

Instructions

- Cette épreuve comporte 12 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 fautive 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 12 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.**

Concours Technologie

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.

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 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.

Rayons atomiques (pm) : argent (Ag) = 144 et cuivre (Cu) = 128.

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 :

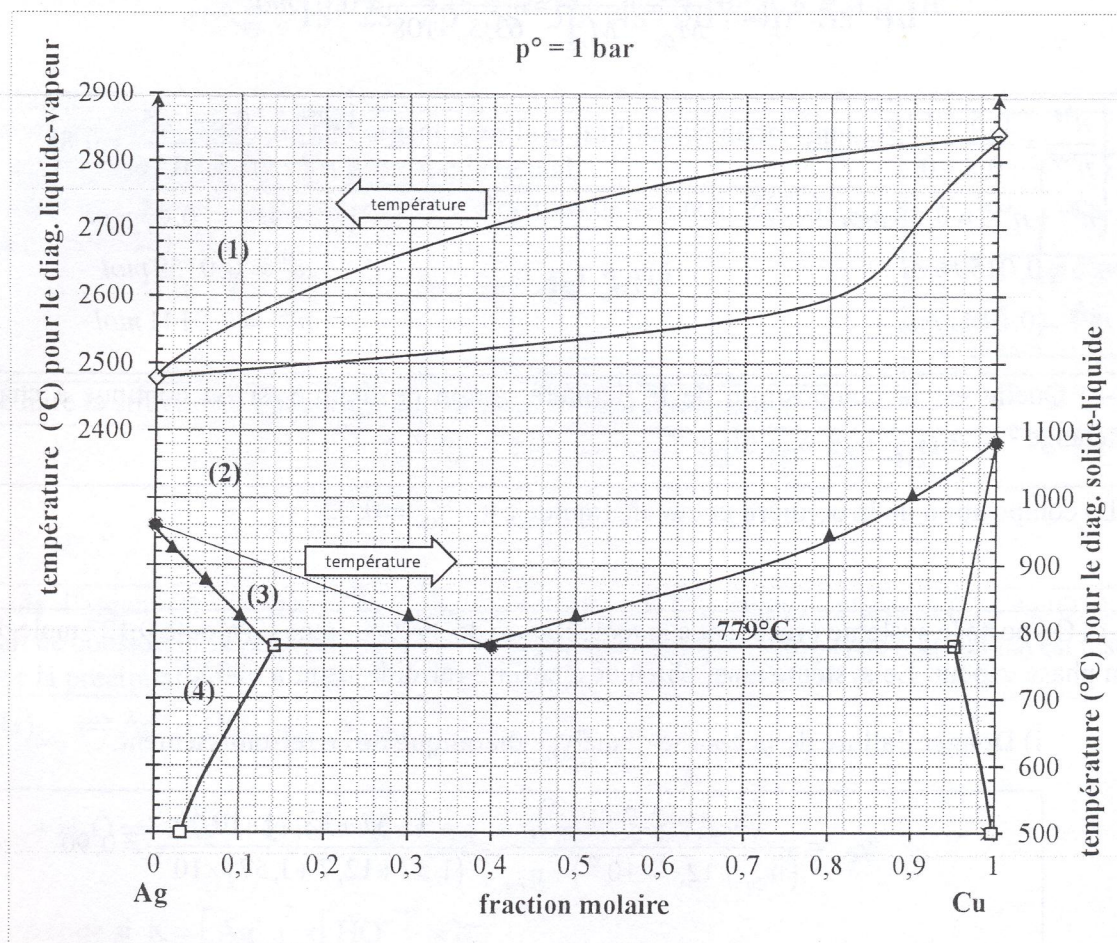
$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa.}$$

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

On rappelle : l'air contient en pourcentages molaires : 20 % de dioxygène et 80% de diazote.

Problème I : diagrammes binaires-cristallographie

On donne les diagrammes d'équilibres liquide-solide et liquide-vapeur des mélanges argent-cuivre sous la pression de 1 bar.



1) Indiquer la nature des phases présentes dans les domaines numérotés de (1) à (4).

Domaine (1) : vapeur	Domaine (3) : α + liquide
Domaine (2) : liquide	Domaine (4) : α : solution solide de Cu dans Ag.

