

Instructions

- Cette épreuve comporte 14 pages + 2 pages vides.
- 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.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- En cas de besoin utiliser la page vide en fin de 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 16 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ..., 16 sur 16.**

Concours Mathématiques et physique

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations :

- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- p_i^σ : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^φ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase φ .
- L'exposant * signifie corps pur.
- L'exposant $\ominus$ signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Formules brutes :

Méthanol = $(\text{CH}_3\text{-OH})$; N-hexane = $(\text{C}_6\text{H}_{14})$; Acétone = $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$; Chloroforme = (CHCl_3) .

Données numériques :

- Masse molaire atomique (en g.mol^{-1}) : Be = 9,01.

À 298K,

- Potentiels chimiques standard :

Entités	$\text{Sr}_{(\text{sd})}$	Sr^{2+}	$\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	H^+	HO^-
$\mu^\ominus (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	-558,60	-881,20	-236,96	0	0	-157,30

- Potentiels standard d'électrodes à $\text{pH} = 0$:

Couple	$\text{H}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}^{2+} / \text{Sr}$
$E^\ominus (\text{Ox} / \text{red}) / \text{en } (V / \text{ESH})$	0	1,23	-2,89

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- $\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$ (en V).

Conversion :

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

Unité :

$$[\text{J.C}^{-1}] = [\text{Volt}]$$

Problème : cristallographie

Le béryllium « symbole Be » cristallise dans une structure hexagonale compacte. Pour décrire la structure du béryllium, on suppose que l'hypothèse d'un empilement compact de plans de sphères dures tangentes est correcte.

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

2) Quel est la séquence d'empilement des plans compacts dans le réseau hexagonal compact ?

3) En se limitant à une seule maille, dessiner en précisant la tangence entre les atomes, un plan de compacité maximale.

4) Donner les coordonnées réduites des atomes de « Be » dans cette structure.

5) Définir, puis déterminer le motif dans cette structure.

6) Quel est le mode de réseau ? Justifier la réponse.

7) Représenter la trace des atomes de « Be » contenus dans le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (110). Préciser la tangence entre les atomes.

8) Déterminer la valeur du rapport (c/a) idéal d'un empilement hexagonal compact.

--

9) Comparer la valeur du rapport (c/a) expérimental à celle obtenue à la question précédente, sachant que les paramètres de la maille sont : $a = 228,7 \text{ pm}$ et $c = 358,3 \text{ pm}$. Conclure.

--

10) Donner l'expression puis calculer, la masse volumique du béryllium solide.

--

Problème : électrochimie

On se propose de construire le diagramme de Pourbaix du strontium à 298K et sous pression constante égale à 1 bar.

On considère seulement les entités chimiques suivantes : $\text{Sr}_{(\text{sd})}$, Sr^{2+} et $\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$.

La concentration totale en élément dissous est égale à la concentration de tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les potentiels d'électrodes font référence à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

A- Questions préliminaires

1) Un système contenant l'hydroxyde $\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$ en présence d'une solution aqueuse contenant divers électrolytes.

1-a) Établir l'expression du produit de solubilité K_s du solide $\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$ en fonction des potentiels chimiques standards.

--

1-b) Calculer sa valeur.

--	--

1-c) Établir la relation entre les concentrations $[\text{Sr}^{2+}]$, $[\text{H}^+]$ et le produit de solubilité de $\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$.

--	--

1-d) Dédurre l'expression du pH de début de précipitation de $\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$.

--

1-e) Calculer la valeur du pH pour $[\text{Sr}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

--

2) Dans le système décrit précédemment, on plonge une lame de strontium pur. On obtient une demi-cellule électrochimique.

2-a) Écrire l'équation-bilan (1) associée à la cellule électrochimique permettant la mesure du potentiel d'électrode du couple redox mis en jeu.

--

2-b) Exprimer la force électromotrice de la cellule en fonction de la force électromotrice standard et du pH.

