

## 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 fausse ne seront pas comptabilisés.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- 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

*Le sujet traite les chapitres suivants :*

***Problème I : Atomistique-Liaison chimique.***

***Problème II : Cristallographie.***

***Problème III : Variance -Équilibre chimique***

***Problème IV : Corps purs.***

***Problème V : Diagramme binaire liquide-vapeur isotherme.***

## NOTATIONS ET DONNÉES NUMÉRIQUES

- Les gaz sont supposés parfaits.

### 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.
- $n^{liq}$  : la quantité de matière totale de la phase liquide.
- $M_m^\varphi$  : les grandeurs molaires dans une phase  $\varphi$ .
- $x_i$  : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- $y_i$  : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.

### Constantes physiques :

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

### Données numériques :

- Masses molaires atomiques ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) : C = 12 ; H = 1 ; S = 32 ; Be = 9.
- Numéros atomiques Z : hydrogène (H) = 1 ; carbone (C) = 6 ; soufre (S) = 16.
- Rayons ioniques (Å) :  $\text{Be}^{2+} = 0,45$  ;  $\text{S}^{2-} = 1,84$ .
- Électronégativités (échelle de Pauling)  $\chi$  : H = 2,20 ; C = 2,55 ; S = 2,58 ; O = 3,44.
- Température d'ébullition standard du butane  $\theta_{\text{eb}}^\circ = -0,84^\circ\text{C}$ .
- À 298,15 K, les enthalpies molaires de formation :

|                                             | $\text{CO}_{2(\text{g})}$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ | $\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})}$ | $\text{O}_{2(\text{g})}$ |
|---------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| $\Delta_f H_i^\ominus (\text{kJ.mol}^{-1})$ | -393,5                    | -285,8                           | -103,8                             | 0                        |

- Volume molaire des gaz à 298,15 K à la pression standard  $V_m^{\ominus, \text{gaz}} = 24,8 \text{ L.mol}^{-1}$ .

### Conversions

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

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

# Étude de quelques produits du raffinage du pétrole

Le raffinage du pétrole débute par la distillation, ou fractionnement, du pétrole brut en vue de le séparer en différents groupes d'hydrocarbures.

Les principaux produits utilisés comme combustibles et carburants sont les gaz de pétrole liquéfiés, l'essence, le kérosène, les carburants diesel, le mazout et les résidus de raffinage.

Les gaz bruts extraits du gisement du pétrole ne sont pas directement utilisables. Il faut les débarrasser du **sulfure de dihydrogène ( $H_2S$ )**. C'est un gaz extrêmement toxique, incolore, inflammable. Ce dernier est ensuite traité pour produire du **soufre**, substance qui va servir à produire des engrais chimiques.

## 1- Sulfure de dihydrogène et soufre

### Problème 1 : Atomistique-Liaison chimique

1) Donner les configurations électroniques de l'atome de carbone et de l'atome de soufre dans l'état fondamental.

C :  $1s^2 2s^2 2p^2$   
S :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

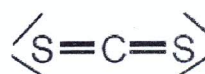
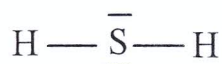
2) Préciser les positions du carbone et du soufre dans le tableau périodique

Carbone ligne 2 et 14<sup>ème</sup> colonne  
Soufre ligne 3 et 16<sup>ème</sup> colonne

3) À quelle famille appartient le soufre ?

Il appartient à la même famille de l'oxygène c'est un chalcogène.

4) Donner les structures de Lewis des molécules suivantes :  $H_2S$  et  $CS_2$ .



5) Déterminer les géométries de ces deux molécules selon le modèle VSEPR.

$H_2S$  : Type  $AX_2E_2$ , molécule coudée.  
 $CS_2$  : type  $AX_2$  molécule linéaire



## Problème II : Cristallographie

Le sulfure de béryllium BeS est un solide qui cristallise dans un système cubique.