2) Un mélange formé de 1,70 g d'argent et de 1,00 g de cuivre pris initialement à 2400°C est chauffé.

2-a) Dans quelle état physique se trouve le mélange considéré à la température 2400°C ?

$$x_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{m_{Cu} + m_{Ag} \times \frac{M_{Cu}}{M_{Ag}}} = \frac{1}{1 + 1,7 \times \left(\frac{63,5}{108}\right)} = 0,5$$

À 2400°C, le mélange se trouve à l'état liquide.

2-b) À quelle température apparaissent les premières bulles de vapeur ?

Les premières bulles de vapeur apparaît à 2540°C

2-c) Donner les expressions puis calculer les quantités de matière de la vapeur et du liquide en équilibre à 2600°C ?

$$n_{tot} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} + \frac{m_{Ag}}{M_{Ag}} = \frac{1}{63,5} + \frac{1,7}{108} = 0,03 \text{ mol}$$

$$\begin{cases} \frac{n^{liq}}{n^{vap}} = \frac{0,5-0,16}{0,8-0,5} = 1,13 \\ n^{liq} + n^{vap} = 0,03 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n^{liq} = 0,0159 \text{ mol}$$

$$n^{vap} = 0,0141 \text{ mol}$$

$$\begin{cases} \frac{n^{vap}}{n^{liq}} = \frac{0,8-0,5}{0,5-0,16} = 0,88 \\ n^{liq} + n^{vap} = 0,03 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n^{liq} = 0,0159 \text{ mol}$$

$$n^{vap} = 0,0141 \text{ mol}$$

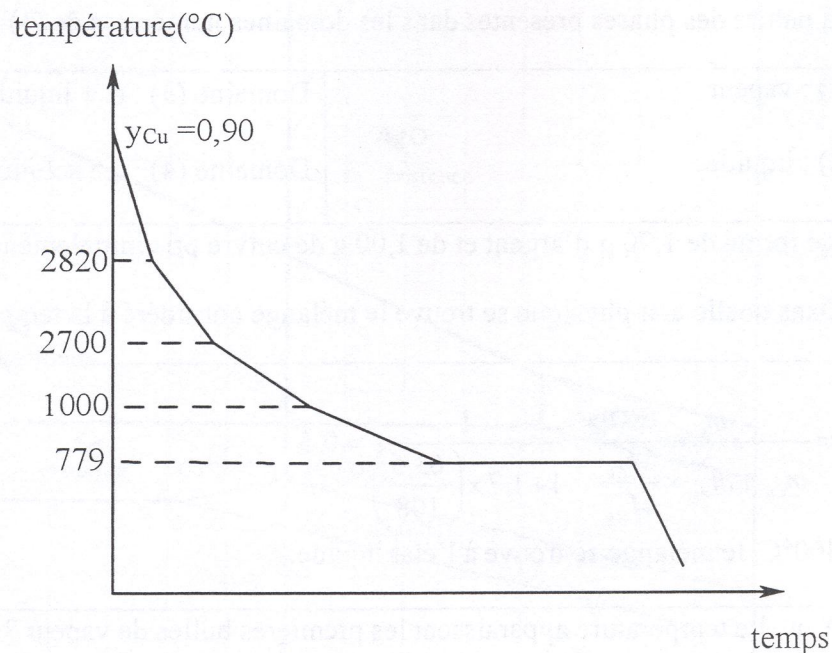
2-d) Quelle est la composition de la dernière goutte de liquide, si on continue à chauffer ce mélange ?

