المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية
والتكوين المهني

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

Concours d'Entrée en Première Année du Cycle de Préparation
Á l'Agrégation de Sciences Physiques
Option : Physique
Session : Juin-2016

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée 4 heures

Cette épreuve comporte 7 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/4264 - Wadifa Info - page 1/9

L'énoncé de cette épreuve comporte 7 pages.
L'usage de la calculatrice non programmable 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.

L'épreuve, comporte quatre parties indépendantes. Les trois premières parties sont articulées autour du phosphore. La première présente quelques caractéristiques de l'élément phosphore. La deuxième est centrée sur l'étude du traitement du phosphore dans l'eau. La troisième est consacrée à la fabrication de $POCl_3$. Enfin, la quatrième partie s'intéresse à la cinétique de l'oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée. Les données nécessaires sont regroupées à la fin du texte.

Dans le cas où un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale très lisiblement dans sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

La découverte de l'élément phosphore est attribuée à Hennig BRANDT à Hambourg (Allemagne) en 1669. Il obtint à partir de l'urine un matériau blanc luisant dans l'obscurité au contact de l'air et qui brûle avec une lumière éclatante. Ainsi, le nom qui lui a été donné vient du grec phosphoros, "qui amène, ou porte, la lumière ". Plus de 80% du phosphore produit sert à la fabrication de l'acide phosphorique et de phosphates utilisés pour la fabrication d'engrais et de détergents ou pour le traitement des métaux contre la corrosion.

Première partie : le phosphore

Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15.

1. Écrire la configuration électronique de l'atome de phosphore dans son état fondamental et indiquer les électrons de valence.

2. Préciser les valeurs des nombres d'oxydation extrêmes du phosphore.

   Les énergies de première ionisation EI_1 des éléments de la période du phosphore ont été mesurées :

atome	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
$EI_1(kJ.mol^1)$	496	738	777	786	1012	1000	1252	1520

3. Définir l'énergie de première ionisation du phosphore sans oublier de préciser les états physiques des espèces mises en jeu.

4. Expliquer pourquoi l'énergie de première ionisation du phosphore est supérieure à celle du silicium.

5. Interpréter le fait que l'énergie de première ionisation du phosphore est supérieure à celle du soufre.

   À l'état naturel, l'élément phosphore se trouve essentiellement sous forme d'ions phosphate PO_4^{3-} associés à divers cations.

6. Représenter les formules mésomères prépondérantes de l'ion phosphate. En déduire la géométrie de cet ion, telle que la prévoit la méthode VSEPR.

7. Préciser si les longueurs de liaison et les angles entre les liaisons sont tous identiques. Justifier.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4264 - Wadifa Info - page 2/9

8. Donner le schéma de Lewis des molécules suivantes $OPCl_3$, PH_3, PCl_5. Préciser pour chacune d'elle la formule V.S.E.P.R et en déduire leur géométrie.

9. L'azote est un élément de la même colonne que le phosphore, il peut s'associer à l'hydrogène pour donner la molécule NH_3.

   (a) Comparer les angles de liaison H-N-H et H-P-H.

   (b) Expliquer pourquoi dans la chimie de l'azote on ne peut pas trouver la molécule de type PCl_5.

Deuxième partie : le phosphore dans les eaux naturelles

Le phosphore dans les eaux naturelles

Dans les eaux naturelles, le phosphore est présent sous forme de composés orthophosphoriques, dérivés des ions phosphate . Il provient principalement de l'utilisation de détergents ainsi que du drainage des terres agricoles fertilisées. Sa présence favorise la prolifération des algues dans les cours d'eau et les lacs conduisant à leur eutrophisation. La concentration en phosphore dans les eaux doit donc être limitée et il est nécessaire de contrôler cette concentration à l'entrée et en sortie des stations d'épuration.