Dans l'hypothèse du modèle ionique et en admettant que les anions et les cations sont tangents :

1) citer, en tenant compte uniquement de la formule chimique, les types de structures dans lesquelles pourrait cristalliser ce sulfure.

CsCl, NaCl, ZnS(blende)

2) Écrire dans chaque cas la relation entre le paramètre « a » et les distances  $d_{\text{anion-cation}}$  les plus courtes.

$$\text{CsCl} : d_{\text{anion-cation}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{2}$$

$$\text{NaCl} : d_{\text{anion-cation}} = \frac{a}{2}$$

$$\text{ZnS(blende)} : d_{\text{anion-cation}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

3) Quelle est la structure réelle de BeS? Justifier la réponse.

$$\frac{R_{\text{Be}^{2+}}}{R_{\text{S}^{2-}}} = \frac{0,45}{1,84} = 0,245$$

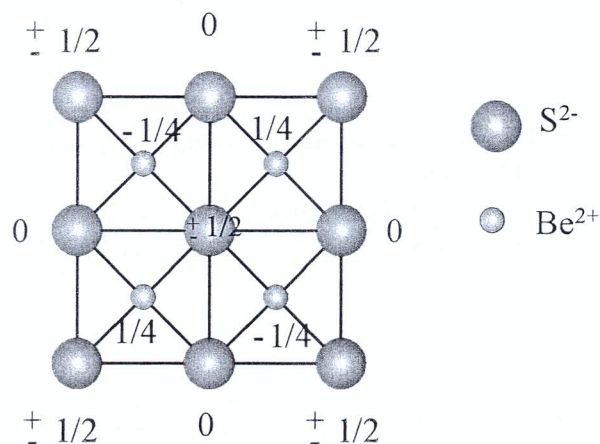
$$0,225 \leq \frac{R_{\text{Be}^{2+}}}{R_{\text{S}^{2-}}} < 0,414 \rightarrow \text{type ZnS(blende)}$$

4) Donner les coordonnées réduites des ions dans cette structure.

$\text{S}^{2-}$  : (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (0,1/2,1/2) et (1/2,0,1/2)

$\text{Be}^{2+}$  : (1/4,1/4,1/4) ; (1/4,3/4,3/4) ; (3/4,1/4,3/4) et (3/4,3/4,1/4)

5) Représenter la projection de la maille et de son contenu sur le premier plan de la famille (002) après celui passant par l'origine.



6) Quelle est la coordinence des ions  $\text{Be}^{2+}$  par rapport à  $\text{S}^{2-}$  ?

Coordinence = 4

7) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de BeS.

$$\rho = \frac{n_{\text{fg}}(\text{BeS}) \times M_{\text{BeS}}}{N_A \times a^3}$$

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times (R_{\text{Be}^{2+}} + R_{\text{S}^{2-}}) = \frac{4}{\sqrt{3}} \times (0,45 + 1,84) = 5,29 \text{ \AA}$$

**Application numérique :**

$$\rho = \frac{4 \times (9 + 32)}{6,02 \times 10^{23} \times (5,29 \times 10^{-8})^3} = 1,84 \text{ g.cm}^{-3}$$

## II- Gaz de pétrole liquéfié (GPL)

Le butane et le propane sont des gaz combustibles (désignés sous le nom de gaz de pétrole liquéfiés (abréviation G.P.L.)). ils peuvent être stockés facilement à l'état liquide dans des récipients (cartouches, bouteilles ou citernes) et constituent ainsi une réserve d'énergie qui peut servir à l'alimentation des cuisinières ou des chauffe-eau ...

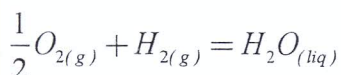
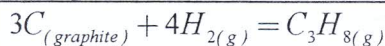
### Problème III : Combustion du propane

1) Qu'appelle-t-on enthalpie molaire standard de formation d'un composé chimique ?

