ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE
L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DES TECHNIQUES AVANCEES, DES
TELECOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES
MINES DE NANCY,
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.
ECOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI).

CONCOURS D'ADMISSION 2008

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : MP

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit

Sujet mis à la disposition des concours : Télécom SudParis (ex INT), ENSTIM, TPE-EIVP.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 2008-Filière MP

Cet énoncé comporte 7 pages de texte.

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 expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

LA COLONNE 13

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

La colonne 13 du tableau périodique comporte les éléments suivants :

- *le bore, B, dont le nom vient du borax connu depuis l'antiquité ;*
- *l'aluminium, Al, nom provenant de l'alun, sulfate d'aluminium et de potassium au goût amer,*
- *le gallium, Ga, de gallus, coq en latin du nom de son découvreur, Lecoq de Boisbaudran ;*
- *l'indium, In, nommé d'après les deux raies indigo de son spectre ;*
- *le thallium,Tl, du grec jeune pousse, en raison de la couleur verte de certaines raies de son spectre.*

Structures électroniques

1- Donner la structure électronique dans l'état fondamental des atomes de bore, B, et de gallium, Ga.

2- Pourquoi appartiennent-ils à la treizième colonne (ou groupe 13) ?

3- On donne (cf fin de l'énoncé), la longueur d'onde de la raie la plus intense du spectre d'émission des éléments de la colonne 13. Quels sont les éléments qui émettent dans le visible et quelles sont alors les couleurs observées ?

Propriétés atomiques

4- Ecrire l'équation de la réaction définissant la première ionisation d'un élément.

5- Justifier la différence d'énergie de première ionisation entre le bore et l'aluminium.

Pour les trois derniers éléments de cette colonne : gallium, indium et thallium, la charge nucléaire effective, charge positive effectivement ressentie par les électrons externes, est la même.

6- Justifier l'évolution du rayon atomique du gallium au thallium.

Equilibre : fluorure et oxyfluorure de bore

Dans toute cette partie, on se placera dans l'approximation d'Ellingham.
Le mélange gazeux est assimilé à un mélange parfait de gaz parfaits. L'activité d'un solide pur est prise égale à 1. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un solide est négligée.

7- Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

L'oxyfluorure de bore, composé gazeux – dans les conditions opératoires choisies – pour lequel on admet la formule $(OBF)_3$ *, se forme lors de l'action du trifluorure de bore gazeux sur l'anhydride borique cristallisé. L'équation de réaction est la suivante :*

$$B_2O_3(s) + BF_3(g) = (OBF)_3(g) \qquad \text{(E)}$$

8- Donner la structure de Lewis et la géométrie de BF_3. Proposer une structure de Lewis pour $(OBF)_3$.

Une étude expérimentale a permis de déterminer, pour différentes valeurs de la température, la composition de la phase gazeuse en équilibre avec l'anhydride borique. Le tableau suivant donne les valeurs exprimées en bar des pressions partielles des deux constituants.

T / K	$p[(OBF)_3]$ / bar	$p(BF_3)$ / bar
350	0,020	0,98
368	0,070	0,93

401	0,14	0,86
427	0,23	0,77
454	0,33	0,66

9- Exprimer la relation entre les pressions partielles des constituants à l'équilibre chimique et la constante thermodynamique d'équilibre $K^0(T)$.

10- À la température $T = 401K$, calculer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre. En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard à cette température. On utilisera les valeurs approchées rassemblées en fin d'énoncé.

La courbe $-\ln K^0(T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ *est tracée sur la figure 1. On observe que les 4 premiers points sont presque parfaitement alignés sur la droite d'équation :* $-\ln K^0(T) = \frac{3,7 \cdot 10^3}{T} - 7,4$ *avec T en Kelvin.*