--

2-c) Quelle est la relation entre :

i) la force électromotrice de la cellule électrochimique décrite précédemment et le potentiel d'électrode associé au couple redox mis en jeu ?

--

ii) la force électromotrice standard de la cellule électrochimique décrite précédemment et le potentiel standard d'électrode associé au couple redox mis en jeu ?

--

2-d) Déduire l'expression du potentiel d'électrode du couple redox mis en jeu en fonction du potentiel standard d'électrode et du pH.

2-e) Montrer que le potentiel standard d'électrode du couple redox mis en jeu s'écrit en fonction des potentiels chimiques standards des différentes entités qui apparaissent dans l'équation-bilan (1).

2-f) Calculer sa valeur.

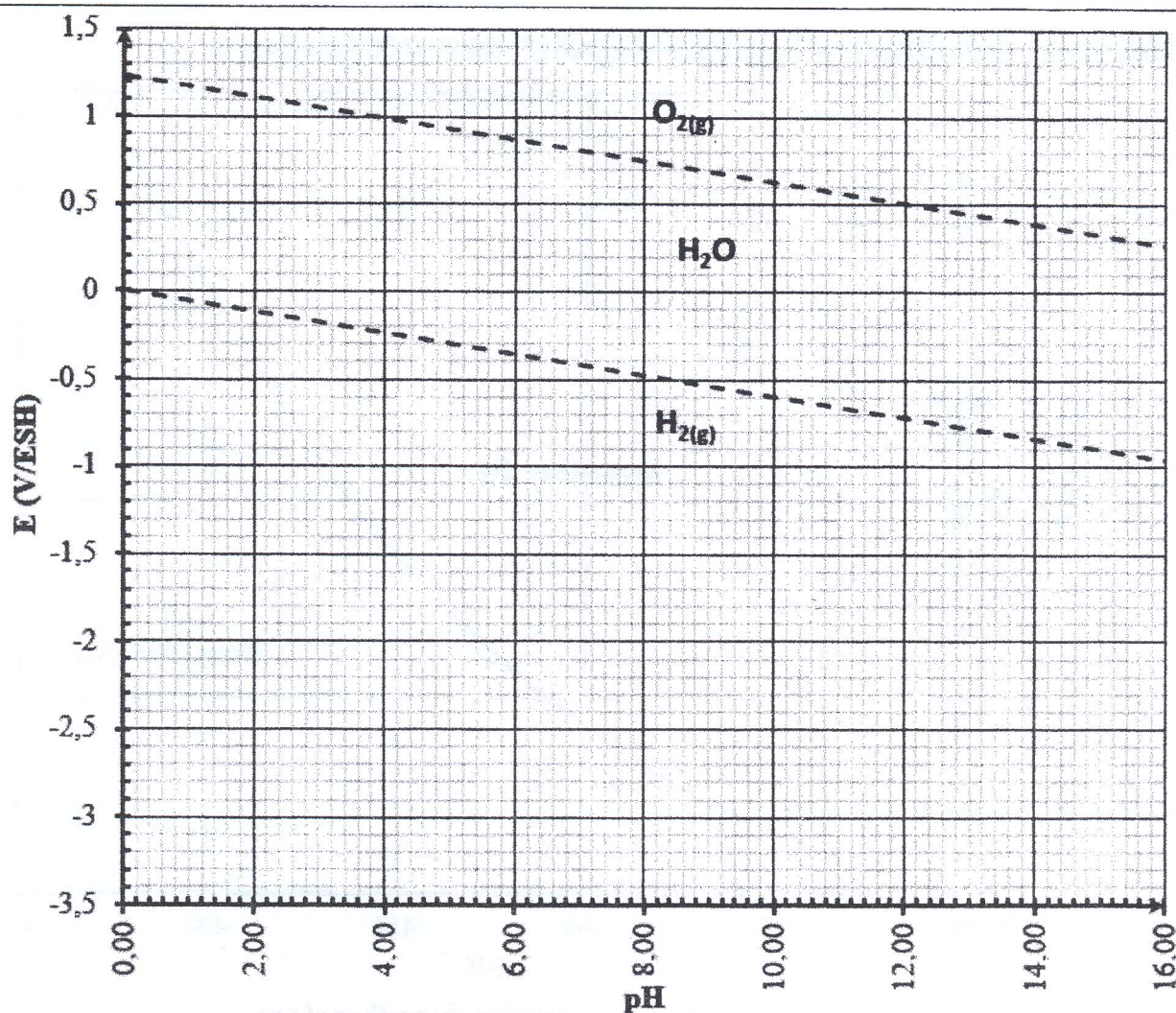
B- Construction du diagramme E-pH

1) Donner le nombre d'oxydation de l'élément strontium dans les entités chimiques précédemment considérées.

Présenter les résultats dans un tableau ordonné par valeurs croissantes du nombre d'oxydation.

2) Écrire les équations bilans des réactions associées aux différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels d'électrodes en fonction du pH.

3) Tracer et indexer le diagramme E-pH du strontium.



Diagrammes de Pourbaix de l'eau (en traits discontinus) et du strontium

C- Utilisation des diagrammes E-pH

1) Quelles frontières ne seraient pas modifiées si l'on changeait la concentration de tracé ?

2) Le strontium peut-il être attaqué en solution aqueuse ? Justifier la réponse.

