

Instructions

- Cette épreuve comporte 11 pages.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- En cas de besoin utiliser les pages vides en fin du cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 11 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 11, 2 sur 11, ..., 11 sur 11.

Concours Mathématiques et physique

NOTATIONS ET DONNÉES NUMÉRIQUES

- Les gaz sont supposés parfaits.
- Lorsqu'aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.
- Sauf indication contraire, les grandeurs qui dépendent de la température sont données à 298 K.
- Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.

Notations :

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- $\ln$: logarithme népérien.
- $\log_{10}$: logarithme à base 10.

Constantes physiques :

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- $(R \times T)/F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.
- Pression atmosphérique : $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Masses molaires (g.mol^{-1}) : argent (Ag) = 108,0 ; oxygène (O) = 16,0 et cuivre (Cu) = 63,5.

Numéro atomique Z de l'argent (Ag) = 47.

Paramètre de la maille cubique de l'oxyde Ag_2O : $a = 472 \text{ pm}$.

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$.

À 298 K, $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{sd})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + 2\text{HO}^-$ $\log_{10} \left([\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \right) = 6,33 - \text{pH}$.

Conversions :

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa.}$$

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273.$$

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m.}$$

On rappelle :

- Le point de fusion : C'est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique.
- Le point d'ébullition : C'est la température à laquelle une substance passe de l'état liquide à l'état gazeux sous la pression atmosphérique.

PROBLÈME I : ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

A) atomistique :

1) Donner la structure électronique de l'atome d'argent dans son état fondamental.

2) En déduire, la position de l'élément dans le tableau périodique.

3) L'argent donne naissance à l'ion Ag^+ . Écrire sa structure électronique à l'état fondamental.

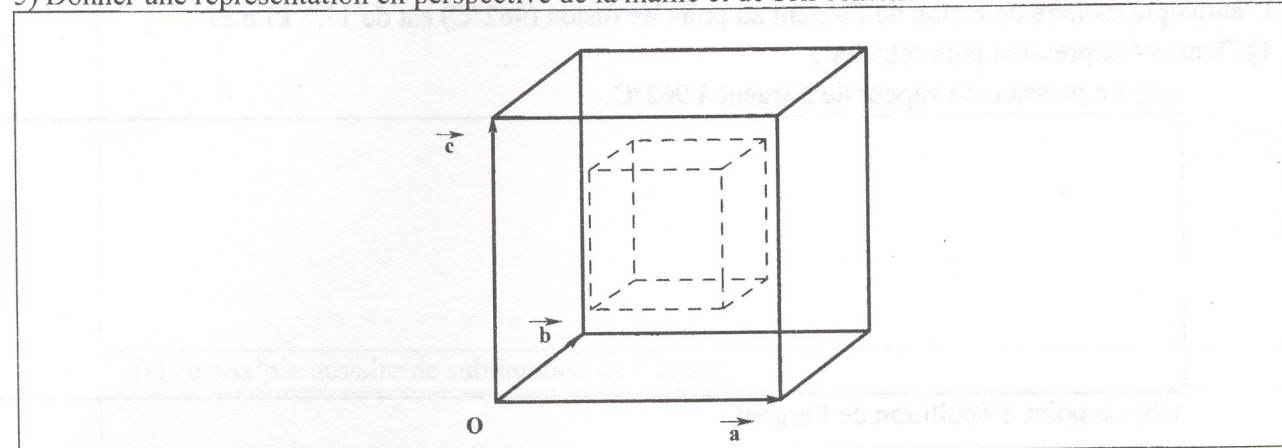
4) Le cuivre est situé au-dessus de l'argent dans la classification périodique. En déduire son numéro atomique et donner sa structure électronique à l'état fondamental.

	Cu	
	Z = 47	
Pd	Ag	Cd

B) cristallographie :

En présence du dioxygène, l'argent s'oxyde pour donner l'oxyde argenteux (Ag_2O). Dans cet oxyde les anions O^{2-} occupent une maille cubique centrée. Les coordonnées réduites des cations Ag^+ sont : $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$.

5) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu



6) En se limitant à une seule maille, représenter la trace de(s) ion(s) sur le plan de la famille (020) le plus proche de celui passant par l'origine.