L'enthalpie molaire standard de formation, notée  $\Delta_f H^\ominus(T)$ , d'un composé à une température T correspond à l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\ominus(T)$ , associée à la réaction de formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur **état standard de référence**<sup>1</sup> à la température considérée.

<sup>1</sup> L'état standard de référence d'un élément à T est l'état standard de son état d'agrégation (corps simples) correspondant à la phase thermodynamiquement stable à T.

2) Écrire les équations chimiques associées aux réactions de formation de propane  $C_3H_{8(g)}$  et de l'eau  $H_2O_{(liq)}$  à 298,15 K.



3) En présence de dioxygène, le propane peut former de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux. Ce type de réaction est appelée combustion complète.

3-a) Écrire l'équation-bilan notée (1) de la réaction de combustion complète d'une mole de propane.



i) Donner l'expression puis calculer la variance d'un système contenant les constituants figurant dans l'équation-bilan (1).

$$\text{La variance : } F = C + 2 - \varphi - k - r$$

$C = 4$ , il y a quatre constituants.

$\varphi = 2$ , il y a une phase liquide et une phase gaz.

$k = 1$ , il y a une seule réaction chimique entre les constituants.

$r = 0$ , il s'agit ici d'un système quelconque donc pas de conditions initiales.

$$F = 4 + 2 - 2 - 1 - 0 = 3$$

ii) Peut-on choisir arbitrairement dans un tel système : la pression totale  $p$ , la fraction molaire  $y_{O_2}$  et la pression partielle  $p_{O_2}$ ? Justifier la réponse.

Non, car ils sont dépendants

$$p_{O_2} = y_{O_2} \times p$$

3-b) Calculer l'enthalpie de combustion d'une mole de propane à 298,15 K et à la pression standard.

$$\Delta_r H^\ominus = 3 \times \Delta_f H^\ominus (CO_{2(g)}) + 4 \times \Delta_f H^\ominus (H_2O_{(liq)}) - \Delta_f H^\ominus (C_3H_{8(g)})$$

$$\Delta_r H^\ominus = 3 \times (-393,5) + 4 \times (-285,8) + 103,8 = -2219,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4) Considérons une bouteille de gaz contenant 1 kg de propane liquide.

4-a) Quel est le volume de propane gazeux que peut libérer cette bouteille à 25°C et sous la pression de 1 bar ?

$$n_{C_3H_8}^{gaz} = \frac{m_{C_3H_8}^{gaz}}{M_{C_3H_8}} = \frac{10^3}{44} = 22,71 \text{ mol}$$

$$V_{C_3H_8}^{gaz} = n_{C_3H_8}^{gaz} \times V_{m,C_3H_8}^{gaz} = 22,71 \times 24,8 = 563,2 \text{ L}$$

4-b) À l'aide de l'équation de la réaction (1), donner le nombre de moles de dioxyde de carbone dégagées par la combustion d'un kilogramme de propane.

$$n_{CO_2}^{gaz} = 3 \times n_{C_3H_8}^{gaz} = 3 \times 22,71 = 68,13 \text{ mol}$$



4-c) Calculer le volume de dioxyde de carbone gazeux rejeté dans l'atmosphère, à 25°C et sous la pression de 1 bar

$$V_{CO_2}^{gaz} = n_{CO_2}^{gaz} \times V_{m,CO_2}^{gaz} = 68,13 \times 24,8 = 1689,6 \text{ L} = 1,7 \text{ m}^3$$

#### Problème IV : Propriétés thermodynamiques des GPL purs

Les pressions de vapeur saturantes de propane (noté A) et de butane (noté B), liquides suivent la loi d'Antoine :

$$\ln(p_i^*) = e_i' - \frac{f_i'}{d_i' + T}$$

Dans cette relation le logarithme est népérien, la pression est en Pa et T en K.

