant la couleur de l'or, l'orpiment. Ce nom s'est transmis aux alchimistes du Moyen Âge très intéressés par l'or.

3.1 L'arsine AsH_3

Historiquement, l'arsenic pur était préparé par chauffage d'un minerai, l'arsénopyrite (FeAsS), dans une atmosphère exempte de dioxygène, ce qui donnait lieu à la sublimation de l'arsenic qui se condensait ensuite. Les autres minerais d'arsenic courants sont le réalgar (AsS), orangé, et l'orpiment jaune citron (As_2S_3 , « arsenikon » en grec) dont l'arsenic tire son nom.

L'arsenic récupéré dans les différentes métallurgies peut être transformé en arsine AsH_3 de haute pureté (transformation effectuée notamment par l'entreprise française l'Air Liquide ou les entreprises américaines Air Products et Praxair), utilisé ensuite en microélectronique pour fabriquer l'arséniure de gallium (AsGa), un semi-conducteur, et pour doper le silicium.

- 47 . Donner la structure de Lewis et la géométrie attendue pour la molécule d'arsine AsH_3 selon la théorie VSEPR.
- 48 . L'angle mesuré entre deux liaisons As-H dans la molécule d'arsine est de $92,1^\circ$. Justifier ce résultat expérimental. Si l'on s'intéresse aux températures d'ébullition sous une pression de 1,013 bar des hydrures des éléments de la

famille de l'arsenic, on observe l'évolution suivante :

Hydrures	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
$T_{\text{ébullition}}(^{\circ}\text{C})$	-33	-88	-62.5	-17

- 49 . Justifier les évolutions observées.

- 50 . Les atomes d'arsenic et d'hydrogène ont des électronégativités voisines. Comparer la polarité des molécules NH_3 et AsH_3 . Préciser sur un schéma clair l'orientation du moment dipolaire. Comparer la solubilité de ces deux composés dans l'eau.

3.2 L'anhydride arsénieux

L'anhydride arsénieux, As_2O_3 , a été depuis longtemps reconnu comme substance vénéneuse dans de nombreux empoisonnements criminels (les Borgia, la marquise de Brinvilliers,...). Sous forme de « mort-aux-rats », il est resté en vente libre jusqu'au début du vingtième siècle.

L'anhydride arsénieux gazeux existe sous forme de dimères As_4O_6 . À l'état solide il existe 2 variétés allotropiques :

- une variété cubique, dite arsénolite, formée de groupements As_4O_6 liés entre eux par des liaisons faibles du type Van der Waals ;
- une variété monoclinique, appelée claudétite, structure en couches d'atomes d'arsenic et d'oxygène liés entre eux par des liaisons à résonance covalente-ionique.

Il existe enfin une variété à l'état vitreux ou amorphe, que l'on traitera comme une phase liquide.

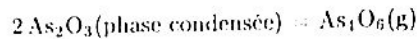
Les deux variétés allotropiques existent à la température et à la pression ordinaires ; il est même possible de les chauffer dans un domaine de température étendu sans qu'aucun changement n'intervienne.

La température de transition est de ce fait très difficile à déterminer : les résultats expérimentaux indiqués dans la littérature divergent de plus de 300°C .

On se propose de déterminer quelques grandeurs thermodynamiques liées aux changements d'état.

Première méthode : les tensions de vapeur (D'après Rushton et Rarrington (J. Amer. Chem. Soc, 1926)).

Soient les équilibres :



La pression de vapeur en équilibre avec As_2O_3 cubique est reliée à la température absolue par l'expression :

$$\ln(P) = -\frac{15500}{T} + 32 \quad (1)$$

La pression de vapeur en équilibre avec As_2O_3 monoclinique est reliée à la température absolue par l'expression :