7) Déterminer le nombre de groupements formulaires par maille.

8) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de cet oxyde (en g.cm^{-3}).

PROBLÈME II : CORPS PUR

Les pressions de vapeur saturantes de l'argent liquides suivent la relation :

$$\ln \left(\frac{p_{Ag}^*}{p^\ominus} \right) = 12,87 - \frac{3,19 \times 10^4}{T}$$

La température est exprimée en kelvin (K) et les pressions en Pascal (Pa).

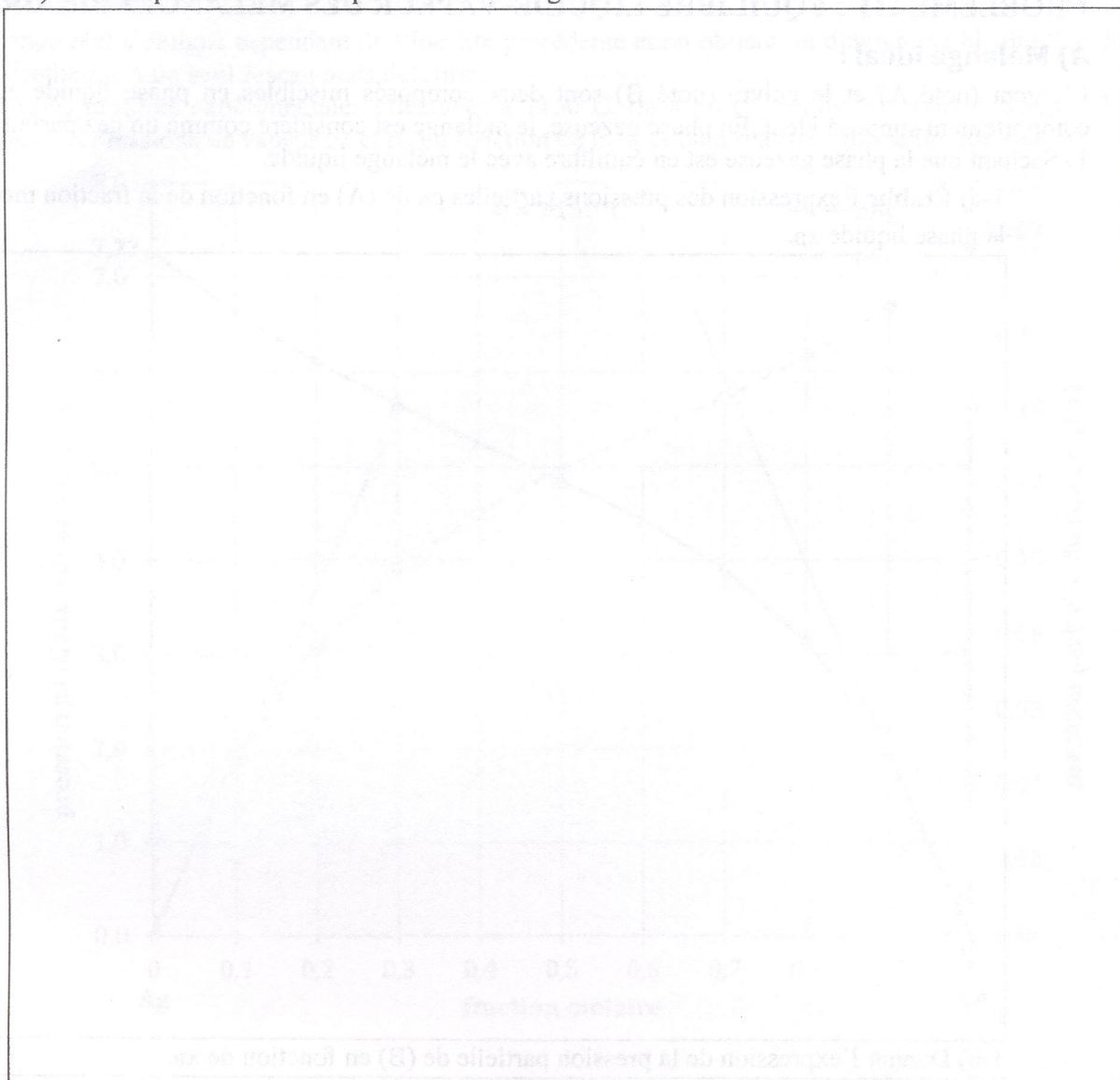
L'enthalpie molaire de fusion de l'argent au point de fusion (962°C) est de $11,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

