

Instructions

- Cette épreuve comporte 14 pages + 2 pages vides.
- 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.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- En cas de besoin utiliser la page vide en fin de 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 16 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ..., 16 sur 16.**

Concours Technologique

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations :

- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- p_i^σ : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^ϕ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase ϕ .
- L'exposant * signifie corps pur.
- L'exposant $\ominus$ signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Formules brutes :

Méthanol = $(\text{CH}_3\text{-OH})$; N-hexane = $(\text{C}_6\text{H}_{14})$; Acétone = $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$; Chloroforme = (CHCl_3) .

Données numériques :

- Masse molaire atomique (en g.mol^{-1}) : Be = 9,01.

À 298K,

- Potentiels standard d'électrodes à pH = 0 :

Couple	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$
$E^\ominus (\text{Ox} / \text{red}) / \text{en } (\text{V} / \text{ESH})$	0	1,23

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- $\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$ (en V).

Conversion :

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

Unité :

$$[\text{J.C}^{-1}] = [\text{Volt}]$$

Problème : cristallographie

Le béryllium « symbole Be » cristallise dans une structure hexagonale compacte. Pour décrire la structure du béryllium, on suppose que l'hypothèse d'un empilement compact de plans de sphères dures tangentes est correcte.

1) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.

2) Quel est la séquence d'empilement des plans compacts dans le réseau hexagonal compact ?

3) En se limitant à une seule maille, dessiner en précisant la tangence entre les atomes, un plan de compacité maximale.

4) Donner les coordonnées réduites des atomes de « Be » dans cette structure.

5) Définir, puis déterminer le motif dans cette structure.

6) Quel est le mode de réseau ? Justifier la réponse.

7) Représenter la trace des atomes de « Be » contenus dans le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (110). Préciser la tangence entre les atomes.

8) Déterminer la valeur du rapport (c/a) idéal d'un empilement hexagonal compact.

9) Comparer la valeur du rapport (c/a) expérimental à celle obtenue à la question précédente, sachant que les paramètres de la maille sont : $a = 228,7 \text{ pm}$ et $c = 358,3 \text{ pm}$. Conclure.

10) Donner l'expression puis calculer, la masse volumique du béryllium solide.

Problème : diagramme de Pourbaix

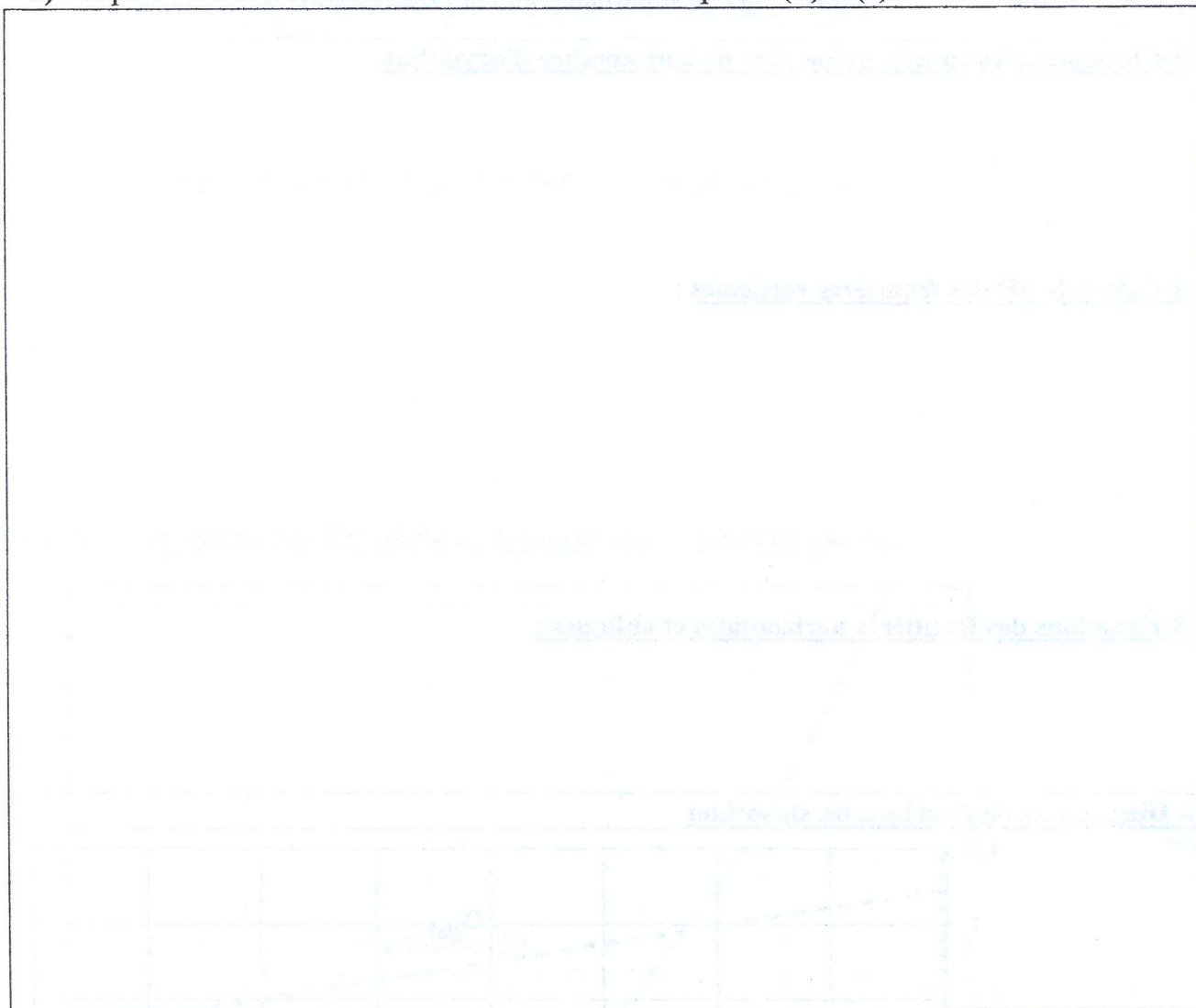
Compte tenu des données thermodynamiques suivantes, à 298 K :

