



Concours en Technologie

Epreuve de Chimie

Durée : 2 Heures	Date : 6 Juin 2000	Heure : 8 H	Nb pages : 2
Barème : Problème I: 5 points	Problème II: 5 points	Problème III: 10 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

A. Le bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ réagit sur l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ pour donner du dioxyde de carbone et du chrome (III) Cr^{3+} .

- A.1. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu.
- A.2. Préciser si les ions hydrogène jouent le rôle de catalyseur ou de réactif.
- A.3. Quelle équation de vitesse peut-on prendre par hypothèse pour cette réaction ?
- A.4. Peut-on penser que cette réaction est élémentaire ?

B. On prépare à $25^\circ C$ une solution 0,2 M en acide oxalique et 0,01 M en bichromate de potassium en présence d'un excès d'acide sulfurique 2 M. Cette solution est répartie en plusieurs essais identiques de même volume V . A un instant t donné on ajoute à l'un des essais de l'iodure de potassium KI en net excès et on dose le diiode libéré par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration molaire égale à $c \text{ mol.L}^{-1}$. Le tableau suivant indique les volumes V_1 de $Na_2S_2O_3$ utilisés pour doser les prises d'essais de volume V .

temps/(min)	0	8	17	33	43,5	70,5
$V_1/(cm^3)$	31,3	21,7	14,45	6,25	4,25	1,25

B.1. Montrer que dans les conditions expérimentales envisagées l'équation de vitesse prise par hypothèse peut s'écrire d'une manière plus simple.

B.2. Montrer que la molarité de $Cr_2O_7^{2-}$ peut s'écrire sous la forme: $[Cr_2O_7^{2-}] = \text{constante } V_1$.

B.3. Exprimer cette constante en fonction de V et de c .

B.4. Montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

B.5. Calculer la valeur de la constante cinétique apparente.

PROBLEME II

Le molybdène donne lieu à un fluorure de structure cubique dont le paramètre de maille est: $a = 3,898 \text{ \AA}$. Le molybdène occupe le centre de la maille et les ions fluorure occupent le centre des faces.

1°) Proposer une représentation en perspective de cette maille.

2°) Donner la projection cotée de cette maille sur le plan (xoy).

3°) Quelle est la formule de ce fluorure ?

4°) Calculer la masse volumique (en g.cm^{-3}) de ce composé.

5°) Déterminer la coordinence de chaque ion.

6°) Quelle est la nature de la liaison Mo-F dans ce composé sachant que les rayons de l'ion fluorure et de l'ion molybdène valent $1,36 \text{ \AA}$ et $0,62 \text{ \AA}$ respectivement ?

Données: Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : Mo = 95,94 ; F = 19,00.
Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02.10^{23}$

PROBLEME III

A) Les pressions de vapeur du chloroforme pur (A) et du méthanol pur (B) sont données par les deux relations suivantes:

- Pour le chloroforme CHCl_3 : $\log_{10}P(\text{A}) = 7,77 - 1170,97/(\theta + 90,76)$;

- Pour le méthanol CH_3OH : $\log_{10}P(\text{B}) = 8,212 - 1582,27/(\theta + 128,32)$

où la température θ est exprimée en $^\circ\text{C}$ et la pression P est exprimée en bar.

A-1) Calculer les températures d'ébullition du méthanol et du chloroforme sous la pression de 1 bar.

A-2) Expliquer la différence entre les valeurs trouvées pour les températures d'ébullition des deux corps purs.

B) Le diagramme liquide-vapeur méthanol-chloroforme présente un point azéotropique à la température $\theta = 52,5^\circ\text{C}$. La fraction molaire de l'azéotrope est égale à 0,35 en méthanol.

B-1) Donner l'allure de ce diagramme sous la pression de 1 bar.

B-2) On procède à une distillation fractionnée d'un mélange méthanol - chloroforme à 70% molaire en méthanol.

Qu'obtient-on comme résidu et comme distillât?

B-3) Comment peut-on différencier un mélange azéotropique d'un corps pur ?

B-4) Représenter sur le même schéma que celui de la question B-1) l'allure qu'aurait le diagramme si l'étude est faite sous la pression de 0,5 bar.