1) Donner l'expression puis calculer :

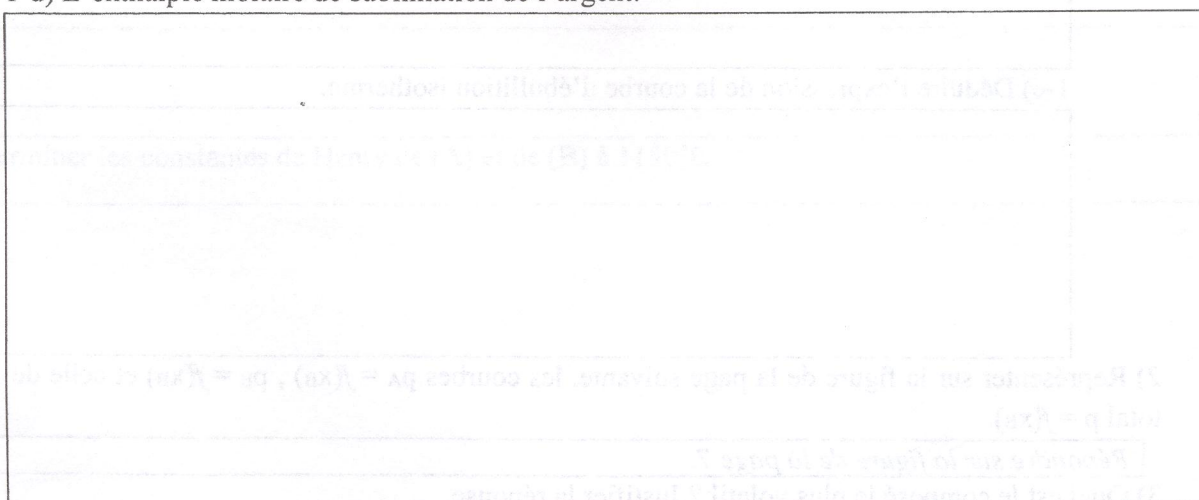
1-a) La pression de vapeur de l'argent à 962°C .

1-b) Le point d'ébullition de l'argent.

1-c) L'enthalpie molaire de vaporisation de l'argent.



1-d) L'enthalpie molaire de sublimation de l'argent.



PROBLÈME III : ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR DES MÉLANGES BINAIRES

A) Mélange idéal :

L'argent (noté A) et le cuivre (noté B) sont deux composés miscibles en phase liquide et ayant un comportement supposé idéal. En phase gazeuse, le mélange est considéré comme un gaz parfait.

1) Sachant que la phase gazeuse est en équilibre avec le mélange liquide.

1-a) Établir l'expression des pressions partielles p_A de (A) en fonction de la fraction molaire dans la phase liquide x_B .

1-b) Donner l'expression de la pression partielle de (B) en fonction de x_B .

1-c) Dédurre l'expression de la courbe d'ébullition isotherme.

2) Représenter sur la figure de la page suivante, les courbes $p_A = f(x_B)$, $p_B = f(x_B)$ et celle de la pression total $p = f(x_B)$.