La composition de la dernière goutte de liquide est : $x_{Cu} \approx 0,92$

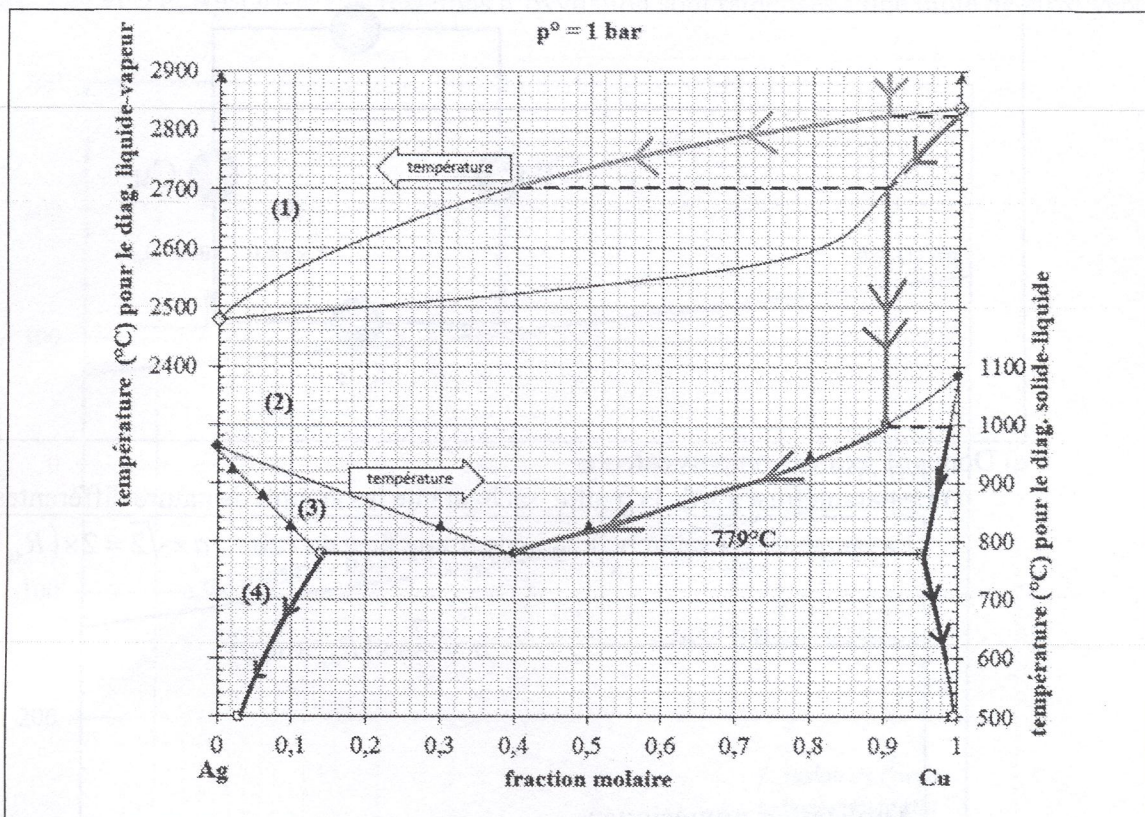
2-e) On porte le système précédent à la température de 2900°C, puis on ajoute 0,127 mole de cuivre en phase vapeur. Le système ainsi obtenu est ensuite refroidi jusqu'à 600°C.

i) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique de ce refroidissement.

$$y_{Cu} = \frac{(n_{Cu} + 12,7 \times 10^{-2})}{(n_{Cu} + 12,7 \times 10^{-2}) + n_{Ag}} = \frac{(1,57 + 12,7) \times 10^{-2}}{(1,57 + 12,7 + 1,57) \times 10^{-2}} = 0,90$$



ii) Représenter sur le diagramme ci-dessous par trois couleurs différentes les chemins suivis par les points représentatifs des phases solide(s), liquide et vapeur au cours du refroidissement.