| repère | formule                        | composé | $e_i'$ | $f_i'$   | $d_i'$  |
|--------|--------------------------------|---------|--------|----------|---------|
| (A)    | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | propane | 20,560 | 1850,841 | -26,160 |
| (B)    | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | butane  | 20,568 | 2154,690 | -34,361 |

1) Calculer la température d'ébullition standard du propane en (°C).

$$T_{eb}^{\ominus} = 26,16 + \frac{1850,841}{20,560 - \ln(10^5)} = 230,75 \text{ K}$$

$$\theta_{eb}^{\ominus} = -42,40^{\circ}\text{C}$$

2) Comparer les volatilités de ces deux composés sous la pression standard. Justifier.

Le propane est plus volatil que le butane sous la pression standard car sa température d'ébullition standard est inférieure à celle du butane.

3) On se propose d'étudier les propriétés du propane (A) pur à la température 298,15 K.

3-a) Calculer la pression de vapeur saturante (en Pa) du propane (A) à cette température.

$$\text{Pour le propane : } p_A^* = \exp\left(20,56 - \frac{1850,841}{-26,16 + T}\right)$$

$$\text{À } 298,15 \text{ K ; } p_A^* = 9,41 \times 10^5 \text{ Pa} = 9,41 \text{ bar}$$

3-b) Si on assimile la phase vapeur à un gaz parfait, calculer à 298,15 K, le volume molaire du propane (A) pur dans la phase gazeuse saturée.

$$V_{m,A}^{*,vap} = \frac{R \times T}{P_A^*}$$

**Application numérique :**

$$V_{m,A}^{*,vap} = \frac{8,314 \times 298,15}{9,41 \times 10^5} = 2,63 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

3-c) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie molaire de vaporisation du propane :  $\Delta_{vap} H_{m,A}^*$ , sachant que le volume molaire du propane (A) pur dans la phase liquide saturée est égal à :  $V_{m,A}^{*,liq} = 89 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

L'équation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dp_A^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_{m,A}^*}{T \times (V_{m,A}^{*,vap} - V_{m,A}^{*,liq})}$$

$$\text{Soit : } \Delta_{vap} H_{m,A}^* = T \times (V_{m,A}^{*,vap} - V_{m,A}^{*,liq}) \times \frac{dp_A^*}{dT}$$

Nous exprimons la dérivée de  $\frac{dp_A^*}{dT}$  à partir de l'équation d'Antoine :

$$\frac{dp_i^*}{p_i^*} = \frac{f_i'}{(d_i' + T)^2} \times dT$$

$$\frac{dp_A^*}{dT} = \frac{f'}{(T + d')^2} \times p_A^* = \frac{1850,841}{(298,15 - 26,16)^2} \times 9,41 \times 10^5 = 2,35 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{vap} H_{m,A}^* = 298,15 \times (2,63 \times 10^{-3} - 89 \times 10^{-6}) \times 2,35 \times 10^4 = 17862,81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,79 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### III- Les gaz de pétrole liquéfiés carburant (GPL-C)

Les Gaz de pétrole liquéfiés carburant (GPL-C) sont constitués d'un mélange de propane ( $C_3H_8$ ) et le butane ( $C_4H_{10}$ ). Ils servent de combustibles et sont stockés et manipulés sous la forme de liquides sous pression. Ils sont incolores et leurs vapeurs sont plus denses que l'air et extrêmement inflammables.

#### Problème V : Étude des mélanges GPL-C

##### Partie A : Construction du diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme

Dans cette partie on se propose d'étudier et de tracer le diagramme binaire isotherme liquide-vapeur du système propane (A) – butane (B).