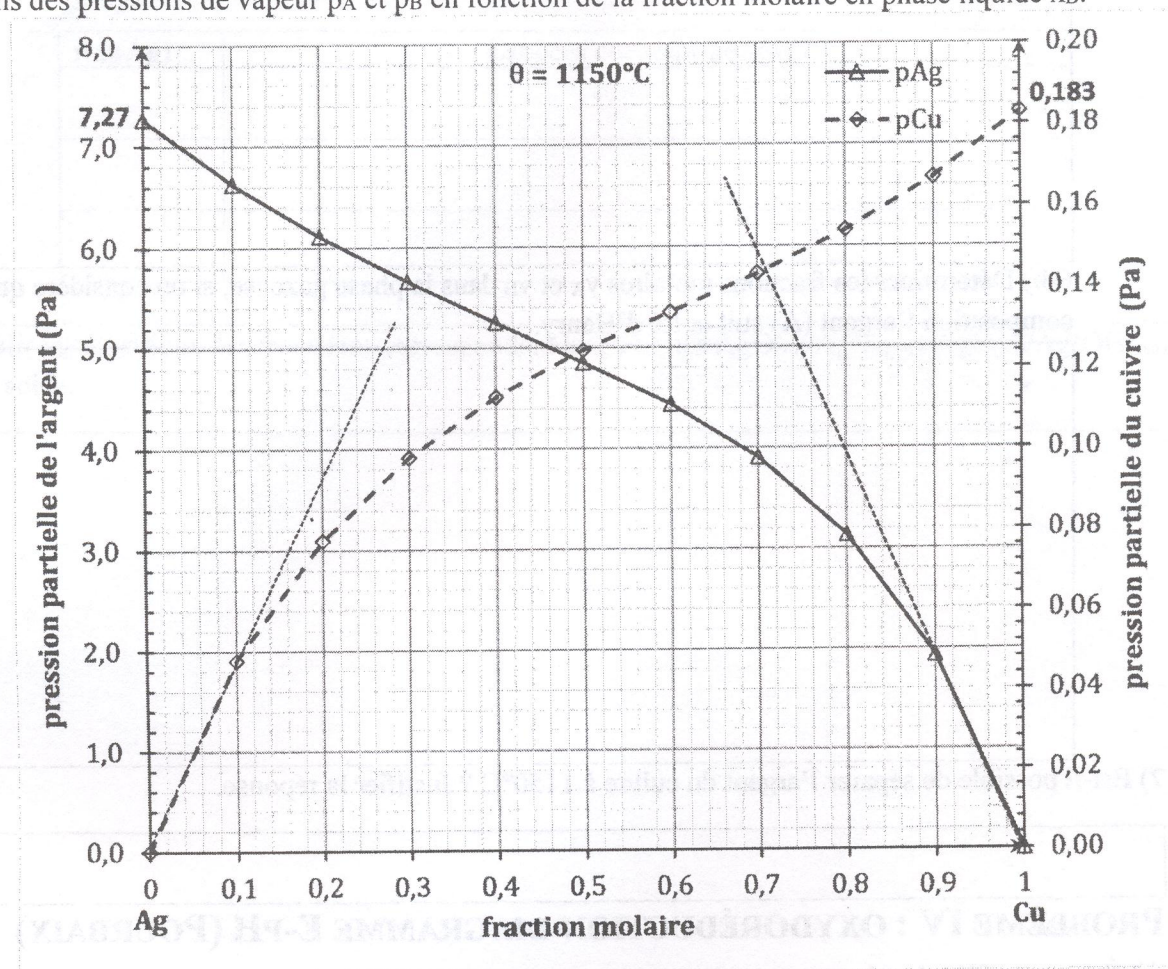
Répondre sur la figure de la page 7.

3) Quel est le composé le plus volatil ? Justifier la réponse.

B) Mélange réel :

Le mélange réel s'éloigne cependant de l'idéalité précédente et on obtient un diagramme binaire liquide-vapeur isotherme à un seul fuseau mais déformé.

À l'aide des mesures expérimentales effectuées à 1150°C , on a pu construire les courbes donnant les variations des pressions de vapeur p_A et p_B en fonction de la fraction molaire en phase liquide x_B .

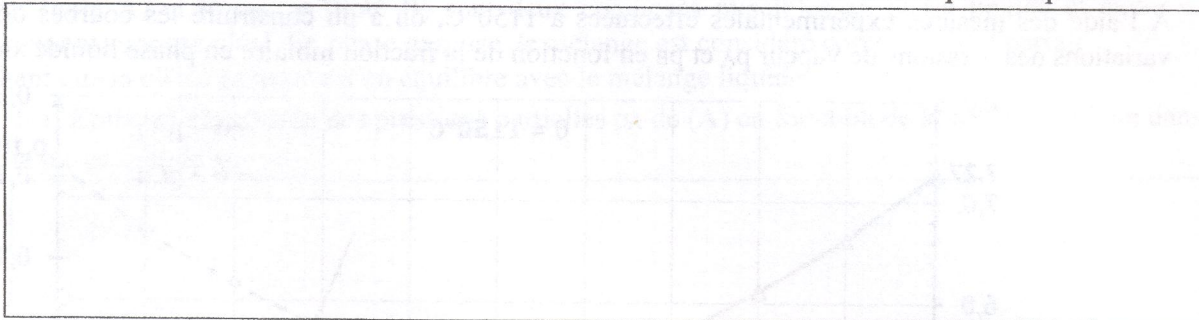


4) Le mélange cuivre-argent se fait-il avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier.