Dosage du phosphore dans un effluent urbain

La concentration en phosphore des effluents urbains qui contribuent à hauteur de $50-70\%$ de l'apport total de phosphore dans l'eau potable, peut être déterminée par spectrophotométrie.

L'une des méthodes utilise comme réactif une solution préparée en mélangeant 148 mL d'acide sulfurique concentré dans un litre d'eau, 12,0 g de molybdate d'ammonium dans 250 mL d'eau distillée et 0,291 g de tartrate double d'antimoine et de potassium dans 100 mL d'une solution d'acide sulfurique à $8\ mol.L^{-1}$. A 50,0 mL de cette solution, est ajouté 1,00 g d'acide ascorbique. Le mélange ainsi préparé sera appelé par la suite "réactif M". Ce dernier réagit avec les ions phosphate pour conduire à un complexe de couleur bleue.

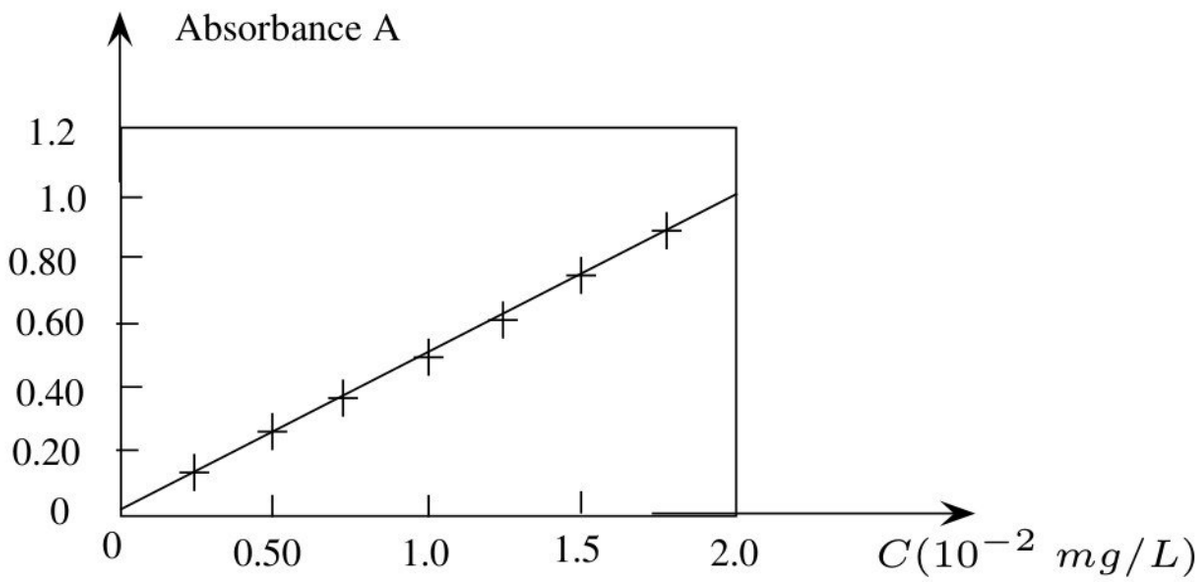
Afin de tracer la courbe d'étalonnage nécessaire au dosage du phosphore dans l'effluent urbain, les solutions étalons suivantes, de concentration massique en phosphore C, ont été préparées à partir d'une solution S_0 de dihydrogénophosphate de potassium de concentration massique en phosphore $C_0 = 5,00.10^{-2}\ mg.L^{-1}$:

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
Volume de la solution S_0(ml)	0,50	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Volume d'eau (mL)	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0
$C(10^2\ mg.L^{-1})$	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0

À chaque solution S_i sont ajoutés 2,0 mL de "réactif M". Après 15 minutes d'attente, l'absorbance de chaque solution est mesurée à 840 nm, longueur d'onde à laquelle seul le complexe bleu absorbe. Toutes les cuves utilisées ont la même longueur. La courbe d'étalonnage obtenue est reproduite ci-dessous :

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4264 - Wadifa Info - page 3/9



10. Énoncer la loi de Beer-Lambert, en précisant le nom et l'unité des paramètres qui y apparaissent.