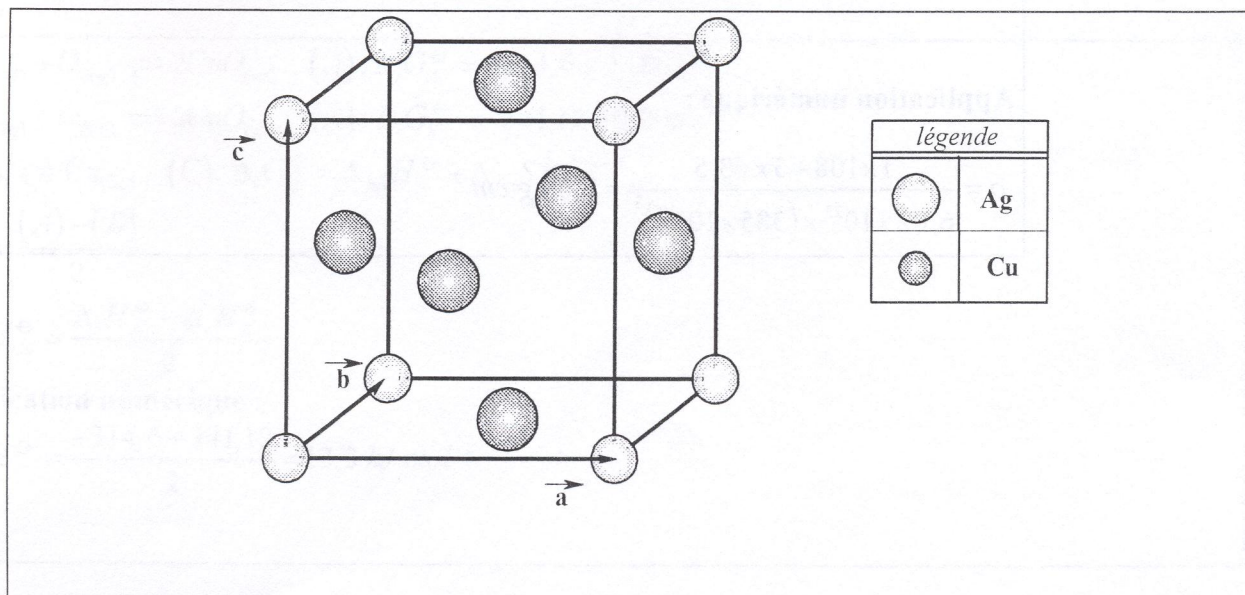


3) Écrire l'équation de l'équilibre obtenu sur le palier invariant à 779°C tout en précisant le nom de la transformation.

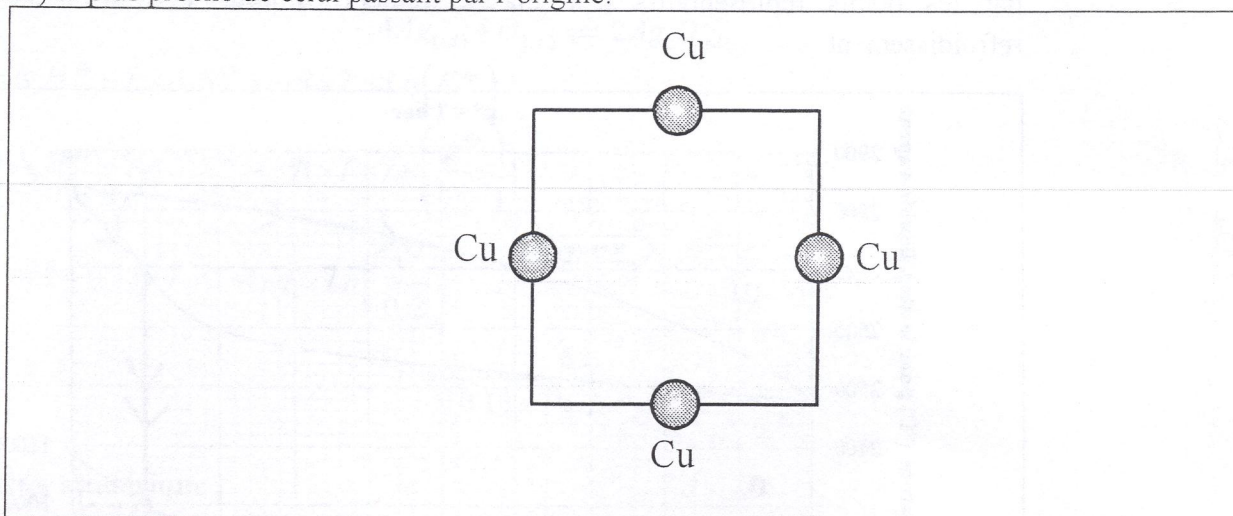
À 779°C : $liq(x_{Cu} = 0,4) \rightleftharpoons \alpha(x_{Cu} = 0,14) + \beta(x_{Cu} = 0,96)$: transformation **eutectique**

4) Une des solutions solides Cu-Ag cristallise dans une structure cubique à faces centrées. Les atomes d'argent sont de coordonnées réduites (0,0,0) et les atomes de cuivre occupent les centres des faces du cube.

4-a) Représenter en perspective la maille et son contenu.



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



4-c) Donner l'expression puis calculer :

i) Le paramètre « a » de la maille, sachant que les atomes de nature différentes sont tangents.