Problème : équilibres liquide-vapeur des corps purs

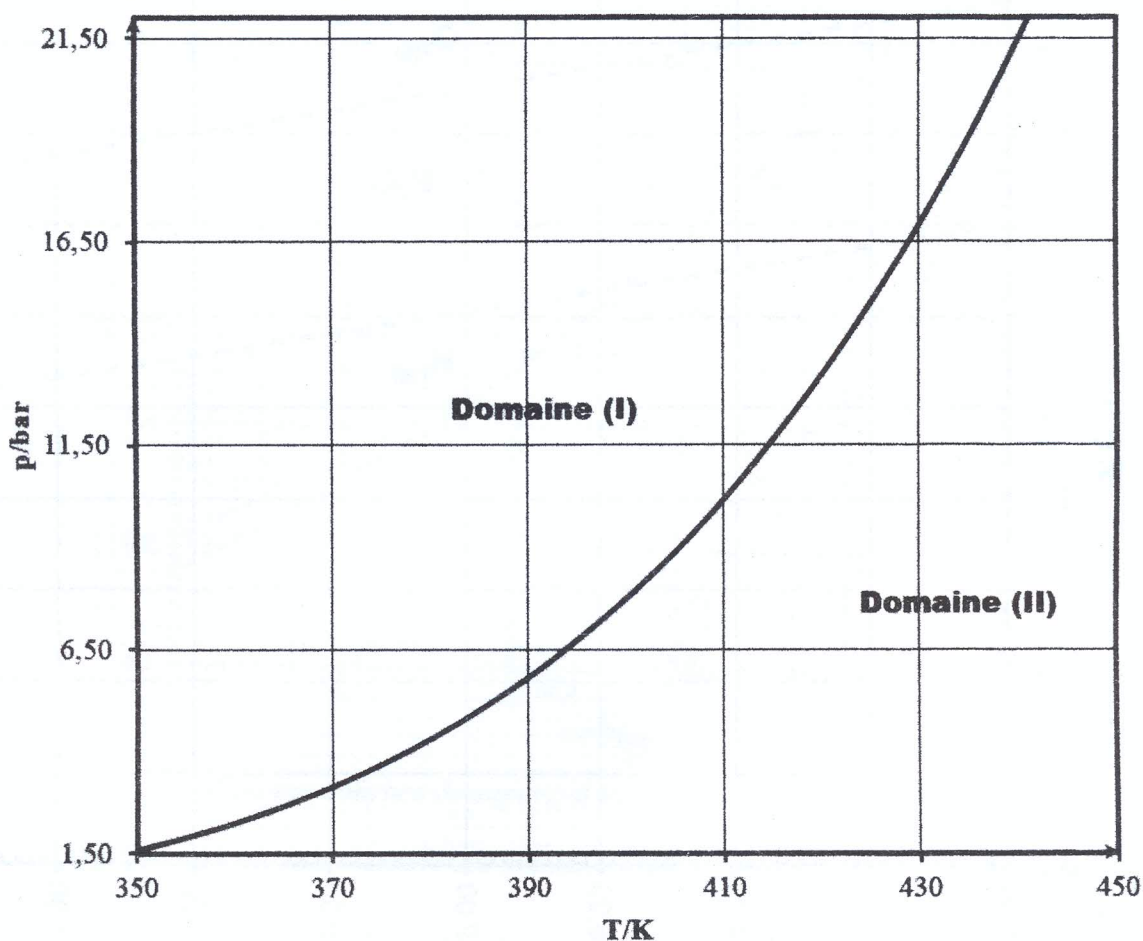


Fig. 1 : Courbe de vaporisation du méthanol pur