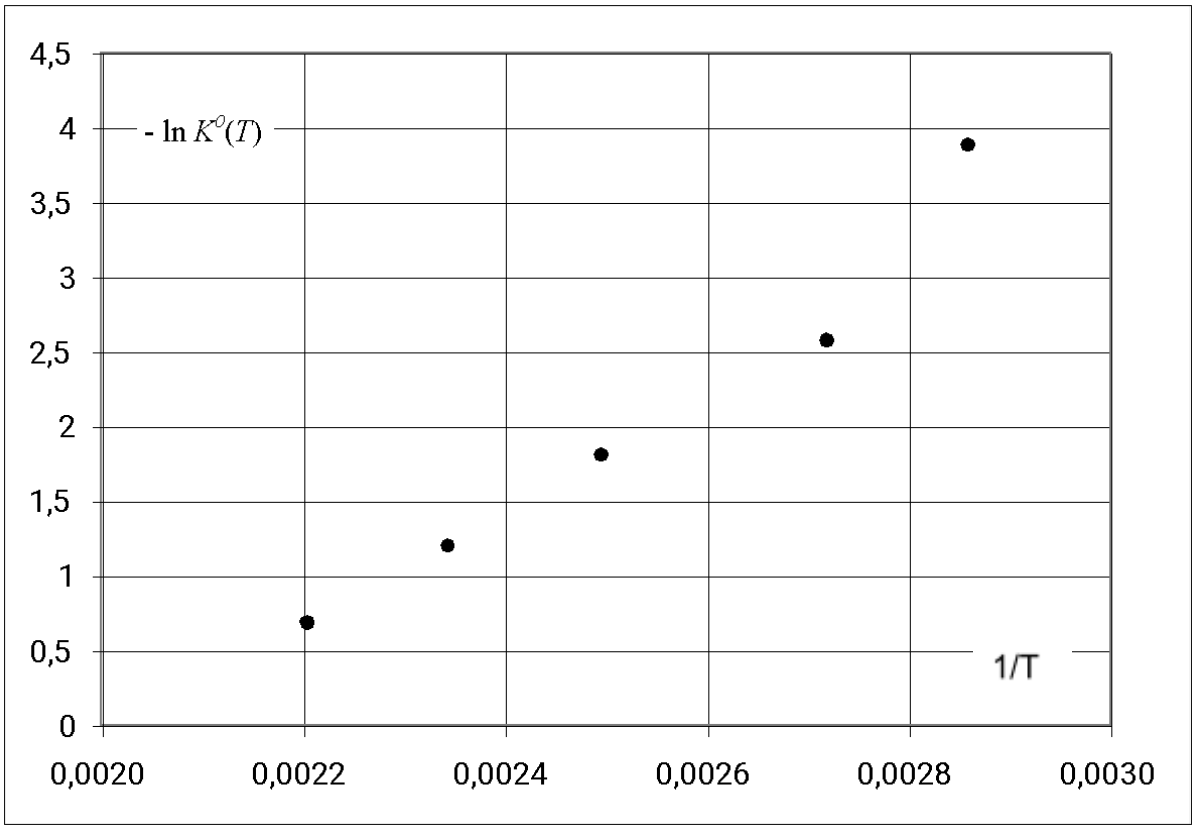


Figure 1 : variation de la constante d'équilibre avec la température

11- Expliquer comment ces résultats expérimentaux permettent de vérifier la validité de l'approximation d'Ellingham. Expliquer comment il est possible de déterminer l'enthalpie standard et l'entropie standard de l'équation (E).

12- Le calcul donne $\Delta_r H \approx -31\,kJ\cdot mol^{-1}$ et $\Delta_r S \approx -62\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ (résultats arrondis à deux chiffres significatifs). Ces valeurs sont-elles compatibles avec celle de l'enthalpie libre standard déterminée question 10- ?

13- Proposer une interprétation simple du non-alignement du dernier point avec les 4 premiers.

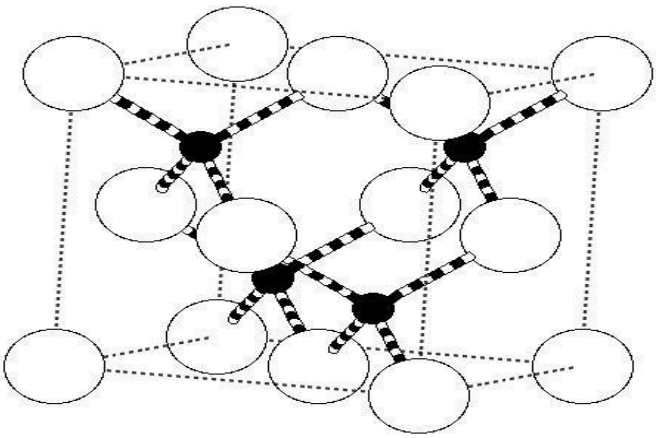
À l'aide des données numériques rassemblées en fin d'énoncé, calculer à $T = 298\,K$:

14- l'enthalpie standard de formation de l'oxyfluorure de bore gazeux.

15- l'entropie standard de ce composé.

Structures : arséniure d'aluminium et de gallium

L'aluminium est le métal le plus abondant de la croûte terrestre. Il forme, comme le gallium, un composé covalent avec l'arsenic: l'arséniure d'aluminium. L'arséniure de gallium est un semi-conducteur de très haute qualité.
Les arséniures d'aluminium et de gallium sont des structures covalentes du type blende ZnS : les atomes d'arsenic (en blanc) sont en empilement de type cubique à faces centrées; les atomes d'aluminium ou de gallium (en noir) occupent la moitié des sites tétraédriques.





16- Quelle est la relation entre les rayons covalents de l'arsenic, de l'aluminium (ou du gallium) et le paramètre de maille, *a*, dans l'arséniure d'aluminium (ou de gallium)? Calculer la valeur du rayon covalent de l'aluminium, R (Al).