11. Expliquer comment la longueur d'onde de travail est habituellement choisie en indiquant la courbe qu'il faut tracer au préalable pour estimer expérimentalement cette longueur d'onde.

    Afin de déterminer la concentration massique en phosphore d'un effluent urbain, ce dernier est dilué 500 fois, constituant ainsi une solution notée S. Cette dernière est traitée dans les mêmes conditions que les solutions étalons. L'absorbance mesurée vaut A=0,549.

12. Décrire le protocole expérimental de la dilution en précisant la verrerie utilisée ainsi que la capacité de chaque récipient.

13. Déterminer la concentration massique en phosphore C_S de la solution S. (la démarche utilisée sera clairement expliquée).

14. En déduire la concentration massique en phosphore $C_{effluent}$ dans l'effluent urbain.

Déphosphatation chimique des effluents urbains

Voie d'élimination du phosphore la plus pratiquée en France (86% des cas), cette méthode consiste à effectuer la précipitation des phosphates par les sels de fer ou d'aluminium ou encore par la chaux afin d'obtenir des phosphates métalliques insolubles dans l'eau.

L'étude qui suit s'intéresse à la déphosphatation d'un effluent aqueux contenant $C' = 5,0\ mg.L^{-1}$ (soit $1,6.10^{-4}\ mol.L^{-1}$) de phosphore (sous forme de H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}) à l'aide de chlorure de fer (III). La variation de volume engendrée par l'ajout de chlorure de fer (III) est supposée négligeable. Le pH de l'effluent est maintenu égal à 8,5. L'opération permet d'abaisser la concentration massique en phosphore à $C'' = 1,0\ mg.L^{-1}$ (soit $3,2.10^{-5}\ mol.L^{-1}$).

15. Tracer le diagramme de prédominance des quatre espèces acido-basiques phosphorées. En déduire l'espèce prédominante à $pH = 8,5$.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

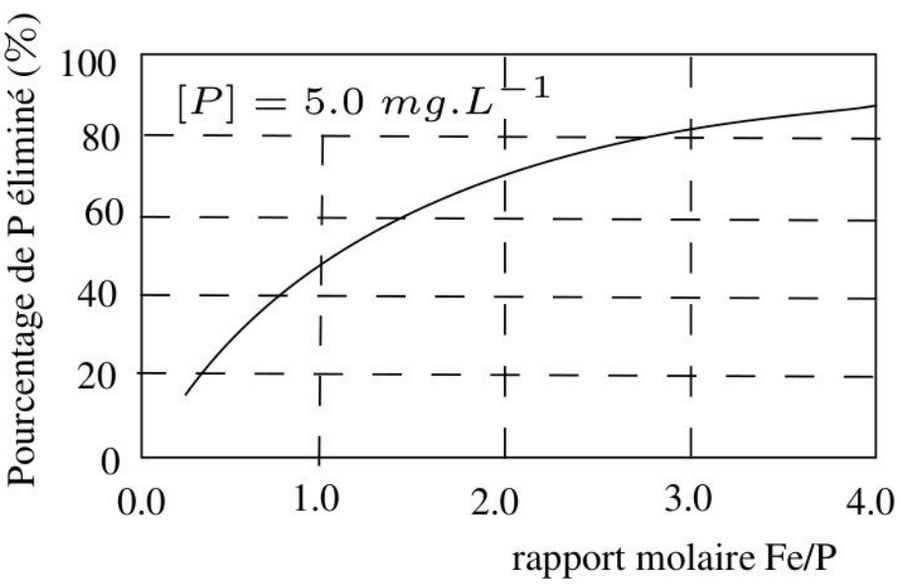
Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4264 - Wadifa Info - page 4/9

16. Écrire la réaction de formation du phosphate de fer $FePO_{4(s)}$ à partir de Fe^{3+} et de l'espèce phosphorée prédominante à $pH = 8,5$. Calculer sa constante d'équilibre et conclure.