La tangence se fait selon la diagonale d'une face du cube : $a \times \sqrt{2} = 2 \times (R_{Ag} + R_{Cu})$

$$a = \frac{2}{\sqrt{2}} \times (R_{Ag} + R_{Cu})$$

Application numérique :

$$a = \frac{2}{\sqrt{2}} \times (144 + 128) = 385 \text{ pm}$$

ii) La masse volumique en g.cm^{-3} .

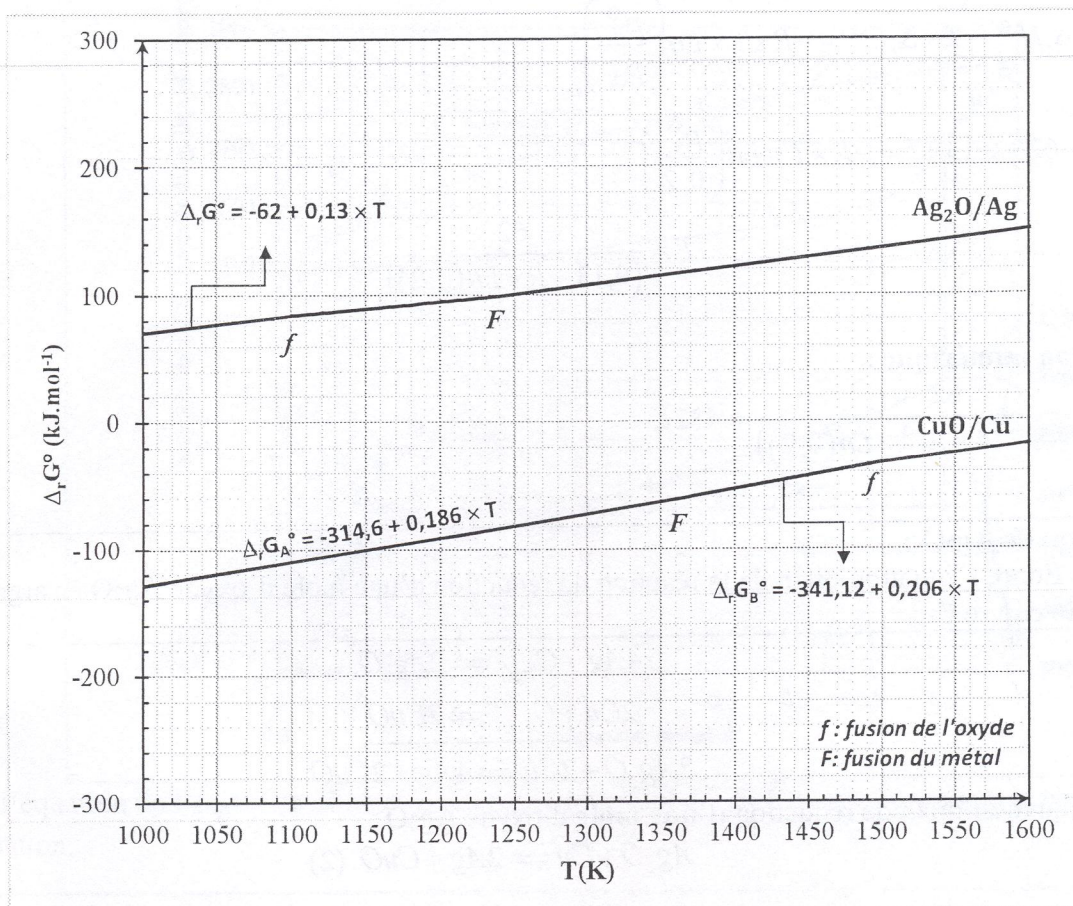
$$\rho = \frac{n_{\text{atom}}(Ag) \times M_{Ag} + n_{\text{atom}}(Cu) \times M_{Cu}}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{1 \times 108 + 3 \times 63,5}{6,02 \times 10^{23} \times (385 \times 10^{-10})^3} = 8,69 \text{ g.cm}^{-3}$$

Problème II : diagramme d'Ellingham

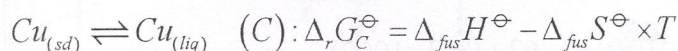
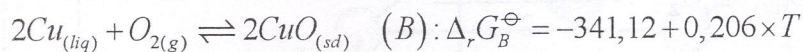
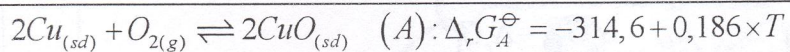
On envisage d'étudier la réduction de Ag_2O en argent Ag par le cuivre Cu , dans l'intervalle de température $[1000\text{K}, 1600\text{K}]$. Pour cela on dispose de l'allure générale du diagramme d'Ellingham relatif aux oxydes pour les couples : CuO/Cu et $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$. Les réactions d'oxydation sont ramenées à une mole de dioxygène gazeux.



