



**Concours Nationaux d'Entrée aux
Cycles de Formation d'Ingénieurs**

Session : **2012**

Concours : **Technologie**

Epreuve de : **Chimie**

Durée : **2 Heures**

République Tunisienne
MINISTÈRE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Signature des enseignants

**Concours Nationaux d'Entrée aux
Cycles de Formation d'Ingénieurs**

Session : **2012**

Concours : **Technologie**

Epreuve de : **Chimie** Durée : **2 Heures**



Nom :

Prénom :

Date & lieu de naissance :

Etablissement d'origine :

N° C.I.N ou N° du passeport pour les étrangers :

--	--	--	--	--	--	--	--

Série :

--	--	--

Identifiant :

--	--	--	--	--	--

Ne rien écrire ici

Nombre de
cahiers remis

Nombre de
cahiers remis

Ne rien écrire ici

Barème

Problème I	2,50 pts
Problème II	4,50 pts
Problème III	3,75 pts
Problème IV	9,25 pts

Instructions

- Cette épreuve comporte 10 pages.
- Tout résultat devra 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 unité fausse ne seront pas comptabilisés.

Données relatives à l'ensemble du sujet

On supposera que :

- Les enthalpies et les entropies de la réaction sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.
- Les gaz sont parfaits et les solides sont purs.

Données numériques :

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

Rayons ioniques (pm) : Ion lithium = 68 ; ion fluorure = 136.

Masses molaires (g.mol^{-1}) : $\text{UF}_6 = 352,02$; $\text{F} = 19,0$ et $\text{H} = 1,0$.

Charge de l'électron : $e = -1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Données thermodynamiques à 298,15 K, supposées indépendantes de la température :

	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{HF}_{(\text{g})}$	$\text{ZnF}_{2(\text{sd})}$	$\text{ZnO}_{(\text{sd})}$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	-241,8	-273,3	-764,4	-350,5
$S^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	188,8	173,8	73,7	40,3
potentiel chimique standard $\mu_{298\text{K}}^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	-228,4	-270,5	?	-321,3

Conversions:

1 bar $\approx$ 1 atm = 760 mmHg.

1 D = $3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$

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

Problème I : atomistique

Le fluor occupe la deuxième ligne et l'avant dernière colonne du tableau périodique.

1) Comment appelle-t-on les éléments qui, dans la classification périodique, appartiennent à la même colonne (ou famille) que le fluor.

2) Donner le nombre d'électrons de valence du fluor.

3) Donner la configuration électronique du fluor dans son état fondamental.

4) Donner la représentation de Lewis de cet atome.

5) Sachant que l'iode $_{53}\text{I}$, le chlore $_{17}\text{Cl}$, et le brome $_{35}\text{Br}$ appartiennent à la même colonne que le fluor, attribuer à chacun des éléments (I, F, Br et Cl) son électronégativité (échelle de Pauling) : 2,5 ; 2,8 ; 3,0 et 4,0.

6) Le moment dipolaire du fluorure d'hydrogène HF vaut 1,82 D. La longueur de la liaison H—F est 0,917 Å. Déterminer le pourcentage d'ionicté de la liaison H—F. Conclure.

Problème II : cristallographie

Préliminaire :

1) Rappeler les positions et les nombres des sites octaédriques (O) et tétraédriques (T) dans une maille cubique à faces centrées.

2) Établir les expressions permettant le calcul des rayons de ces sites en fonction du rayon « r » de l'atome.

Structure du fluorure de lithium :

Le fluorure de lithium est un cristal ionique de type chlorure de sodium, il est utilisé comme matériau pour fabriquer des prismes pour les spectrophotomètres.

3) Quels sont les sites occupés par l'ion lithium ?

4) Préciser la coordinnence de l'ion lithium par rapport à l'ion fluorure.

5) Donner les coordonnées réduites des ions lithium dans cette structure.

6) En se limitant à une seule maille, représenter la trace des ions sur un plan contenant deux axes A_3 sécants.