17- Quelle est la coordinence de l'arsenic ? Quelle est celle de l'aluminium ?

Diagrammes Potentiel-pH : indium et thallium

On donne pour ces deux éléments les potentiels standards d'oxydo-réduction à pH = 0:

$E^0(In^{3+}/In^+) = -0,44$ V et $E^0(In^+/In) = -0,13$ V

$E^0(Tl^{3+}/Tl^+) = 1,26$ V et $E^0(Tl^+/Tl) = -0,34$ V

18- Comparer le comportement des ions In^+ et Tl^+ en solution aqueuse.

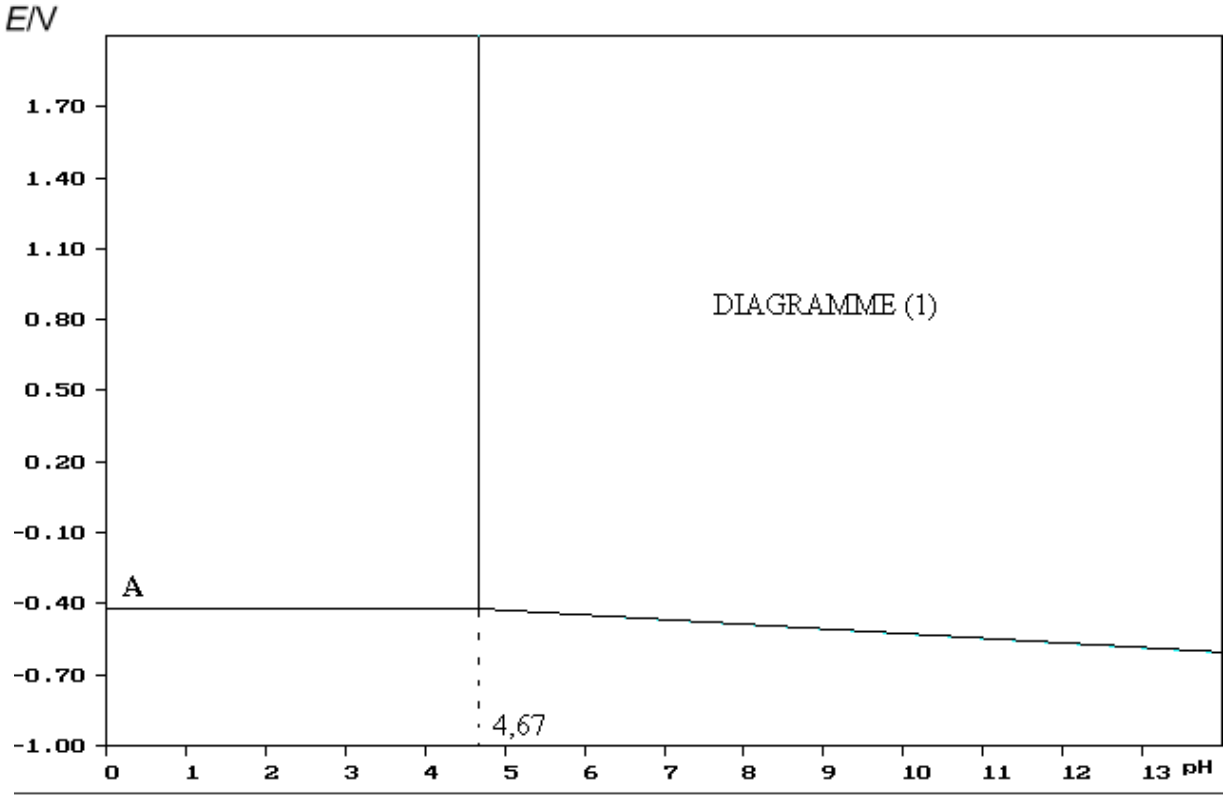
Les diagrammes potentiel-pH de ces deux éléments pour la concentration totale $c = 1,0 \times 10^{-4}$ *mol·L^{-1} sont donnés à la suite, sachant que les ions* M^{3+} *(M = In ou Tl) forment un hydroxyde $M(OH)_3$ solide.*

19- Identifier les diagrammes ci-après et indiquer le nom des espèces dans chacun des domaines.