17. En ne tenant compte que de la réaction de formation du phosphate de fer, déterminer la masse minimale de chlorure de fer (III) à ajouter à $1,0\ m^3$ d'effluent pour obtenir une concentration massique finale en phosphate égale à $C'' = 1,0\ mg.L^{-1}$.

18. Calculer la concentration en PO_4^{3-} dans l'eau après la formation du phosphate de fer puis montrer que, dans ces conditions, $Fe(OH)_3$ précipite.

    Pour déterminer la quantité de chlorure de fer (III) à ajouter à l'effluent, il est nécessaire de tenir compte de la formation de $Fe(OH)_3$ en plus de celle de $FePO_4$. Le ratio molaire (fer apporté / phosphore à extraire) est fixé en fonction du rendement recherché, comme le décrit le tracé ci-dessous :



19. À l'aide de la courbe précédente, déterminer le rapport molaire Fe/P appliqué pour diminuer la concentration massique en phosphore de $C' = 5,0\ mg.L^{-1}$ à $C'' = 1,0\ mg.L^{-1}$. En déduire la masse réelle de $FeCl_3$ à utiliser pour traiter $1,0\ m^3$ d'effluent.

    La précipitation chimique constitue un procédé simple à mettre en œuvre et ajustable en fonction des fluctuations occasionnelles de la charge en phosphore. Cependant, elle représente une surproduction de boues (sous forme de $FePO_4$ et $Fe(OH)_3$) qui n'est en général pas économiquement envisageable pour des stations d'épuration de grande capacité.

Troisième partie : Fabrication de $POCl_3$

L'oxychlorure de phosphore est un agent de chloration utilisé en chimie organique et un des points de départ potentiels pour la synthèse de l'acide phosphorique. La fabrication de l'oxychlorure de phosphore se réalise en deux étapes : préparation de PCl_3, puis son oxydation en $POCl_3$.

La réaction entre le phosphore liquide et le dichlore gazeux est réalisée en continu en proportion stœchiométrique, à la pression standard ($P^0 = 1\ bar$) maintenue constante, dans un

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو
Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4264 - Wadifa Info - page 5/9

réacteur équipé d'une double enveloppe, connecté à un échangeur thermique. Le réacteur est préalablement alimenté en PCl_3 liquide (provenant d'une fabrication antérieure) afin de garantir l'immersion du phosphore liquide. Le phosphore, introduit dans le fond du réacteur se dissout progressivement dans la couche de PCl_3 le surmontant. Le dichlore, préalablement stocké sous pression à basse température, est réchauffé puis détendu avant d'être introduit dans le réacteur par une rampe de pulvérisation. Une régulation thermique maintient au sein du réacteur une température de 453 K, pour que se réalise la réaction :

$$\frac{1}{4}P_{4(liq)} + \frac{3}{2}Cl_{2(g)} = PCl_{3(g)}; \quad \{R1\}$$

20. Calculer la variance de système à l'équilibre, dans le cas général.

21. Pourquoi l'enthalpie standard de formation de $P_{4(liq)}$ n'est pas nulle ?

22. Exprimer, puis calculer l'enthalpie standard de réaction ainsi que l'entropie standard de réaction, associées à $\{R1\}$ en supposant ces grandeurs indépendantes de la température. (L'état standard de référence de l'élément phosphore est $P_{4(s)}$).

23. Écrire la loi de variation de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^0(T)$ en fonction de la température ; en déduire la valeur de la constante d'équilibre à 453 K. Conclure.

24. Justifier la température de travail, la présence d'une double enveloppe pour le réacteur, ainsi que la nécessité d'une régulation thermique.