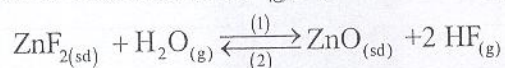
7) Donner l'expression puis calculer :

7-a) le paramètre « a » de la maille, en supposant que les anions et les cations sont tangents.

7-b) la compacité de ce cristal.

Problème III : équilibre chimique

On se propose d'étudier la réaction d'obtention de $\text{HF}_{(g)}$ à partir de $\text{ZnF}_{2(s)}$:



1) Dans quel sens évolue le système initialement à l'équilibre lors :

1-a) d'une compression à température constante ?

1-b) d'une faible addition de $\text{ZnF}_{2(s)}$ à température et volume constants ?

2) En précisant la signification de chaque terme, donner l'expression puis calculer la variance d'un système contenant seulement les substances écrites dans l'équation chimique ci-dessus ?

3) Peut-on choisir arbitrairement pour ce système :

3-a) le volume, la température et la pression partielle de HF ? Justifier.

3-b) la pression partielle de HF (p_{HF}) et la fraction molaire d'eau en phase vapeur ($y_{\text{H}_2\text{O}}$) ? Justifier.

4) Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cet équilibre.

5) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298,15 K.

6) Calculer l'entropie standard de la réaction à 298,15 K.

7) En déduire l'expression de $\Delta_r G^0$ en fonction de la température T.