Les résultats des modélisations effectuées à une température de 298,15 K, sont regroupés dans le tableau suivant :

| p (bar)        | 2,43 | 2,93 | 3,93 | 4,93 | 5,93 | 6,93 | 7,93 | 8,93 | ?    |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| x <sub>A</sub> | 0,00 | 0,07 | ?    | 0,36 | 0,50 | 0,64 | 0,79 | 0,93 | 1,00 |
| y <sub>A</sub> | 0,00 | 0,23 | 0,51 | 0,68 | 0,80 | 0,87 | ?    | 0,98 | 1,00 |



À l'équilibre on définit la constante «  $K_i$  » appelée coefficient d'équilibre comme le rapport des fractions molaire en phase vapeur et liquide :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

1) Montrer que dans le cas d'une solution idéale en équilibre avec un mélange de gaz parfaits ce coefficient s'écrit sous la forme :

$$K_i = \frac{p_i^*}{p}$$

À l'équilibre l'égalité des potentiels chimiques donnent :

$$\begin{cases} p \times y_A = x_A \times p_A^* \\ p \times y_B = x_B \times p_B^* \\ x_A + x_B = 1 \\ y_A + y_B = 1 \end{cases}$$

On écrira alors :

$$K_A = \frac{y_A}{x_A} = \frac{p_A^*}{p}$$

2) Calculer à 298,15 K, les valeurs des coefficients d'équilibre  $K_A$  pour le propane (A) et  $K_B$  pour le butane (B).

$p_A^* = 9,41 \text{ bar}$  de la question 3-a) du problème IV.

$p_B^* = 2,43 \text{ bar}$  du tableau ci-dessus.

|         |      |      |
|---------|------|------|
| p (bar) | 3,93 | 7,93 |
| $K_A$   | 2,40 | 1,19 |
| $K_B$   | 0,62 | 0,31 |

3) Établir l'expression donnant la composition de la phase liquide  $x_A$  à l'équilibre en fonction de  $K_A$  et  $K_B$ .

On peut en déduire la composition des phases en équilibre, par résolution du système :

$$\begin{cases} x_A + x_B = 1 \\ y_A + y_B = 1 \\ y_A = K_A \times x_A \\ y_B = K_B \times x_B \end{cases}$$

On aboutit à :