1) Préciser la nature des phases dans les domaines (I) et (II) pour le méthanol pur.

Domaine(I) :

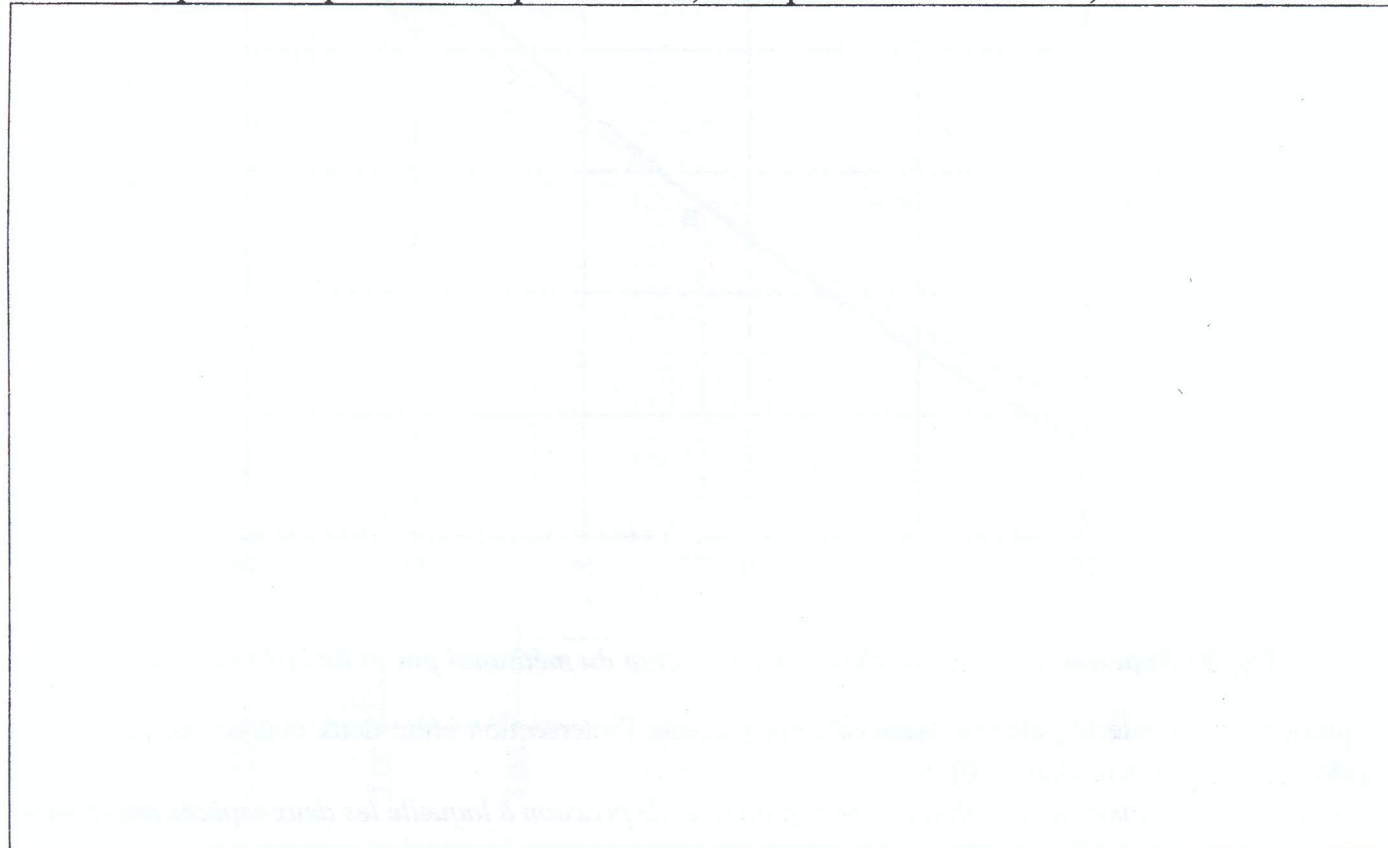
Domaine (II) :