7-a) Calculer la valeur de $\Delta_r G^0$ à 298,15 K.

7-b) Déduire la valeur du potentiel chimique standard à 298,15 K de $\text{ZnF}_{2(\text{sd})}$.

Problème IV : étude du système HF-UF₆

On supposera que les gaz ont un comportement parfait et que les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans les domaines considérés et que l'effet de la pression est négligeable sur les équilibres entre phases condensées.

Diagramme des phases de hexafluorure d'uranium UF₆ pur

1) Compléter le tableau suivant :

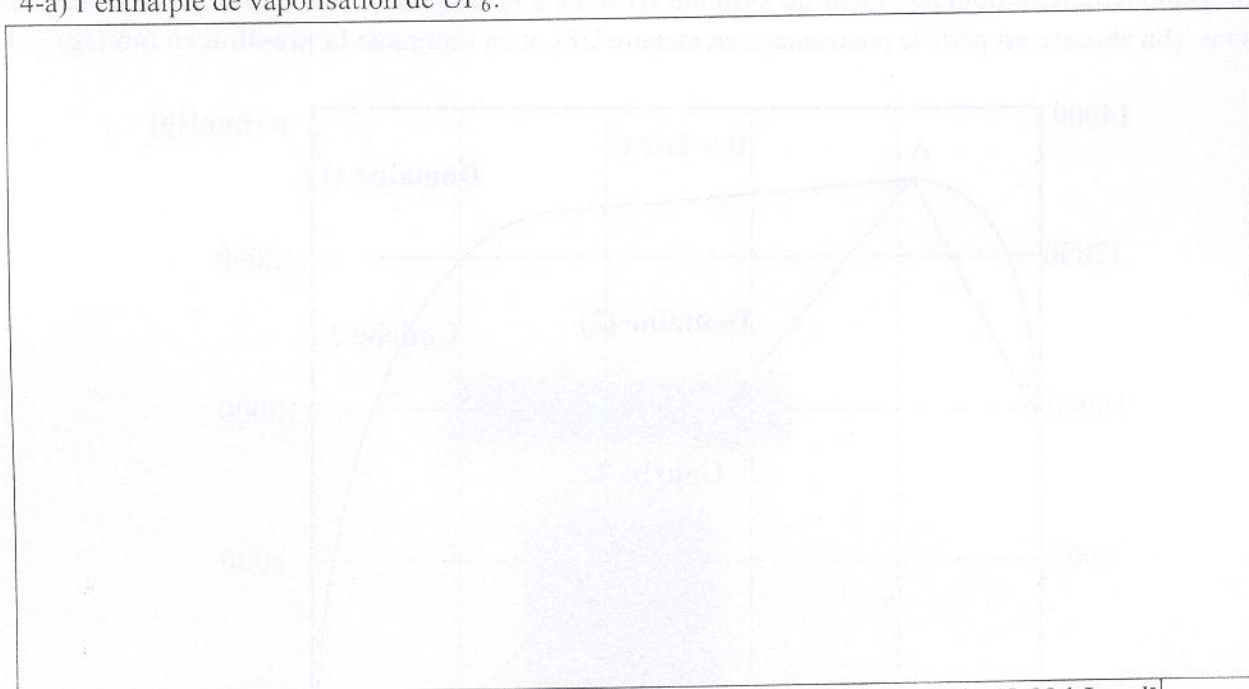
		Équilibre liquide-vapeur	Équilibre solide-vapeur
système		vapeur UF₆ ↑ ↓ UF₆ liquide	vapeur UF₆ ↑ ↓ UF₆ solide
a)	phénomène		
b)	fraction molaire en phase liquide ou solide	$x_{\text{UF}_6} =$	
c)	fraction molaire en phase vapeur	$y_{\text{UF}_6} =$	
d)	expression de potentiel chimique en phase liquide ou solide.	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{liq}} =$	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{sd}} =$
e)	expression de potentiel chimique en phase vapeur.	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{vap}} =$	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{vap}} =$
f)	condition d'équilibre		
	tension de vapeur (mmHg).	$\log_{10}(p) = 7,538 - \frac{1511}{T(K)}$	$\log_{10}(p) = 10,646 - \frac{2559}{T(K)}$