$$x_A = \frac{1 - K_B}{K_A - K_B}$$

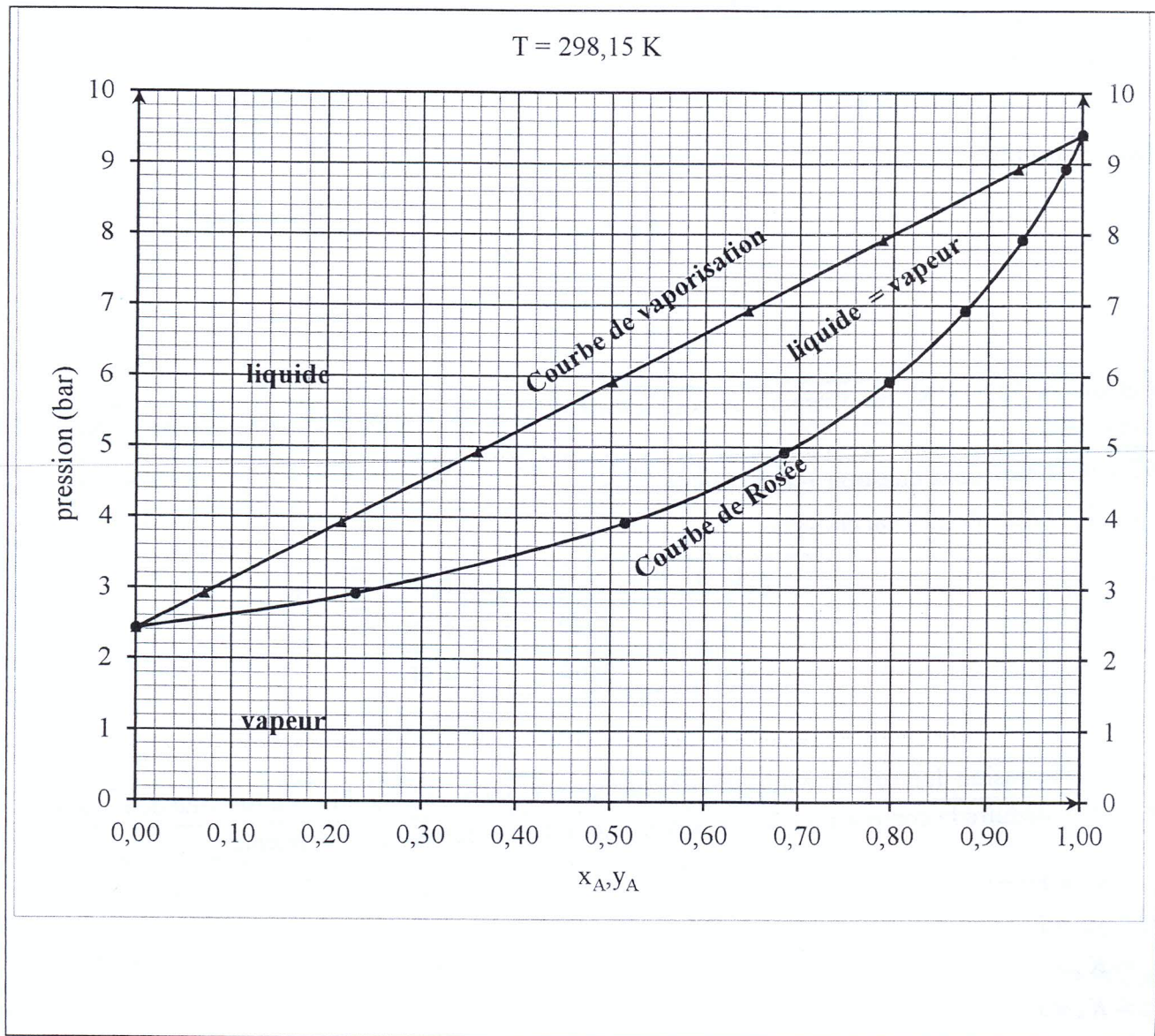
4) Compléter les valeurs manquantes du tableau suivant.

$$x_A = \frac{1 - K_B}{K_A - K_B}$$

$$y_A = K_A \times x_A$$

| p (bar)        | 2,43 | 2,93 | 3,93 | 4,93 | 5,93 | 6,93 | 7,93 | 8,93 | 9,41 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| x <sub>A</sub> | 0,00 | 0,07 | 0,21 | 0,36 | 0,50 | 0,64 | 0,79 | 0,93 | 1,00 |
| y <sub>A</sub> | 0,00 | 0,23 | 0,51 | 0,68 | 0,80 | 0,87 | 0,94 | 0,98 | 1,00 |

5) Placer tous les points qui manquent dans le diagramme ci-dessous et tracer ensuite les courbes d'équilibre liquide-vapeur du système propane(A)-butane(B).



### Partie B : Exploitation du diagramme

6) Nommer les courbes obtenues et indiquer la nature de chacune des phases présentes dans les différents domaines.

Répondre sur le diagramme



7) Un mélange liquide « L<sub>1</sub> » formé de 7 mol de (A) et de 3 mol de (B) est dilaté à la température constante de 298,15 K et en maintenant la même composition, jusqu'à la pression de 5,93 bar.

7-a) Déterminer les quantités de matière (nombre de moles) des différentes phases obtenues.

$$x_A = \frac{n_A^{liq}}{n_A^{liq} + n_B^{liq}} = \frac{7}{7+3} = 0,7$$

à  $p = 5,93$  bar, le point représentatif du mélange se trouve dans un domaine biphasé.