$$\ln(P) = -\frac{14100}{T} + 28 \quad (2)$$

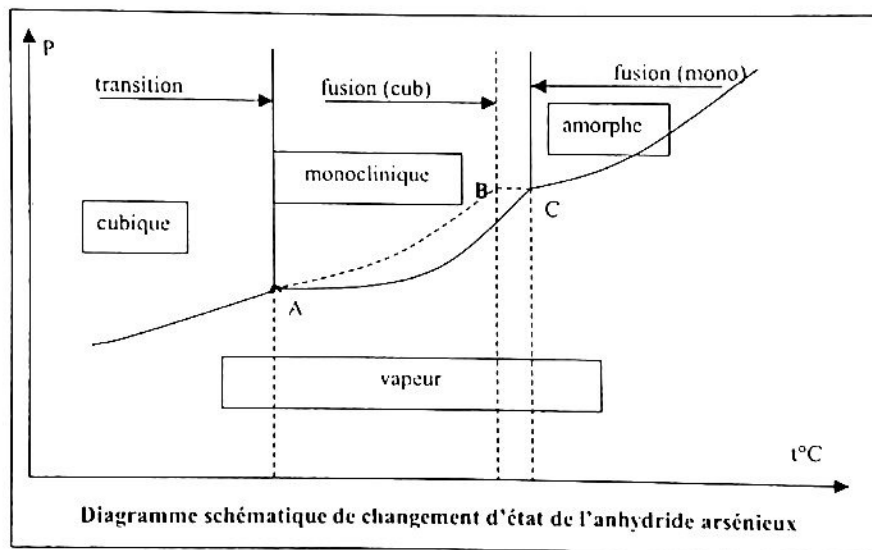
La pression de vapeur en équilibre avec As_2O_3 amorphe est reliée à la température absolue par l'expression :

$$\ln(P) = -\frac{6500}{T} + 15 \quad (3)$$

Où T en K et P en mm de Hg pour les trois équations (1), (2) et (3).

Le volume molaire de l'anhydride arsénieux cubique est $V_m^C = 51,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; celui de l'anhydride arsénieux monoclinique est $V_m^M = 47,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Ces volumes sont indépendants de T et P.

Le diagramme schématique de changement d'état de l'anhydride arsénieux est donné ci-dessous.



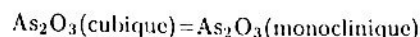
Soit une substance condensée en équilibre avec sa phase vapeur, à la température T.

51 . Démontrer , à l'aide de la relation de Gibbs Helmholtz, l'isobare de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

52 . En supposant que cette vapeur se comporte comme un gaz parfait, de pression P, donner au terme d'une brève démonstration la relation entre $\underline{P}$, $\underline{T}$ et l'enthalpie standard du changement d'état.

53 . Application : Calculer en J mol^{-1} l'enthalpie standard de la transition, $\underline{\Delta_{tr} H^\circ}$ correspondant à la transition cubique-monoclinique



54 . Déterminer au point A la température, $\underline{T(A)}$, de transition entre les formes cubique et monoclinique.

55 . Quelle relation permet de calculer le rapport $\frac{dP}{dT}$ à la transition : $\text{As}_2\text{O}_3(\text{cubique}) = \text{As}_2\text{O}_3(\text{monoclinique})$?

56 . On supposera les volumes molaires des phases condensées indépendantes de T et P. Quelle hypothèse peut-on faire quant à l'influence de la pression sur la température de transition ?

- 57 . En déduire la relation donnant $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ en fonction de ΔG , H° , ΔV , différence des volumes molaires et $T(A)$.
- 58 . L'application numérique donne $\frac{\Delta P}{\Delta T} = -39 \text{ bar.K}^{-1}$. Cela vous semble-t-il en accord avec l'hypothèse de la question précédente ? Qu'en concluez-vous sur cette méthode ?
- 59 . Calculer les températures de fusion des formes cubique, T(B), et monoclinique T(C).

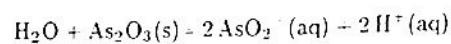
Deuxième méthode : les solubilités (D'après Schulman et Schumb, (J.Amer. Chem. Soc.65, 1943 p878).

On mesure les solubilités C respectives des deux variétés allotropiques dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température.

