



Concours Technologique

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 8 Juin 2004 Heure : 8 H Durée : 2 Heures Nbre pages : 3
Barème : / 20 Problème I : 4 points - Problème II : 8 points - Problème III : 8 points

L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé. Tout autre document est interdit.

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

PROBLÈME I

L'analyse du diagramme température, pression (T,P) du bismuth montre une diminution de la température de fusion de $3,5 \cdot 10^{-3}$ K pour une augmentation de pression de 1 atm.

- 1) Quel est le signe du volume de fusion $\Delta_{\text{fus}} V$ pour le bismuth?
- 2) Calculer la variation du volume de fusion $\Delta_{\text{fus}} V$ au cours de la fusion du bismuth. On admettra que cette variation est indépendante de la pression.
- 3) En déduire la température de fusion du bismuth sous la pression de 100 atm.
- 4)
 - a) Représenter l'allure du diagramme de phases unaire du bismuth dans le plan (T,P) en précisant les points particuliers. Le tracé à l'échelle n'est pas exigé.
 - b) Indexer ce diagramme en précisant les états physiques dans chaque domaine et sur chaque courbe d'équilibre.
- 5) On refroidit sous pression constante égale à 1 atm du bismuth de 2000°C jusqu'à la température ambiante.
 - a) Représenter dans le plan température, temps (T,t) l'allure de la courbe de refroidissement.
 - b) Préciser sur chaque branche de la courbe de refroidissement les phénomènes observés.

Données:

Constante des gaz parfaits: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
Température normale de fusion du Bismuth : $T_{\text{fus}} = 271^\circ\text{C}$.
Température normale d'ébullition du Bismuth : $T_{\text{eb}} = 1560^\circ\text{C}$.
Enthalpie normale de fusion du Bismuth : $\Delta H_{\text{f},298}^\circ \text{ Bi (sd)} = 11,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
Pression au point triple : $P_{\text{C}} = 6,25 \cdot 10^{-10} \text{ atm}$.
Température critique : $T_{\text{C}} = 4347^\circ\text{C}$.

PROBLÈME II

Soit la réaction: $\frac{4}{3} \text{ Bi (sd)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{ Bi}_2\text{O}_3(\text{sd})$ (1)
pour laquelle l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ$ est donnée par la relation :

$$\Delta_r G_1^\circ = -382,27 + 179,73 \cdot 10^{-3} T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

valable dans l'intervalle de température compris entre 300 et 544 K.

- 1) Déterminer la pression du dioxygène à l'équilibre à la température de 500 K.
- 2) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^\circ$ pour cette même réaction dans l'intervalle de température compris entre 544 et 1050 K.
- 3) L'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_3^\circ$ pour la réaction :



dans l'intervalle de température compris entre 300 K et 1050 K est donnée par la relation:

$$\Delta_r G_3^\circ = -221 - 0,179 T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

- a) Peut-on réduire l'oxyde de bismuth par le carbone à 300 K et sous une pression de 1 bar ?
- b) A partir de quelle température la réduction de l'oxyde de bismuth est-elle possible spontanément dans les conditions standards ?
- 4) Calculer la pression de CO à l'équilibre à 800 K.
- 5) Proposer deux méthodes pour améliorer le rendement de la réaction de réduction de l'oxyde de bismuth par le carbone.

Données:

Constante des gaz parfaits: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Température normale de fusion du Bismuth : $T_{\text{fus}} = 271^\circ\text{C}$.

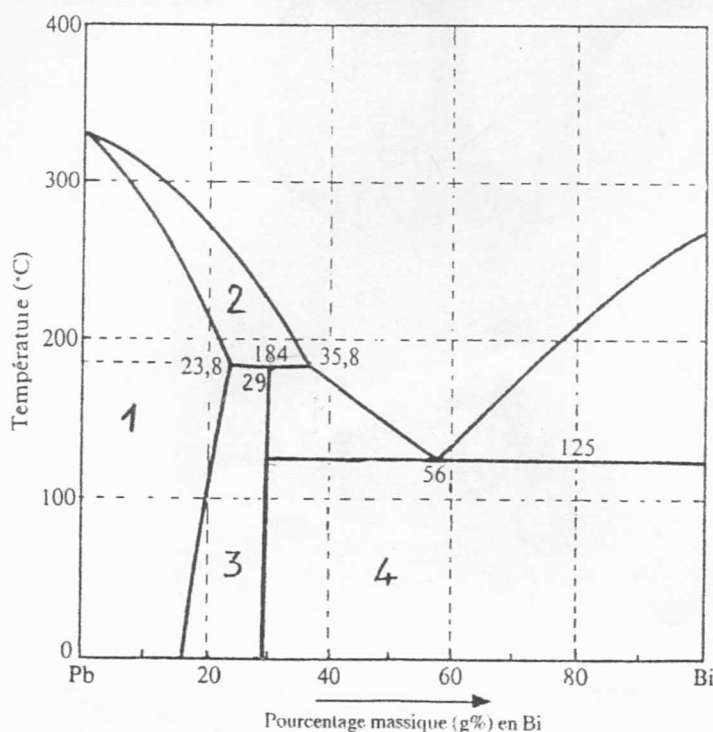
Température normale de fusion de l'oxyde de Bismuth Bi_2O_3 : $T_{\text{fus}} = 825^\circ\text{C}$.

Température normale de fusion du carbone graphite : $T_{\text{fus}} > 1500^\circ\text{C}$.

Enthalpie normale de fusion du Bismuth : $\Delta H_{f,298}^\circ \text{ Bi (sd)} = 11,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

PROBLÈME III

La figure ci-dessous représente le diagramme de phases isobare (composition en pourcentage massique, température) simplifié du système plomb-bismuth (Pb-Bi).



- le
- 1) Préciser la formule chimique du composé intermédiaire A.
 - 2) Indiquer les constituants et les phases dans les domaines 1; 2 ; 3 et 4.
 - 3) Déterminer la solubilité du bismuth dans le plomb solide à 100°C et à 184°C .
 - 4)
 - a) Tracer la courbe de solidification d'un alliage plomb-bismuth dont la fraction massique du bismuth Bi est égale à 20%.
 - b) Indiquer les phénomènes observés sur chaque branche de la courbe.
 - 5) Ecrire les équations des équilibres invariants à 125°C et à 184°C en précisant la nature de la transformation.
 - 6) On refroidit un mélange liquide renfermant 5,8 g de bismuth et 14,2 g de plomb sous pression constante jusqu'à une température:
 - a) très légèrement supérieure à 184°C ?
 - b) très légèrement inférieure à 184°C ?Quelle est dans chaque cas la masse de chacune des phases en présence ?
 - 7) Le composé intermédiaire A est en réalité une solution solide (Pb-Bi) dont la fraction massique en bismuth varie avec la température. Ainsi cette fraction massique est comprise entre 29% et 42% à 125°C et entre 29% et 32% à 0°C . Représenter alors l'allure réelle du diagramme de phases isobare du système plomb-bismuth (Pb-Bi).

Fin.