1) Rappeler les approximations d'Ellingham.

Ellingham considère que $\Delta_r H^\ominus$ et $\Delta_r S^\ominus$ ne dépendent pas de la température pour une réaction donnant l'oxyde à partir d'une mole de dioxygène à condition qu'aucun changement de phase n'intervient.

2) Donner l'expression puis calculer, à l'aide du diagramme ci-dessus, l'enthalpie standard de fusion du cuivre.



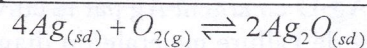
$$(C) = \frac{(A) - (B)}{2}$$

$$\Delta_{fus} H_{Cu}^\ominus = \frac{\Delta_r H_A^\ominus - \Delta_r H_B^\ominus}{2}$$

Application numérique :

$$\Delta_{fus} H^\ominus = \frac{-314,6 + 341,12}{2} = 13,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3) Déterminer la température minimale T_1 à laquelle il faut chauffer de l'oxyde d'argent à l'air libre pour obtenir sa réduction en argent métallique.



$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \times \Delta_r S^\ominus = -R \times T \times \ln(K^\ominus)$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \times \Delta_r S^\ominus = -R \times T \times \ln\left(\frac{p^\ominus}{p_{O_2}^{eq}}\right)$$

$$\Delta_r G^\ominus = -62 + 0,13 \times T = -R \times T \times \ln\left(\frac{p^\ominus}{0,2}\right)$$

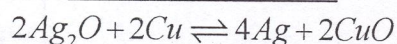
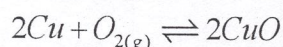
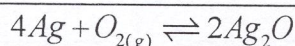
$$T = \frac{62}{(0,13 - R \times \ln(0,2))}$$

Application numérique :

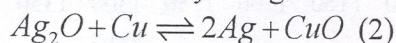
$$T = \frac{62}{(0,13 - 8,314 \times 10^{-3} \times \ln(0,2))} = 432K$$

4) Réduction de Ag_2O :

4-a) Écrire l'équation-bilan de la réaction de réduction d'une mole d'oxyde Ag_2O en argent Ag par le cuivre Cu .

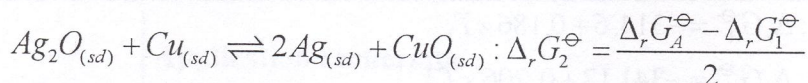
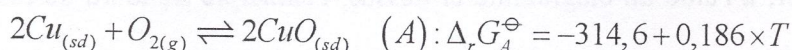
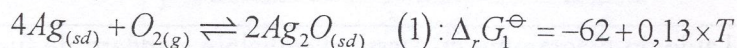


L'équation-bilan de réduction d'une mole d'oxyde Ag_2O :



4-b) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à la température de 1050 K.

À 1050 K :



Application numérique :

$$\Delta_r G_2^\ominus = \frac{\Delta_r G_A^\ominus - \Delta_r G_1^\ominus}{2} = \frac{(-314,6 + 0,186 \times 1050) - (-62 + 0,13 \times 1050)}{2} = -96,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4-c) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Justifier la réponse.

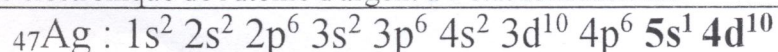
$$\Delta_r H_2^\ominus = \frac{\Delta_r H_A^\ominus - \Delta_r H_1^\ominus}{2} = \frac{-314,6 + 62}{2} = -126,3 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$$

Cette réaction est exothermique.

Problème III : atomistique-oxydoréduction-diagramme de Pourbaix

A) Étude préliminaire :

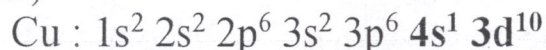
1) Donner la structure électronique de l'atome d'argent à l'état fondamental.