Entités	$\text{Sr}_{(\text{sd})}$	Sr^{2+}	$\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	H^+	HO^-
$\mu^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-558,60	-881,20	-236,96	0	0	-157,30

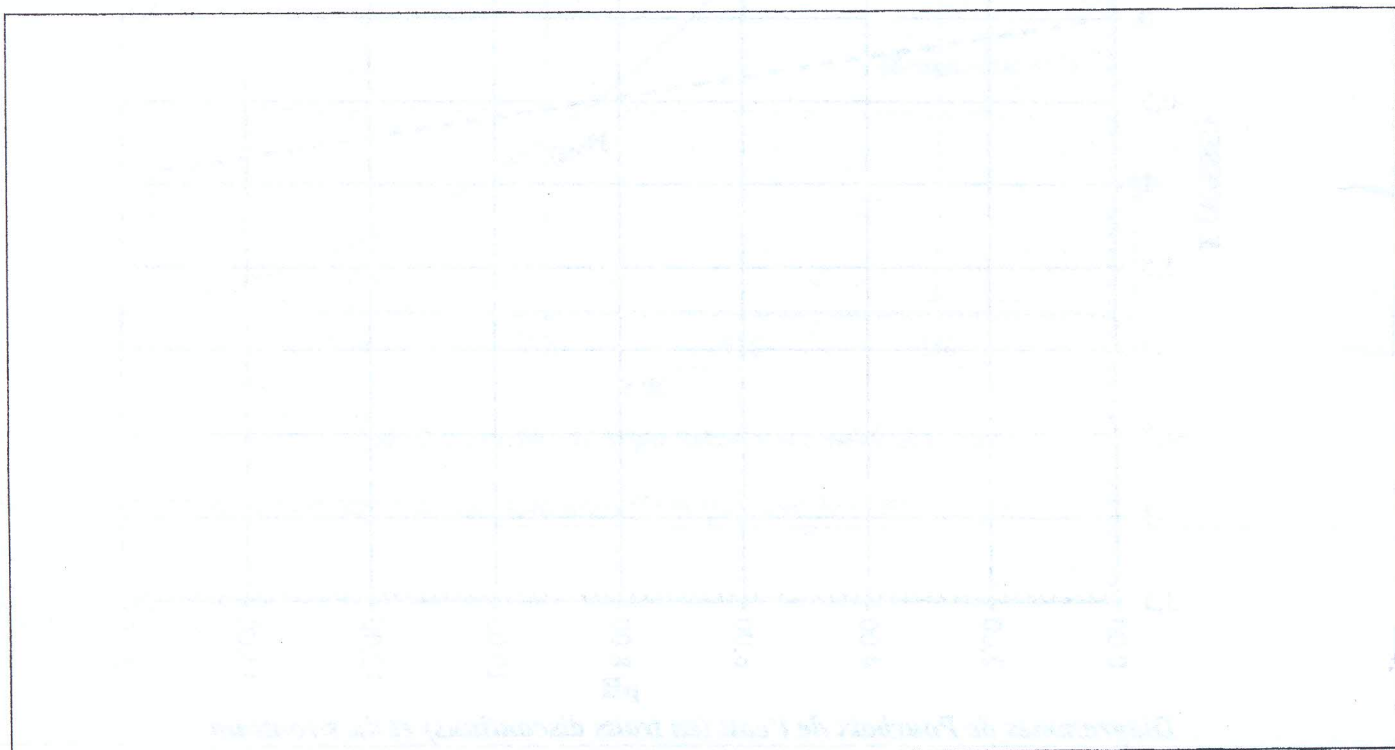
1) Trouver l'expression puis calculer :

1-a) Le produit de solubilité de $\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$.