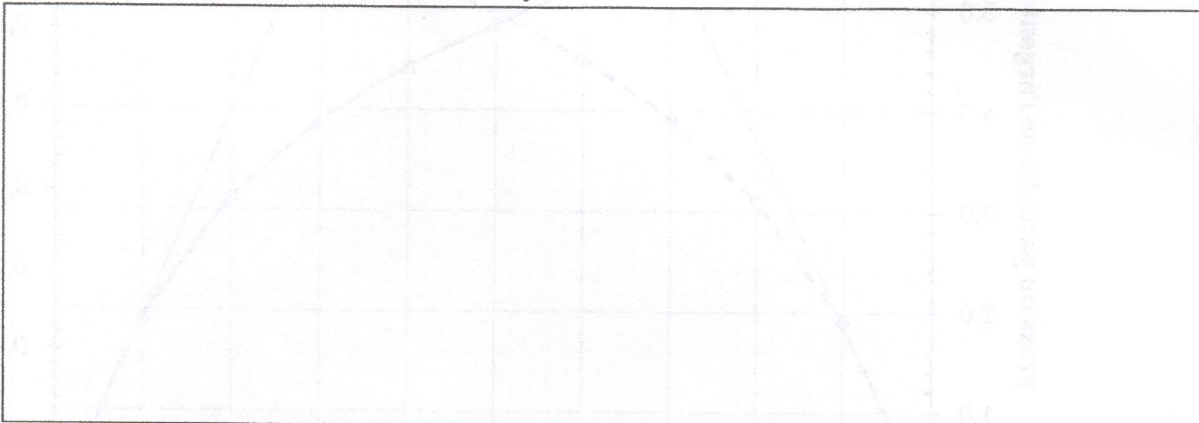
5) Déterminer les constantes de Henry de (A) et de (B) à 1150°C .

6) Une solution diluée d'argent (A) dans le cuivre (B) de fraction massique $W_A = 0,005$ est mise en équilibre avec sa vapeur à 1150°C .

6-a) Donner l'expression puis calculer les fractions molaires x_A et x_B dans la phase liquide.



6-b) Déterminer les fractions molaires y_A et y_B dans la phase gazeuse, si on considère qu'à cette composition l'argent (A) suit la loi d'Henry.



7) Est-il possible de séparer l'argent du cuivre à 1150°C ? Justifier la réponse.

PROBLÈME IV : OXYDORÉDUCTION-DIAGRAMME E-PH (POURBAIX)