2) Calculer la température de sublimation standard de UF₆.

3) Déterminer les conditions (p et T) pour que UF₆ coexiste sous les trois phases liquide, vapeur et solide.

4) Établir les expressions puis calculer à la température du point triple :

4-a) l'enthalpie de vaporisation de UF_6 .



4-b) l'enthalpie de fusion de UF_6 sachant que l'enthalpie de sublimation est de $48,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

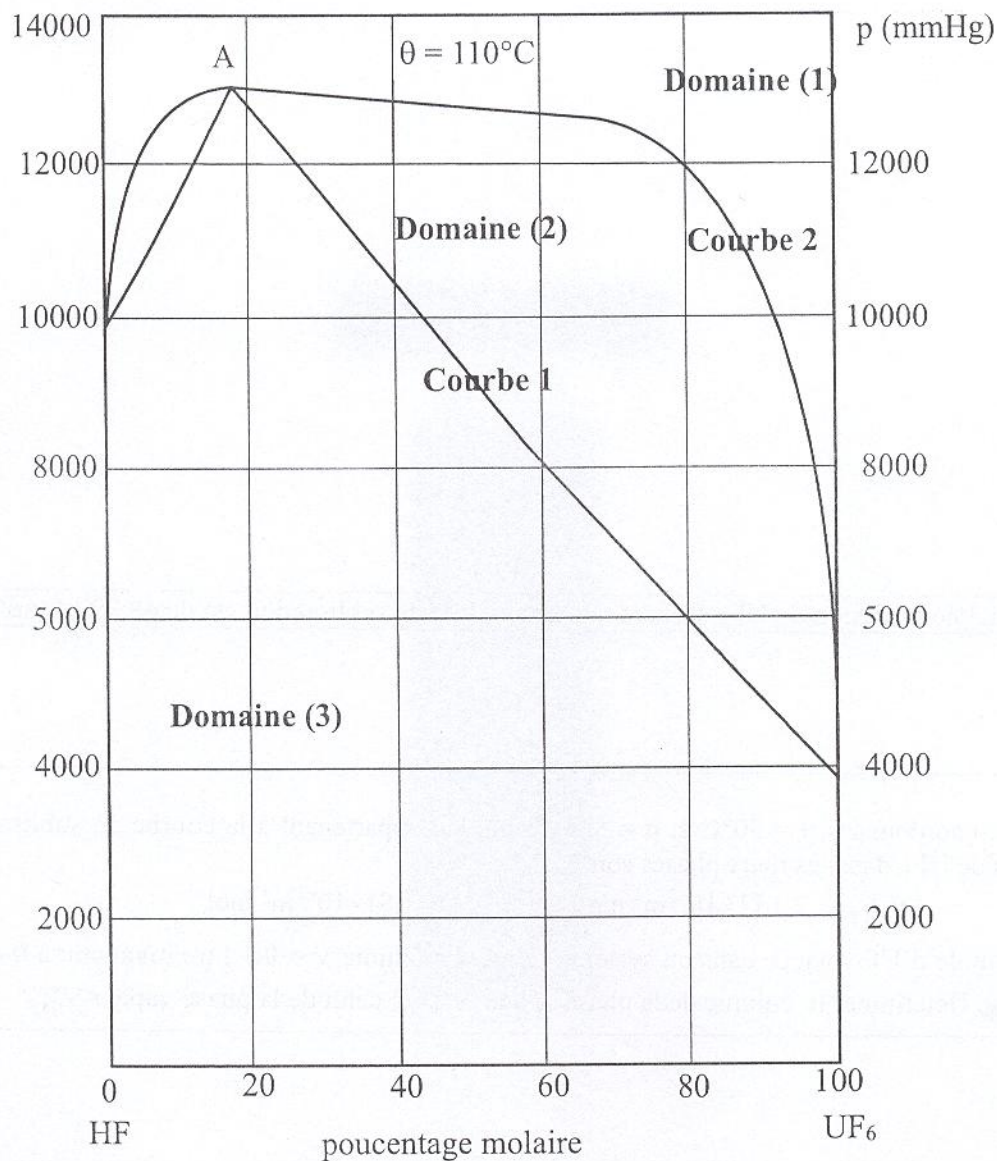
5) En un point de coordonnées $\theta = 50^\circ\text{C}$ et $p = 533,43 \text{ mmHg}$ appartenant à la courbe de sublimation, les volumes molaires de UF_6 dans les deux phases sont :