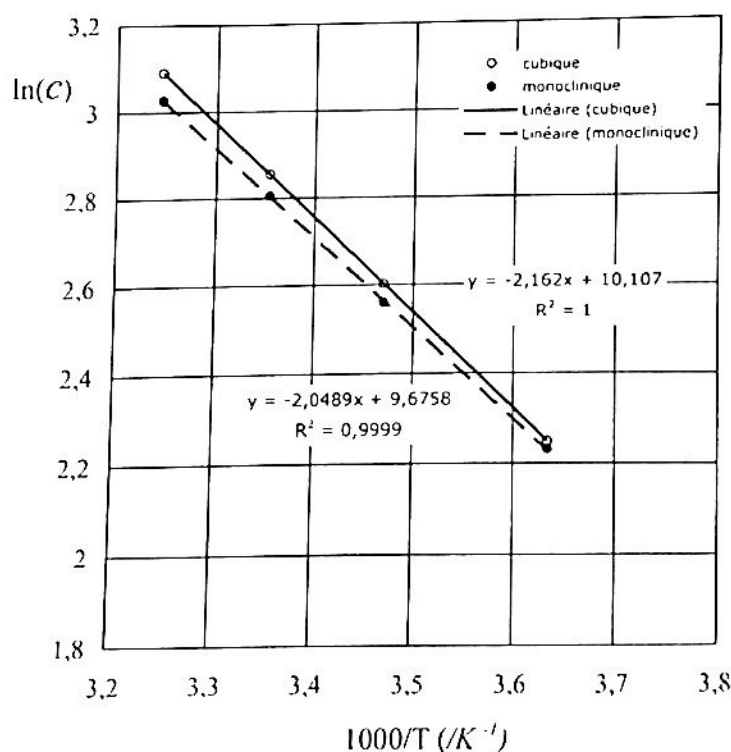
Les résultats sont les suivants, en g.L^{-1} :

Température en ($^\circ\text{C}$)	arsénolite (cubique)	claudétite (monoclinique)
35.00	21.99	20.64
25.00	17.38	16.53
15.00	13.51	12.95
2.00	9.48	9.31

L'équilibre qui s'établit est le suivant :



- 60 . La masse molaire de l'anhydride arsénieux étant voisine de 200 g.mol^{-1} , expliquer pourquoi il est raisonnable de considérer que la concentration en ions $\text{H}^+(\text{aq})$ est approximativement constante dans ces expériences.
- 61 . Le tracé de $\ln(C) = f(1/T)$ est donné ci-dessous. Justifier qu'on pouvait effectivement s'attendre à des droites.
- 62 . En justifiant la démarche, déterminer à l'aide du graphique la température de transition cubique-monoclinique.



Troisième méthode : mesure de force électromotrice de piles (D'après Kirschning, Plieth et Stranski, Z. Krist., 1954)

On constitue une pile composée d'une électrode à hydrogène et d'une électrode à l'arsenic contenant comme sel de fond soit l'arsénolite, soit la claudétite ; l'électrolyte est l'acide perchlorique.

On peut schématiser la pile selon :



Les mesures de force électromotrice, E , en Volt, ont donné les résultats suivants :

T(K)	E arsénolite (cubique) (V)	E claudétite (monoclinique) (V)
300	0,240	0,230
305	0,244	0,240

Les couples intervenant dans ces piles sont : $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{As}(\text{s})$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$.

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

- 63 . En quoi consiste cette approximation ?
- 64 . Écrire l'équation bilan de la réaction se déroulant dans cette pile.
- 65 . En écrivant que l'enthalpie libre de la réaction et la force électromotrice de la pile sont reliées par l'égalité $\Delta_r G = -nFE$, n représentant le nombre d'électrons échangés dans la réaction, déterminer la relation entre l'entropie de la réaction et le coefficient c de température de la pile, défini par $c = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$.
- 66 . Calculer l'entropie et l'enthalpie de cette réaction pour les deux formes de As_2O_3 .
- 67 . Quelle relation y a-t-il entre les enthalpies libres à la température de transition cubique-monoclinique pour la pile à l'arsénolite et celle à la claudétite ? En déduire la température de transition.