Règle des segments inverses :

$$\begin{cases} \frac{n^{liq}}{n^{vap}} = \frac{0,8 - 0,7}{0,7 - 0,5} = \frac{1}{2} \\ n^{liq} + n^{vap} = 10 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n^{liq} = 3,33 \text{ mol}$$

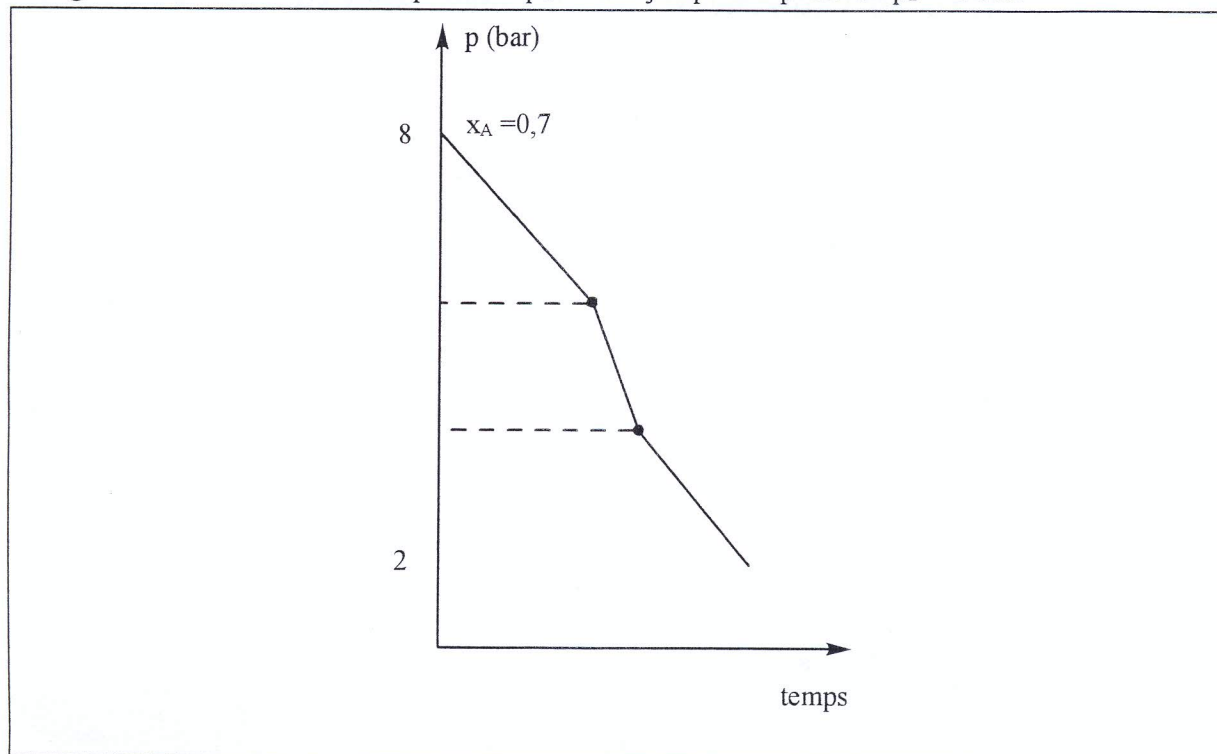
$$n^{vap} = 6,67 \text{ mol}$$

7-b) Déterminer la quantité (en mole(s)) du composé (A) dans la phase gaz du système à l'équilibre sous la pression  $p = 5,93$  bar.