2) Donner la relation de Clapeyron associée à la courbe de vaporisation. Donner la signification des termes qui apparaissent dans cette relation.

3) Montrer ; en donnant les approximations utilisées ; que la pression de vapeur saturante d'un corps pur est une fonction de la température du type :

$$\ln\left(\frac{p^\sigma}{p^\ominus}\right) = A - \frac{B}{T}$$

Dans cette expression la pression est exprimée en bar, la température en Kelvin et A, B sont des constantes.



3-a) Identifier les constantes A et B, puis donner leurs équations aux dimensions.

3-b) Sachant que la pression de vapeur saturante du « méthanol » s'écrit sous la forme :

$$\ln\left(\frac{p^\sigma}{p^\ominus}\right) = 13,257 - \frac{4484,6}{T}$$

i) Déterminer la température de vaporisation standard du méthanol.

ii) Déterminer l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol.

5) Montrer que l'on peut procéder de deux manières différentes pour savoir lequel des deux composés est le plus volatil.

6) Quel est alors le composé le plus volatil, le N-hexane ou le méthanol ?

Problème : étude des équilibre liquide-vapeur dans un système binaire

1) Qu'est-ce qu'un mélange idéal ?

2)

2-a) Quelle est la loi suivie par un mélange liquide idéal en équilibre avec un mélange de gaz parfaits pour tout l'intervalle de composition ? Donner la signification de tous les termes qui apparaissent dans cette loi.

2-b) Démontrer cette loi en utilisant les expressions des potentiels chimiques.

3) Considérons le système binaire chloroforme (1) - acétone (2).

3-a) En supposant que le mélange liquide : chloroforme (1) - acétone (2), est idéal dans tout le domaine de compositions.

i) Établir les expressions des courbes d'équilibres liquide-vapeur $p = f(x_1)$ et $p = f(y_1)$.

--	--

ii) Représenter sur figure 3 (ci-dessous), la courbe $p = f(x_1)$ ainsi obtenue.

À répondre sur la Figure 3

3-b) Des mesures effectuées à 25°C, fournissent les pressions partielles de chloroforme (1) et de l'acétone (2) dans la phase vapeur surmontant la phase liquide pour des compositions exprimées dans l'échelle des fractions molaires x_1 variables.

Le diagramme ci-dessous donne (en trait continu) les variations de ces pressions partielles p_1 et p_2 en fonction de la fraction molaire en phase liquide x_1 .