2) Le cuivre est situé au-dessus de l'argent dans la classification périodique.

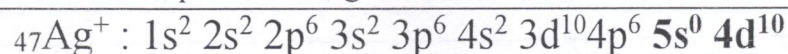
Donner sa structure électronique à l'état fondamental.

Même colonne c'est-à-dire même nombre d'électrons de valence : $Z(\text{Cu}) = 29$.
C'est-à-dire (47-18)

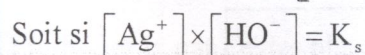
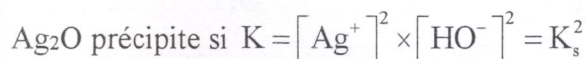
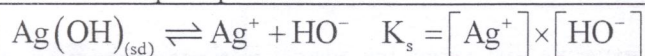


	Cu	
Pd	Z = 47 Ag	Cd

3) En déduire la structure électronique de l'ion Ag^+ à l'état fondamental.



4) L'oxyde d'argent (I) : Ag_2O est l'écriture déshydratée de l'hydroxyde d'argent (I) : $\text{Ag}(\text{OH})$. 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.



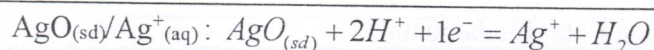
La condition est identique à la précédente et on obtient le même résultat.

5) 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 décroissantes du nombre d'oxydation.

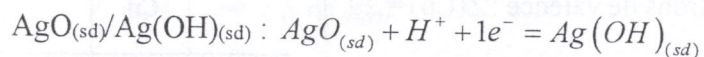
n.o(Ag)	Espèces correspondantes
II	$\text{Ag}_{(\text{aq})}^{2+}$; $\text{AgO}_{(\text{sd})}$
I	$\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$, $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$
0	$\text{Ag}_{(\text{sd})}$

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



$$E_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}^+)} = E^{\ominus}_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}^+)} + 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Ag}^+]} \right)$$

$$E_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}^+)} = E^{\ominus}_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}^+)} - 0,06 \times \log_{10} ([\text{Ag}^+]) - 0,12 \times \text{pH}$$



$$E_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}(\text{OH}))} = E^{\ominus}_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}(\text{OH}))} + 0,06 \times \log_{10} ([\text{H}^+])$$

$$E_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}(\text{OH}))} = E^{\ominus}_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}(\text{OH}))} - 0,06 \times \text{pH}$$

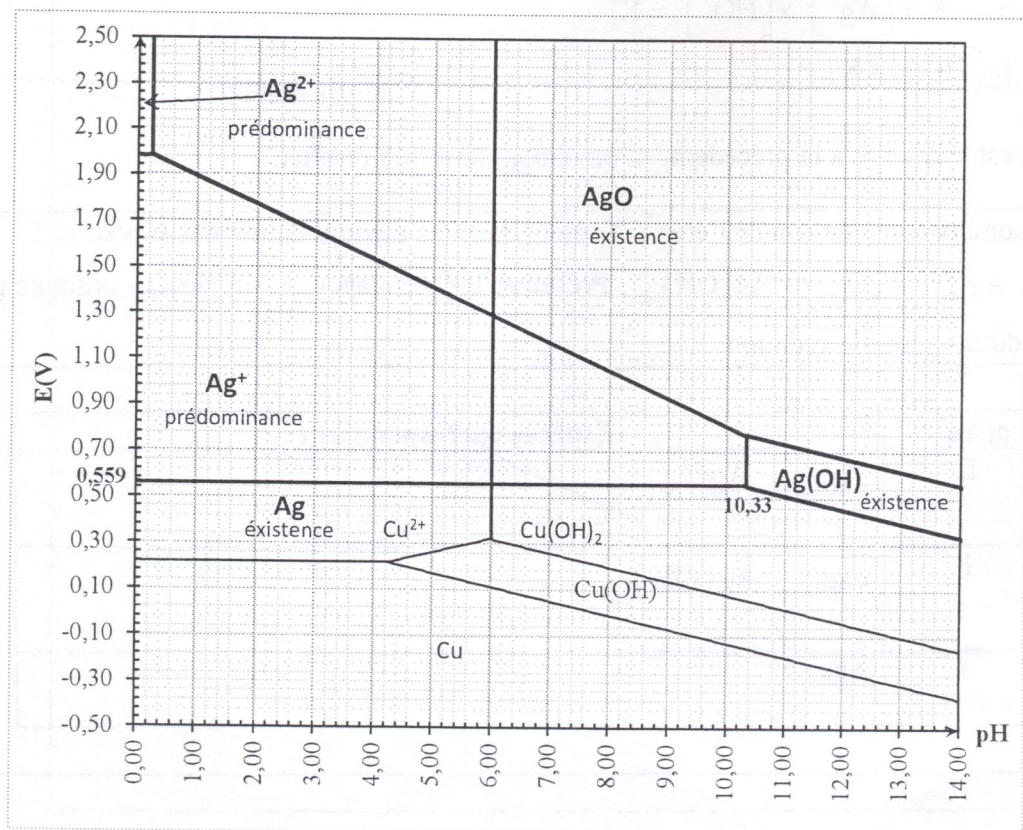
B) Diagrammes E-pH (Pourbaix) :