$$y_A = 0,80 = \frac{n_A^{vap}}{n^{vap}}$$

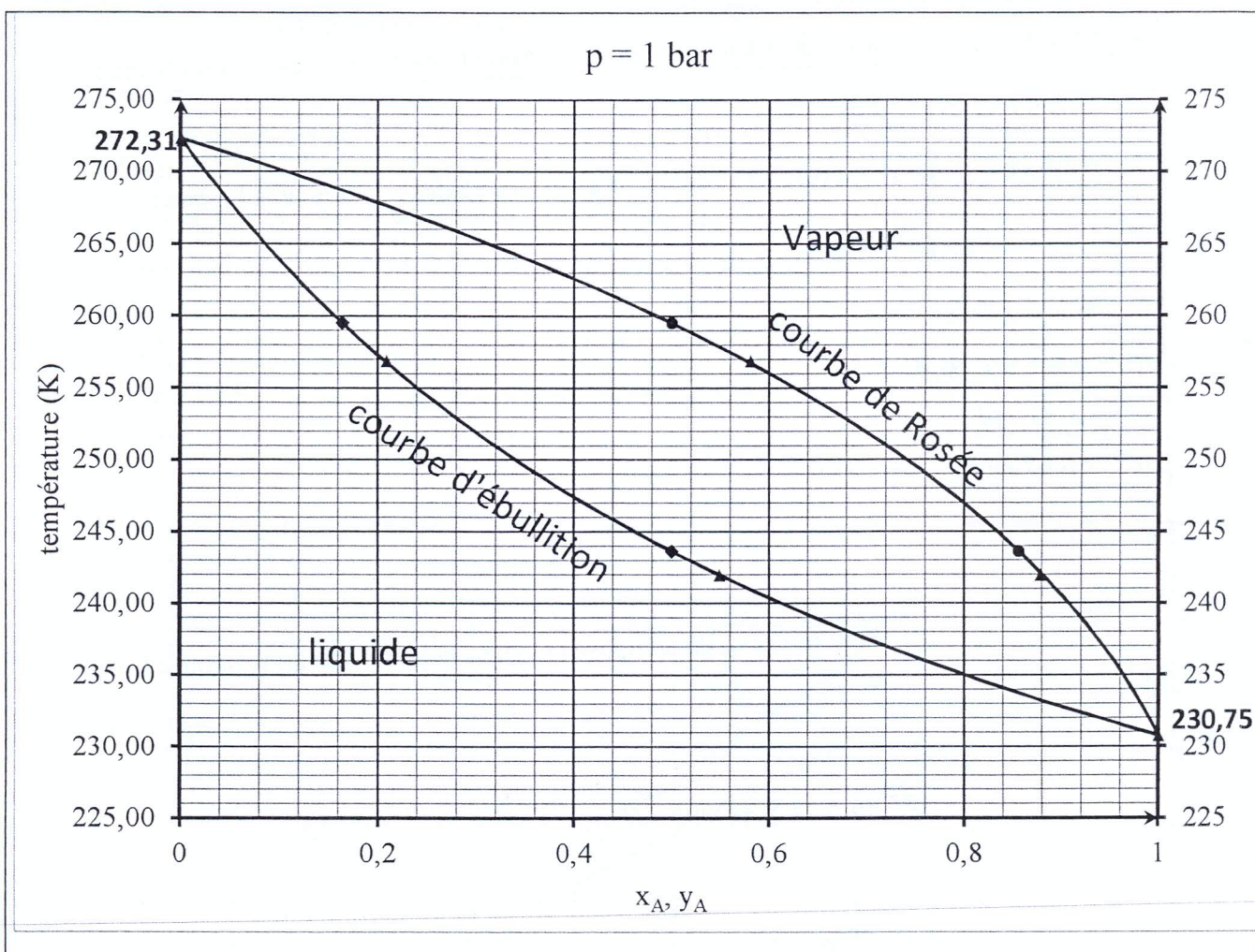
$$n_A^{vap} = 0,80 \times n^{vap} = 0,80 \times 6,67 = 5,34 \text{ mol}$$

7-c) Tracer l'allure de la courbe d'analyse de pression  $p=f(\text{temps})$  de la détente isotherme du mélange « L<sub>1</sub> » initialement à la pression  $p_1 = 8$  bar jusqu'à la pression  $p_2 = 2$  bar.





8) Tracer l'allure du diagramme binaire **isobare** ( $p=1\text{bar}$ ) liquide-vapeur du propane (A)-butane(B).



FIN DE L'EPREUVE