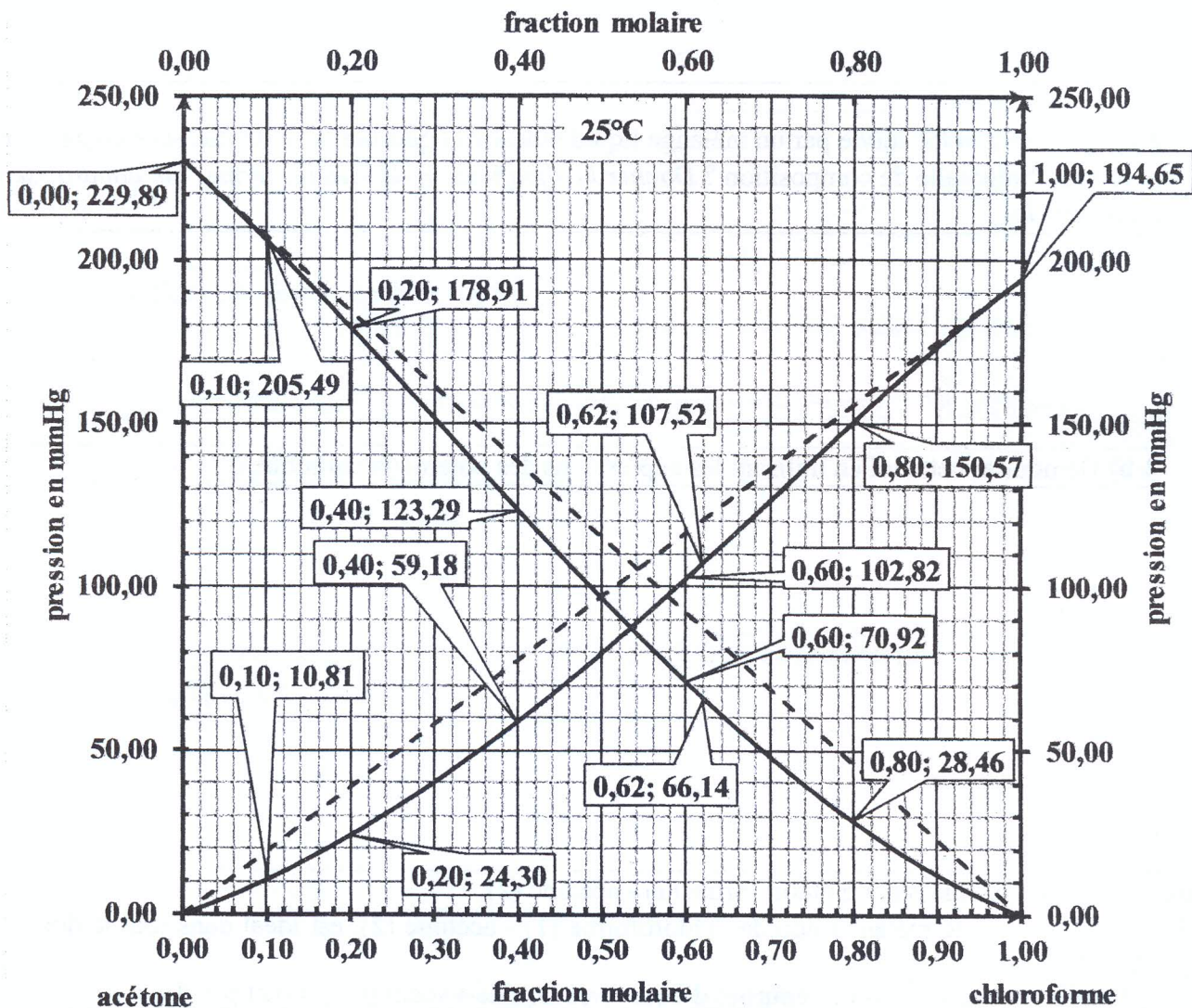


Fig. 3 : mélanges liquides en équilibre avec les vapeurs

i) Les mélanges en phase liquide entre (1) et (2) sont-ils réellement idéaux ? Justifier la réponse.

ii) Comparer les interactions homogènes (1)-(1), (2)-(2) et hétérogènes (1)-(2) dans les mélanges en phase liquide.

iii) Quelles sont les valeurs des pressions de vapeur saturante de (1) et de (2) à 25°C ?

iv) Les mélanges de (1) et (2) se font-ils avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier la réponse.