$$V_{m,\text{UF}_6}^{\text{sd}} = 7,132 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } V_{m,\text{UF}_6}^{\text{vap}} = 1,81 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Considérons une mole d' UF_6 placée dans un système fermé de volume $V = 0,1 \text{ litre}$ maintenu à $\theta = 50^\circ\text{C}$ et $p = 533,43 \text{ mmHg}$. Déterminer le volume de la phase solide $V_{\text{UF}_6}^{\text{sd}}$ et celui de la phase vapeur $V_{\text{UF}_6}^{\text{vap}}$.

Diagramme binaire

Le diagramme binaire liquide-vapeur du système HF-UF₆ à la température de 110°C est représenté ci-dessous. (En abscisse est porté le pourcentage en molaire UF₆ et en ordonnée la pression en mmHg).



6)

6-a) Préciser les phases présentes dans les différents domaines du diagramme, numérotés de (1) à (3).

Domaine (1) :

Domaine (2) :

Domaine (3) :

6-b) Indiquer le nom des courbes frontières.

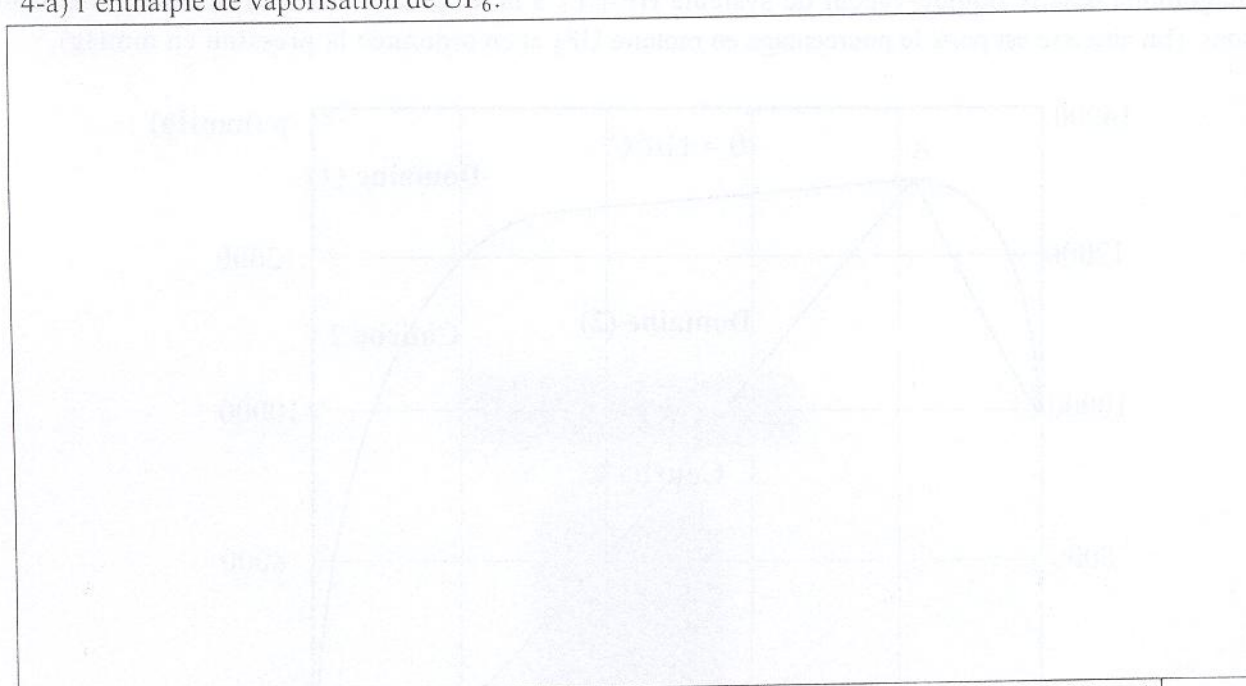
Courbe 1 :

Courbe 2 :

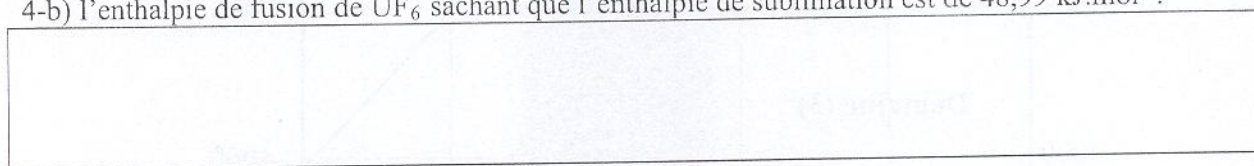
6-c) Quelles sont les différences entre un mélange azéotrope tel que le point «A» et un corps pur.

4) Établir les expressions puis calculer à la température du point triple :

4-a) l'enthalpie de vaporisation de UF_6 .