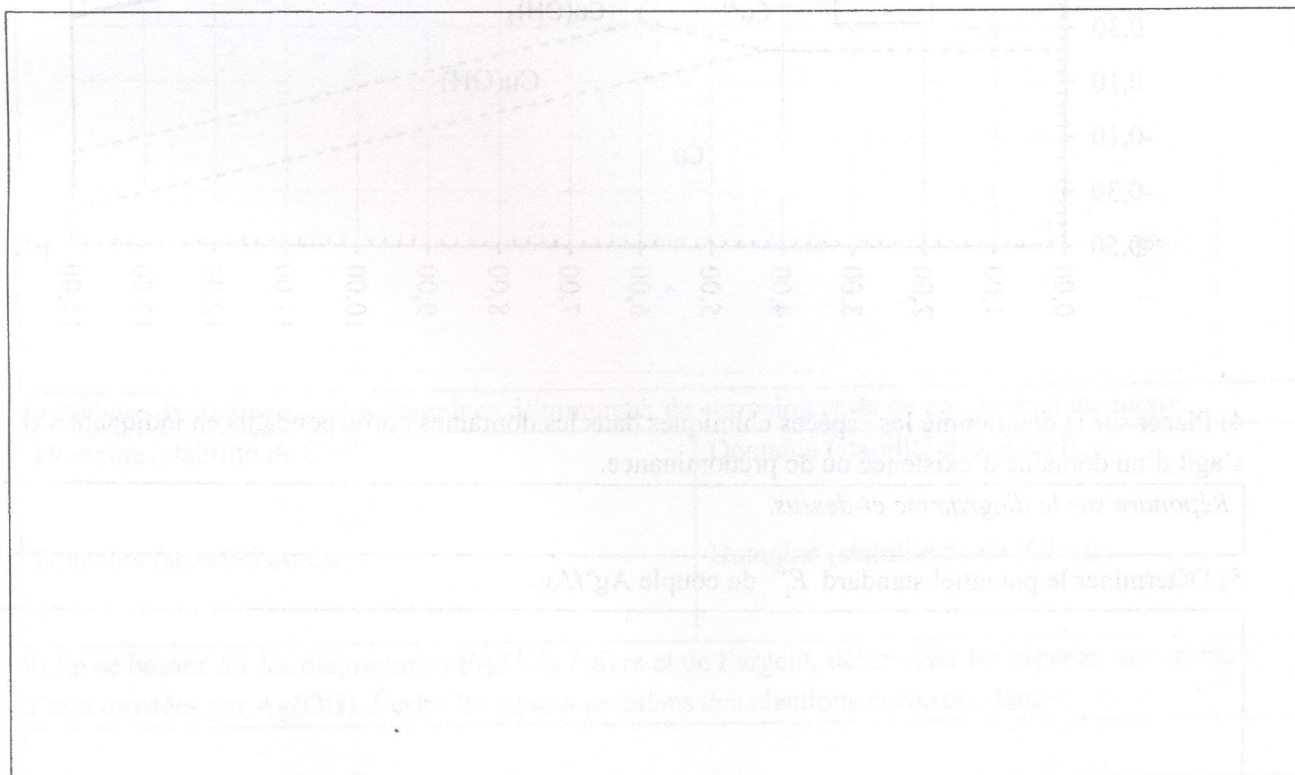
A) Étude préliminaire :

1) L'oxyde d'argent : Ag_2O est l'écriture « déshydratée » de l'hydroxyde d'argent : $\text{Ag}(\text{OH})$. Montrer que le fait de considérer la présence de l'oxyde $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{sd})}$ au lieu de l'hydroxyde $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$ est justifié pour l'étude de la précipitation.

2) Donner le nombre d'oxydation de l'élément argent dans les espèces chimiques suivantes : $\text{Ag}_{(\text{sd})}$, $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$, $\text{Ag}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{AgO}_{(\text{sd})}$ et $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$. Présenter les résultats dans un tableau ordonné par valeurs croissantes du nombre d'oxydation.

n.o(Ag)	Espèces correspondantes

3) Établir les équations des frontières correspondant aux couples $\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$ en milieu acide.