4) On souhaite tracer l'allure du diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme (à 25°C) du système chloroforme (1) - acétone (2).

4-a) Déduire de la fig. 3, s'il doit apparaître dans ce tracé un maximum ou un minimum de pression (noté Az). Justifier la réponse.

4-b) Citer trois propriétés du mélange liquide dont le point représentatif est situé en Az.

4-c) En se basant sur le graphique ci-dessous, déterminer les coordonnées (x_{Az}, y_{Az}) du point représentatif du mélange Az.

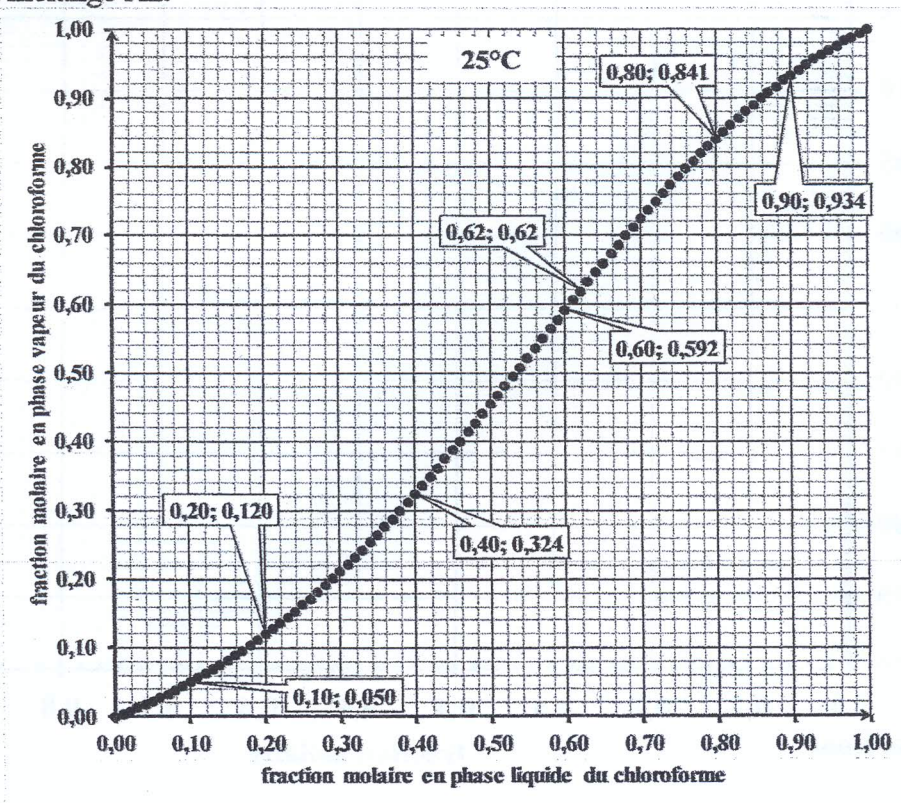


Fig. 4 : fractions molaires de la phase vapeur en fonction des fractions molaires en phase liquide

4-d) En utilisant les figures 3 et 4 et éventuellement quelques résultats obtenus précédemment, tracer le plus précisément possible l'allure du diagramme binaire isotherme (à $\theta = 25^\circ\text{C}$).

4-e) Indiquer la nature des différentes phases présentes dans tous les domaines.