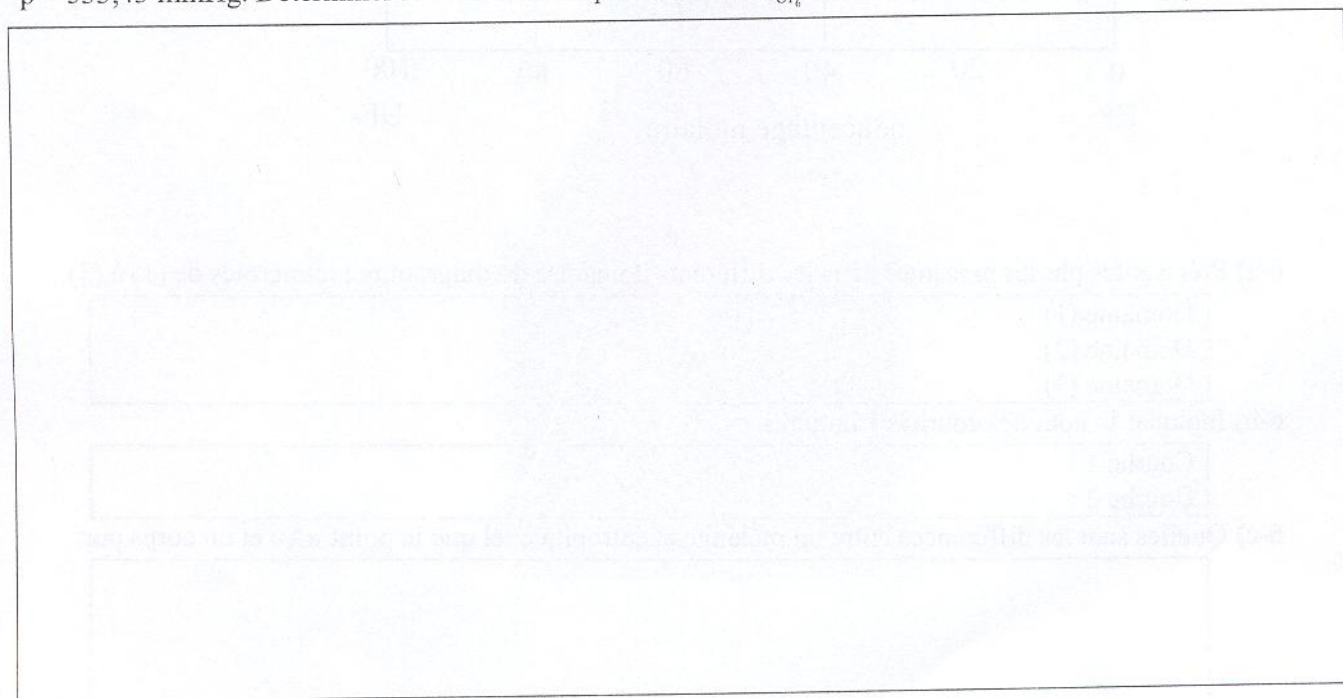
4-b) l'enthalpie de fusion de UF_6 sachant que l'enthalpie de sublimation est de $48,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$.



5) En un point de coordonnées $\theta = 50^\circ\text{C}$ et $p = 533,43 \text{ mmHg}$ appartenant à la courbe de sublimation, les volumes molaires de UF_6 dans les deux phases sont :

$$V_{m,\text{UF}_6}^{\text{sd}} = 7,132 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } V_{m,\text{UF}_6}^{\text{vap}} = 1,81 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Considérons une mole d' UF_6 placée dans un système fermé de volume $V = 0,1 \text{ litre}$ maintenu à $\theta = 50^\circ\text{C}$ et $p = 533,43 \text{ mmHg}$. Déterminer le volume de la phase solide $V_{\text{UF}_6}^{\text{sd}}$ et celui de la phase vapeur $V_{\text{UF}_6}^{\text{vap}}$.



6-d) On procède à une distillation fractionnée d'un mélange liquide UF_6 -HF à 15% molaire en UF_6 .
Qu'obtient-on comme résidu et comme distillat ? Justifier.

7) Représenter l'allure de la courbe d'analyse de pression obtenue lors de la compression progressive de la vapeur de composition $\%y_{\text{UF}_6} = 80\%$, entre 4000 mmHg et 14000 mmHg,

8) En maintenant la pression constante égale à 8000 mmHg et à la température de 110°C , on ajoute progressivement d' UF_6 à un système constitué de 1 g de HF pur. Donner l'expression puis calculer la masse minimale d' UF_6 qu'il faut ajouter pour obtenir un système biphasé.

9) On augmente la pression sur un mélange gazeux de composition molaire en HF = 20% de 2000 jusqu'à 14000 mmHg.

9-a) Représenter sur le diagramme le chemin suivi par le point représentatif de la phase liquide au cours de cette compression.

à effectuer sur le diagramme précédent

9-b) Une mole de ce mélange est portée à 8000 mmHg, à la température 110°C. Déterminer :

i) les quantités de matière des phases en équilibre sous cette pression.

ii) la quantité de matière de HF contenue dans chacune des phases.

Fin de l'épreuve