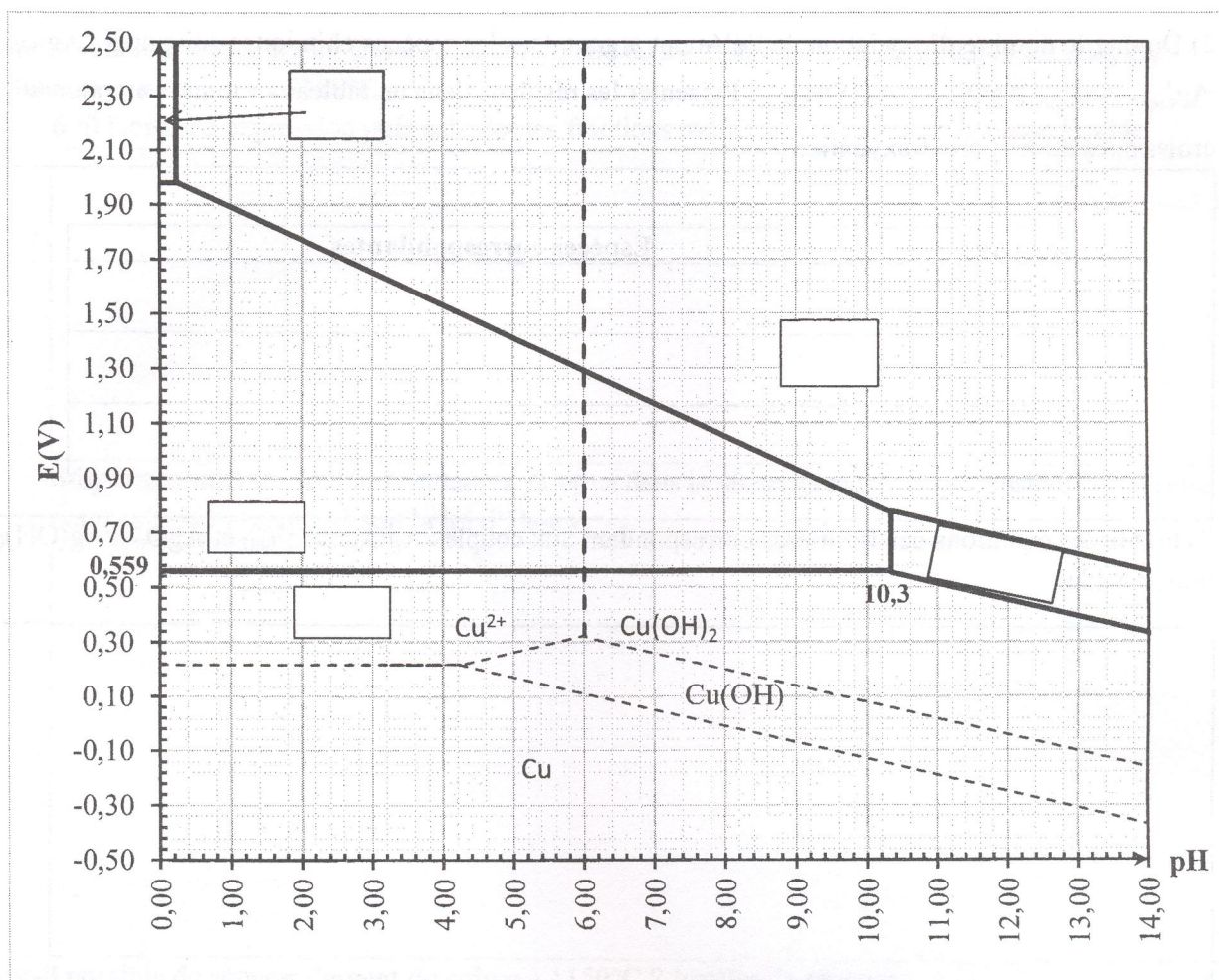
B) Diagrammes E-pH (Pourbaix) :

Sur le diagramme de la page suivante, on a superposé deux diagrammes. L'un en traits discontinus correspondant au cuivre et l'autre en traits gras à l'argent.

Les conventions adoptées pour tracer ces diagrammes sont :

- La concentration totale en élément dissous est égale à la concentration du tracé. $C_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- À la frontière séparant les domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques en élément sont égales.

Pour le diagramme d'argent, seules les espèces suivantes sont considérées : $\text{Ag}_{(\text{sd})}$, $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$, $\text{Ag}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{AgO}_{(\text{sd})}$ et $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$.



4) Placer sur le diagramme les espèces chimiques dans les domaines correspondants en indiquant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.

Répondre sur le diagramme ci-dessus.

5) Déterminer le potentiel standard $E_1^\ominus$ du couple Ag^+/Ag .

Blank area for the answer to question 5.

6) Écrire l'équation-bilan de l'équilibre associé à la constante d'équilibre $K_s \left(\text{Cu}(\text{OH})_{2(sd)} \right)$.

7) Donner l'expression puis calculer la valeur de $K_s \left(\text{Cu}(\text{OH})_{2(sd)} \right)$.

8) Dédurre du diagramme les domaines d'immunité, de corrosion et de de passivation du cuivre.

Domaine (stabilité de Cu^{2+}) :	Domaine (stabilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$) :
Domaine (stabilité de Cu) :	Domaine (stabilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$) :

9) En se basant sur les diagrammes E-pH du cuivre et de l'argent, déterminer les espèces susceptibles d'être oxydées par $\text{Ag}(\text{OH})$. Écrire les équations-bilans des réactions correspondantes.

FIN DE L'ÉPREUVE