

Concours Mathématiques et Physique

Epreuve de Chimie

| | | | |
|------------------------------|-----------------------|------------------------|----------------|
| Date : Vendredi 8 Juin 2001 | Heure : 8 H | Durée : 2 Heures | Nbre pages : 3 |
| Barème: Problème I: 6 points | Problème II: 7 points | Problème III: 7 points | |

Les candidats sont tenus de justifier leurs réponses
au moins en quelques lignes.

L'épreuve comporte trois problèmes (I), (II) et (III) indépendants.

PROBLEME I (Les trois parties A, B et C sont indépendantes)

A. On considère les deux couples rédox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{sd})$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

A.1) Quel est l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort?

A.2) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui met en jeu les deux couples rédox envisagés.

A.3) Cette réaction est-elle limitée? totale? pratiquement totale?

B. On prépare à la température ambiante les deux mélanges (M1) et (M2) suivants:

| | $[\text{Cu}^{2+}]$ | $[\text{Fe}^{3+}]$ | $[\text{Fe}^{2+}]$ | $\text{Cu}(\text{sd})$ |
|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| (M1): | 0,01 mol.L ⁻¹ | — | 0,01 mol.L ⁻¹ | 0,001 mol |
| (M2): | 0,01 mol.L ⁻¹ | 0,01 mol.L ⁻¹ | 0,01 mol.L ⁻¹ | — |

B.1) Dans chacun des cas dire:

- Quelle réaction est possible spontanément ?
- Quel type d'équilibre obtient-on?

B.2) Qu'observe-t-on dans le mélange (M1)?

B.3) Que se passe-t-il si au mélange (M2) on ajoute 0,004 mol de cuivre ?

C. On considère à présent les couples rédox $\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}(\text{sd})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{sd})/\text{Fe}^{2+}$.

C.1) Etablir les expressions qui permettent de calculer les potentiels normaux d'électrode de ces couples et déterminer ces valeurs.

C.2) Etablir pour chaque couple l'expression du potentiel d'électrode et dites comment il varie avec le pH.

C.3) On met en contact une lame de cuivre avec une solution contenant:

$[\text{CuCl}_2^-] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ et 0,01 mol de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{sd})$.



a) Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les deux couples rédox.

b) A partir de quelle valeur du pH observe-t-on une attaque du cuivre ?

C.4) Citer une application simple de la réaction étudiée.

On dispose des données suivantes valables à 25°C:

- Produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (sd) : $K_s = 10^{-39}$.

- Constante de formation du complexe CuCl_2^- : $K = 10^5$.

Potentiel normal (standard) rédox:

$$E^\circ\{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{sd})\} = 0,34 \text{ V}, E^\circ\{\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{sd})\} = 0,52 \text{ V}$$

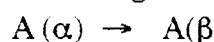
$$E^\circ\{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\} = 0,77 \text{ V}.$$

- Le produit ionique de l'eau K_e est égal à 10^{-14}

- Le rapport $(2,303 \text{ R.T})/F$ est égal à 0,06 V.

PROBLEME II

A) On considère le changement d'état d'un corps pur A représenté par :



(α) et (β) représentent deux phases quelconques.

A.1) Etablir la relation générale de Clapeyron pour ce changement d'état.

A.2) Dédurre l'expression qui donne la variation de la tension de vapeur pour l'équilibre liquide-vapeur dans les deux cas suivants:

a) L'enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H_T^\circ$ est indépendante de la température.

b) L'enthalpie de vaporisation varie avec la température selon la loi : $\Delta_{vap}H_T^\circ = a + bT$

a et b sont deux constantes indépendantes de la température.

On admettra dans les deux cas que le volume molaire du gaz est très supérieur au volume molaire de la phase liquide et que le gaz se comporte comme un gaz parfait.

B) Dans un domaine de température compris entre -20°C et +100°C la tension de vapeur, exprimée en bar du méthanol liquide CH_3OH est donnée par l'expression:

$$\log_{10} \frac{P}{P^0} = 5,80 - \frac{1957,4}{T}$$

Déterminer pour le méthanol:

B.1) la température normale (standard) d'ébullition T_e .

B.2) L'enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H_T^\circ$ dans le domaine de température considéré.

C) Représenter dans le plan (T,P) l'allure du diagramme unaire du méthanol sachant que la masse volumique de CH_3OH solide est supérieure à celle de CH_3OH liquide.

C.1) Donner la nature des phases dans chaque domaine du diagramme proposé.

C.2) Indiquer le nom de chaque courbe d'équilibre.

C.3) Préciser les points particuliers et donner leurs significations.

C.4) Calculer:

a) la variance des systèmes dont les points représentatifs sont situés sur chacune des courbes;

b) la variance des systèmes aux points particuliers.

C.5) Calculer la pression critique sachant que la température critique T_C du méthanol est égale à 512,6 K.

D) La valeur expérimentale de la pression critique du méthanol est de 81 bar.

D.1) Comment pouvez-vous expliquer l'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale?

D.2) Quelle est la valeur $\Delta_{vap}H_{T_C}^\circ$ à la température critique T_C ?

PROBLEME III

Le composé (A) de formule $K_xNi_yF_z$ cristallise avec une maille cubique. Le nickel occupe les sommets de la maille, le potassium est au centre de la maille et les ions fluorure se trouvent au milieu des arêtes.

1°) Donner une représentation en perspective de la maille en indiquant la position de chaque atome par son symbole chimique.

2°) Quelle est la formule du composé (A)?

3°) Préciser la coordinence:

a) du nickel;

b) du potassium;

c) du fluor.

4°) Calculer la masse volumique (en $g.cm^{-3}$) du composé (A).

5°) Déterminer le paramètre de cette maille dans chacun des cas suivants:

a) les ions se touchent le long d'une arête;

b) les ions se touchent le long de la droite parallèle à la diagonale d'une face et passant par le centre de la maille.

6°) Quelle est la valeur du paramètre de la maille sachant que le composé (A) est ionique?

Données:

Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: $K = 39,102$; $F = 19,00$; $Ni = 58,71$.

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02.10^{23}$.

Rayons ioniques: $Ni^{2+} = 0,69 \text{ \AA}$; $F^- = 1,36 \text{ \AA}$; $K^+ = 1,33 \text{ \AA}$.

Fin.