25. Évaluer les débits massiques de phosphore et de dichlore nécessaires à la production d'une tonne de PCl_3 par heure.

    Dès sa formation, PCl_3 réagit avec le dichlore pour donner simultanément du pentachlorure de phosphore PCl_5, selon la réaction :

$$PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} = PCl_{5(g)}; \quad \{R2\}$$

    pour laquelle l'affinité chimique standard s'écrit, en fonction de la température, sous la forme suivante :

$$A_2^0 = 88 - 0,17T \ (kJ.mol^{-1})$$

26. Établir l'ensemble des paramètres intensifs permettant de déterminer l'état d'équilibre associé à la réaction $\{R2\}$. Écrire, à l'équilibre, les relations liant ces différents paramètres. En déduire le nombre de paramètres intensifs indépendants à l'équilibre (variance).

27. Décrire l'influence d'une augmentation de température, à pression constante, sur le déplacement de l'équilibre $\{R2\}$.

28. Examiner, en utilisant l'affinité chimique, l'influence d'une augmentation de pression, à température constante, sur le déplacement de l'équilibre $\{R2\}$.

29. Déterminer, dans le cas d'un mélange équimolaire de PCl_3 et de Cl_2 (1 mol par exemple), la fraction molaire en PCl_5 à l'équilibre, ainsi que les pressions partielles des différents gaz.

30. Étudier qualitativement, à partir de la variation d'affinité chimique, le sens de déplacement de l'équilibre, dès lors que Cl_2 est introduit en excès dans le réacteur.

31. Écrire la réaction du phosphore liquide avec PCl_5 formé.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4264 - Wadifa Info - page 6/9

32. Dresser le bilan des cinq questions précédentes afin d'optimiser la production de PCl_3, en minimisant celle de PCl_5.

    Une colonne dite de rectification (qui pourrait être comparée à une colonne de distillation) surmonte le réacteur, récupérant le mélange gazeux $PCl_3 - PCl_5$.

33. Proposer un mode de séparation des deux gaz, en illustrant à l'aide d'un schéma. Préciser le mode de récupération de chacun d'entre eux.

    La réaction d'oxydation de PCl_3 s'effectue à pression atmosphérique dans un réacteur cylindrique analogue à celui précédemment présenté ; PCl_3 est introduit en continu sous forme liquide et le dioxygène gazeux est injecté à la base. Le réacteur est régulé autour d'une température de 323 K.

Quatrième partie : Cinétique de l'oxydation des ions iodures par l'eau oxygénée

L'eau oxygénée H_2O_2 oxyde les ions iodures en diiode en milieu acide selon une réaction lente et totale d'équation bilan :

$$\mathrm{H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O}$$

On réalise l'expérience suivante à $22°C$: dans un erlenmeyer, on introduit 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à $6.10^{-2}\ mol.L^{-1}$, 200 mL d'acide sulfurique à $0,5\ mol.L^{-1}$ et 1 mL d'empois d'amidon. On ajoute 1 mL d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ à $1\ mol.L^{-1}$, contenue dans une burette. On déclenche le chronomètre, à l'instant t = 0, où on ajoute dans l'erlenmeyer 10 mL d'une solution d'eau oxygénée à $0,5\ mol.L^{-1}$. On note l'instant t_1 où une coloration bleue apparaît et on ajoute alors rapidement 1 mL d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ à $1\ mol.L^{-1}$. On repère ensuite l'instant t_2 où la coloration bleue réapparaît, on ajoute alors rapidement 1 mL de thiosulfate, et ainsi de suite.