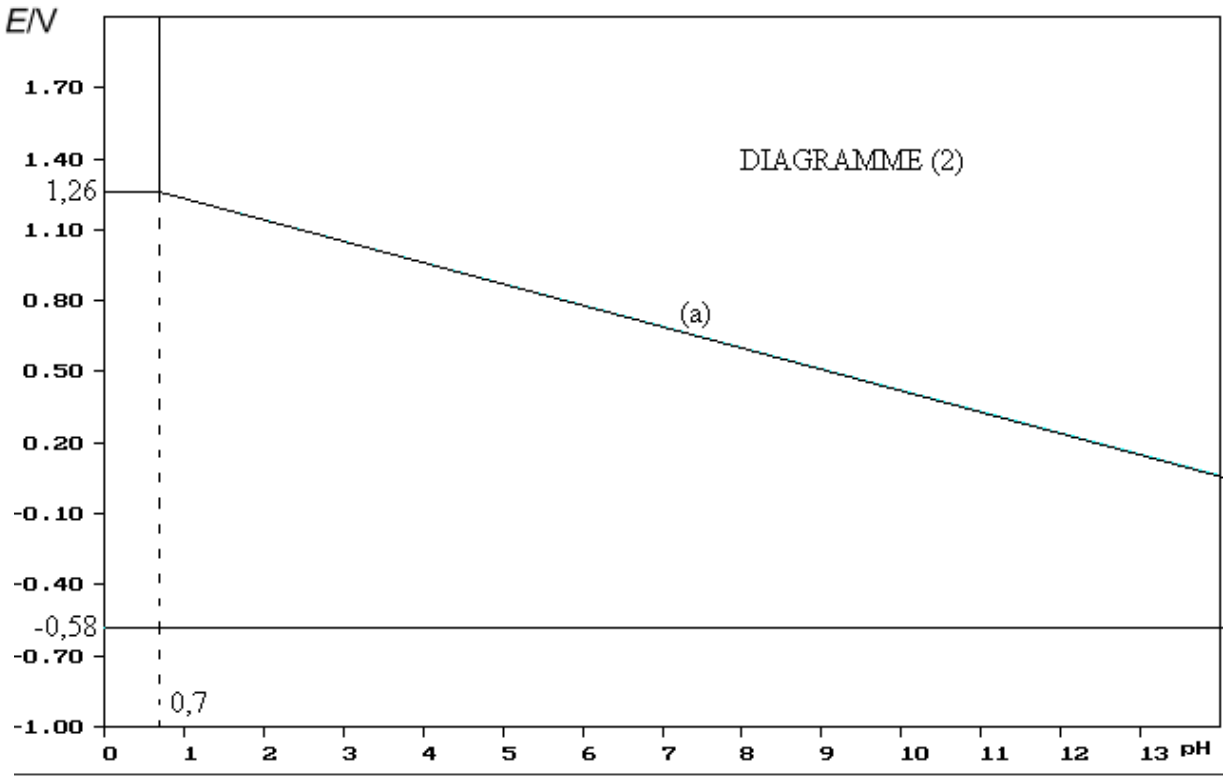
20- A l'aide du diagramme (1) calculer le produit de solubilité de $M(OH)_3(s)$.

21- Calculer la valeur du potentiel au point A sur le diagramme (1) ci-après.

22- Dans le diagramme (2) ci-après, calculer la pente de la droite (a) ainsi que le potentiel standard du couple $M(OH)_3(s) / M^+$.



 Tournez la page S.V.P.



DONNEES

La notation $grandeur/\text{unité}$, introduite par Guggenheim, signifie que la grandeur prend la valeur indiquée dans l'unité indiquée. Ainsi $p(X)/\text{bar} = 0{,}10$ indique que la pression partielle de X vaut 0,10 bar.

Données concernant les corps simples

	B	Al	Ga	In	Tl
Z	5	13	31	49	81
$E_{i1}/\text{MJ·mol}^{-1}$	0,80	0,58	-	-	-
R_{at}/pm	-	-	122	163	170
R_{cv}/pm	-	-	122	-	-
λ/nm	249,7	396,1	639,6	451,1	351,9

Z : numéro atomique de l'élément

$E_{i1}/\text{MJ·mol}^{-1}$: valeur de l'énergie de première ionisation de l'atome, en MJ·mol^{-1}

R_{at}/pm : rayon atomique de l'atome, en pm

R_{cv}/pm : rayon covalent de l'atome, en pm

λ/nm : longueur d'onde, en nm, de la raie d'émission la plus intense

Données thermodynamiques à $T = 298$ K

	$B_2O_3(s)$	$BF_3(g)$
$\Delta_f H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	− 1276	− 1129
$S^\circ/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}$	54	254

$\Delta_f H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: enthalpie standard de formation du composé

$S^\circ/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$: entropie molaire standard du composé

On posera : $\alpha = \frac{RT}{F}\ln 10$, égal à $0{,}060\ \text{V}$ à la température de 298 K.

La constante des gaz parfaits R est prise égale à $R = 8\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Données numériques approchées

$\ln(7/43) = -1{,}9$ $\qquad$ $\sqrt{3} = 1{,}7$

Données structurales

Paramètres de maille :

pour AlAs : a = 570 pm

pour GaAs : a = 563 pm

FIN DE L'ENONCE