Sur le diagramme ci-dessous, 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 : $\text{Ag}_{(\text{sd})}$, $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Ag}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{AgO}_{(\text{sd})}$ et $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$.



7) 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 de la page précédente.

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

$\text{Ag}^+ + 1e^- = \text{Ag}$	
L'équation de Nernst : $E_1 = E_1^\ominus + 0,06 \times \log_{10} ([\text{Ag}^+])$	
$[\text{Ag}^+] = C_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ Du diagramme on tire : $E_1 = 0,559 \text{ V}$.	$\log_{10} ([\text{Ag}^+]_{\text{eq}}) = 6,33 - \text{pH}$ valable à $\text{pH} = 10,33$ $\log_{10} ([\text{Ag}^+]_{\text{eq}}) = 6,33 - 10,33 = -4$ $E_1 = E_1^\ominus - 0,24$
D'où $0,559 = E_1^\ominus + 0,06 \times \log_{10} (C_{\text{tra}})$ $E_1^\ominus = 0,559 - 0,06 \times \log_{10} (10^{-4})$ $E_1^\ominus = 0,559 + 0,24 = 0,799 \text{ V} \approx 0,8 \text{ V}$	Du diagramme on tire : $E_1 = 0,559 \text{ V}$. $E_1^\ominus = 0,559 + 0,24 = 0,799 \text{ V} \approx 0,8 \text{ V}$

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

$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{sd})} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{HO}^-$

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

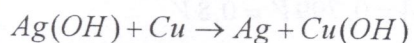
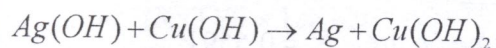
À l'équilibre : $K_s = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2$	
$K_s = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2$ $K_s = [\text{Cu}^{2+}] \times \left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]} \right)^2$	
$K_s = C_{\text{tra}} \times \left(\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \right)^2$ Application numérique : $K_s = 10^{-4} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-6}} \right)^2 = 10^{-20}$	$-\log_{10} (K_s) = -\log_{10} ([\text{Cu}^{2+}]) - \log_{10} \left[\left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]} \right)^2 \right]$ $-\log_{10} (K_s) = -\log_{10} (C_{\text{tra}}) - 2 \times (\log_{10} (K_e) - \log_{10} ([\text{H}^+]))$ $-\log_{10} (K_s) = -\log_{10} (C_{\text{tra}}) - 2(\text{pH} - \text{p}K_e)$ $K_s = 10^{-(-\log_{10} (C_{\text{tra}}) - 2 \times \text{pH} + 2 \times \text{p}K_e)}$ Application numérique : $K_s = 10^{-(-\log_{10} (10^{-4}) - 2 \times 6 + 2 \times 14)} = 10^{-20}$

11) Déduire du diagramme les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation du cuivre.

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

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

On constate que tout $\text{pH} \geq 10,3$, la frontière $\text{Ag}(\text{OH})/\text{Ag}$ est au-dessus des frontières $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}(\text{OH})$ et $\text{Cu}(\text{OH})/\text{Cu}$. Donc les espèces susceptibles d'être oxydées par $\text{Ag}(\text{OH})$ sont **$\text{Cu}(\text{OH})$ et Cu** :



FIN DE L'ÉPREUVE