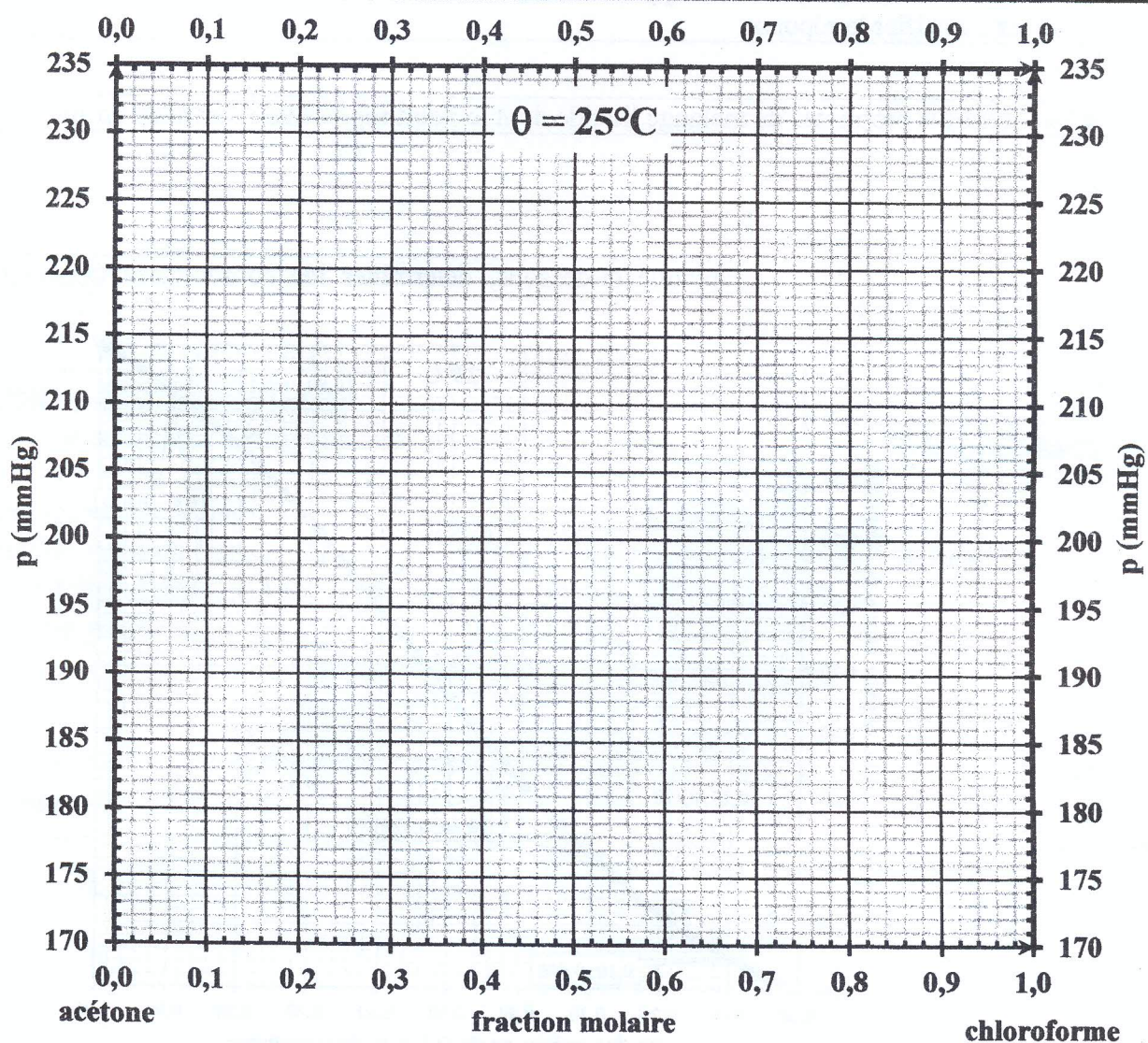


Fig. 5 : diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme du système chloroforme (1) - acétone (2).

FIN DE L'ÉPREUVE