Les dates t où l'on a versé à la burette le volume V sont les suivantes :

V(mL)	1	2	3	4	5	6	7	8
t(s)	$t_1 = 50$	$t_2 = 100$	160	222	301	402	532	740

34. Quel est l'intérêt de l'empois d'amidon ?

35. On note V_{total} le volume dans l'erlenmeyer, a l'ordre partiel de la réaction par rapport à H_2O_2, b son ordre partiel par rapport à I^-, c son ordre partiel par rapport à H^+ et k sa constante de vitesse. Exprimer la vitesse de disparition de l'eau oxygénée $-\frac{1}{V_{total}}\frac{dn(H_2O_2)}{dt}$ en fonction de ces notations et des concentrations de ces trois entités. Pourquoi définit-on la vitesse par cette expression plutôt que par $-\frac{d[H_2O_2]}{dt}$?

36. Que peut-on dire de la quantité d'acide sulfurique ? Que devient alors l'expression de la vitesse ?

37. La réaction de réduction du diiode par le thiosulfate :

$$\mathrm{I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}}$$

est une réaction rapide et totale. La concentration en ions iodures varie-t-elle dans l'erlenmeyer tant qu'il reste du thiosulfate ? Dans ces conditions, comment s'exprime la vitesse de disparition de l'eau oxygénée ? On notera k_{app} la constante apparente de vitesse.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4264 - Wadifa Info - page 7/9

38. Déterminer $n(H_2O_2)$ fonction du temps en supposant a = 1 et en négligeant la variation de V_{total}.

39. Établir la relation entre le volume V de thiosulfate versé et la quantité de matière $n_0(H_2O_2) - n(H_2O_2)$ d'eau oxygénée ayant disparu à l'instant t.

40. Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à H_2O_2. Déterminer la constante apparente de vitesse. Préciser son unité.

41. Déterminer le temps de demi réaction.

42. Si on refait la même expérience en utilisant une solution d'iodure de potassium à $3.10^{-2}\ mol.L^{-1}$, le temps de demi réaction est doublé. Que peut-on en déduire ?

43. Si on refait la même expérience en utilisant une solution d'acide sulfurique à $0,25\ mol.L^{-1}$, le temps de demi réaction est doublé. Que peut-on en déduire ?

44. A $2°C$, le temps de demi réaction est multiplié par 4. En déduire l'énergie d'activation de la réaction. $R = 8,314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Données numériques générales

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23}\ mol^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Élément	symbol	Z	masse atomique $(g.mol^{-1})$	composé	masse molaire $(g.mol^{-1})$
Hydrogène	H	1	1,00	$FeCl_3$	162,3
Carbone	C	6	12,0	$Fe(OH)_3$	106,8
Azote	N	7	14,0	$FePO_4$	150,8
Oxygène	O	8	16,0	PCl_3	137,5
Phosphore	P	15	31,0		
Chlore	Cl	17	35,5		
Fer	Fe	26	55,8		

Températures de changement d'état

Composé	P_4	PCl_3	PCl_5	$POCl_3$
Température de fusion (K)	317	179		275
Température d'ébullition (K)	553	349		378
Température de sublimation (K)			434	

Données thermodynamiques à 298 K

Espèce	$Cl_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$P_{4(liq)}$	$P_{4(g)}$	$PCl_{3(liq)}$	$PCl_{3(g)}$	$PCl_{5(g)}$
Enthalpie standard de formation $(kJ.mol^{-1})$	0	0	46,5	58,9	-320	-287	-375
Entropie molaire standard $(J.K^{-1}.mol^{-1})$	223,1	205,0	144,4	279,8	217,1	311,8	364,6

- Constantes d'acidité : $H_3PO_4/H_2PO_4^-$: $pka_1 = 2,1$; $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$: $pka_2 = 7,2$; HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} : $pka_3 = 12,4$.
- Produit de solubilité : $FePO_4$: $pK_{s1} = 21,9$; $Fe(OH)_3$: $pk_{s2} = 38,6$.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4264 - Wadifa Info - page 8/9

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

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

نموذج مباراة ولوج مسلك تكوين أطر الإدارة التربوية - اختبار في علوم التربية - دورة 2025

Modèle : Concours d'accès à la filière de formation des cadres de l'administration pédagogique - épreuve de sciences de

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1329

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