1-b) Les potentiels standard d'électrodes des différents couples Sr(II)/Sr(0) .



2) Déterminer les expressions des potentiels d'électrodes pour les différents couples Sr(II)/Sr(0) .



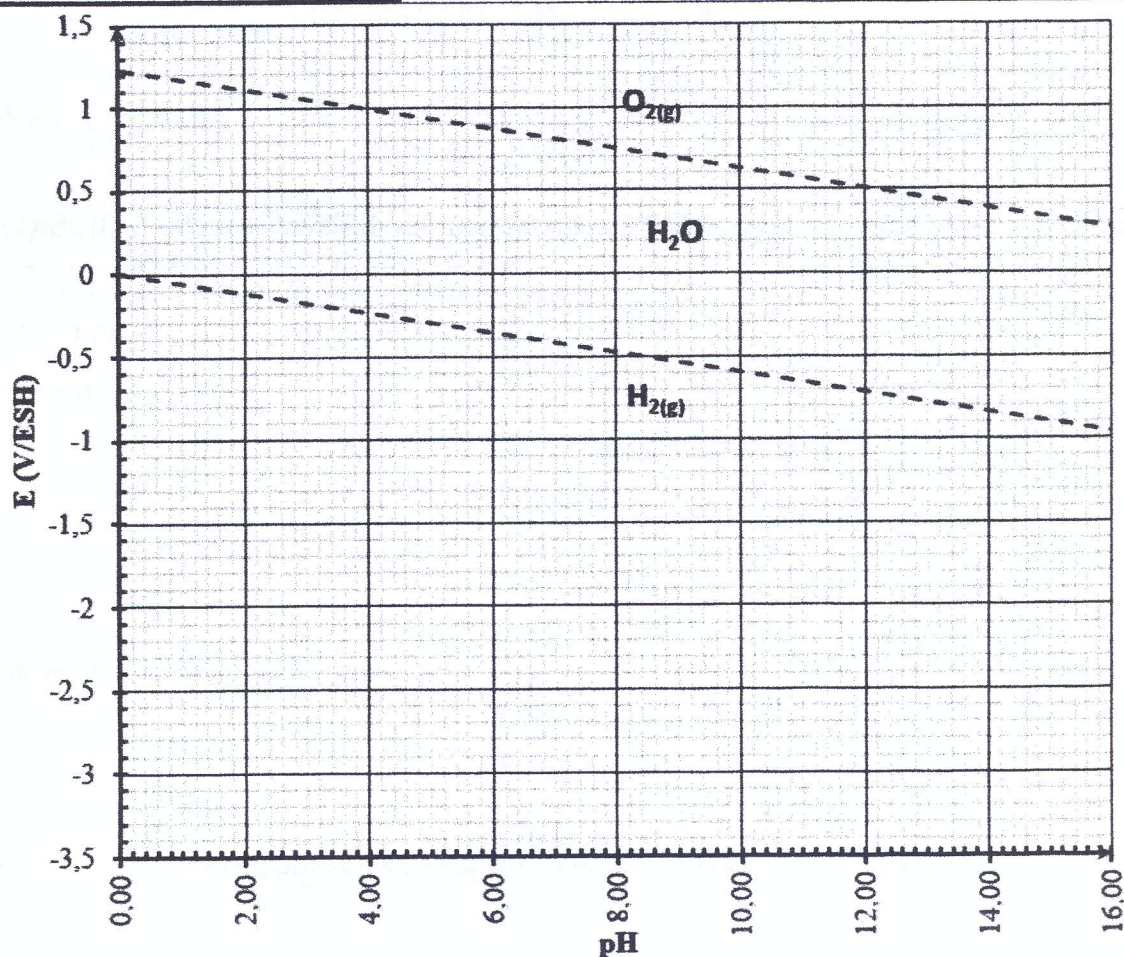
3) Tracer et indexer le diagramme E-pH du strontium pour une concentration de tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1-Classement les entités en fonction de leur nombre d'oxydation

2-Calcul de pH des frontières verticales :

3-Équations des frontières horizontales et obliques :

4- Diagramme de Pourbaix du strontium



Diagrammes de Pourbaix de l'eau (en traits discontinus) et du strontium

4) Quelles frontières ne seraient pas modifiées si l'on changeait la concentration de tracé ?

5) Le strontium solide peut-il être attaqué en solution aqueuse ? Justifier la réponse.

Problème : équilibres liquide-vapeur des corps purs

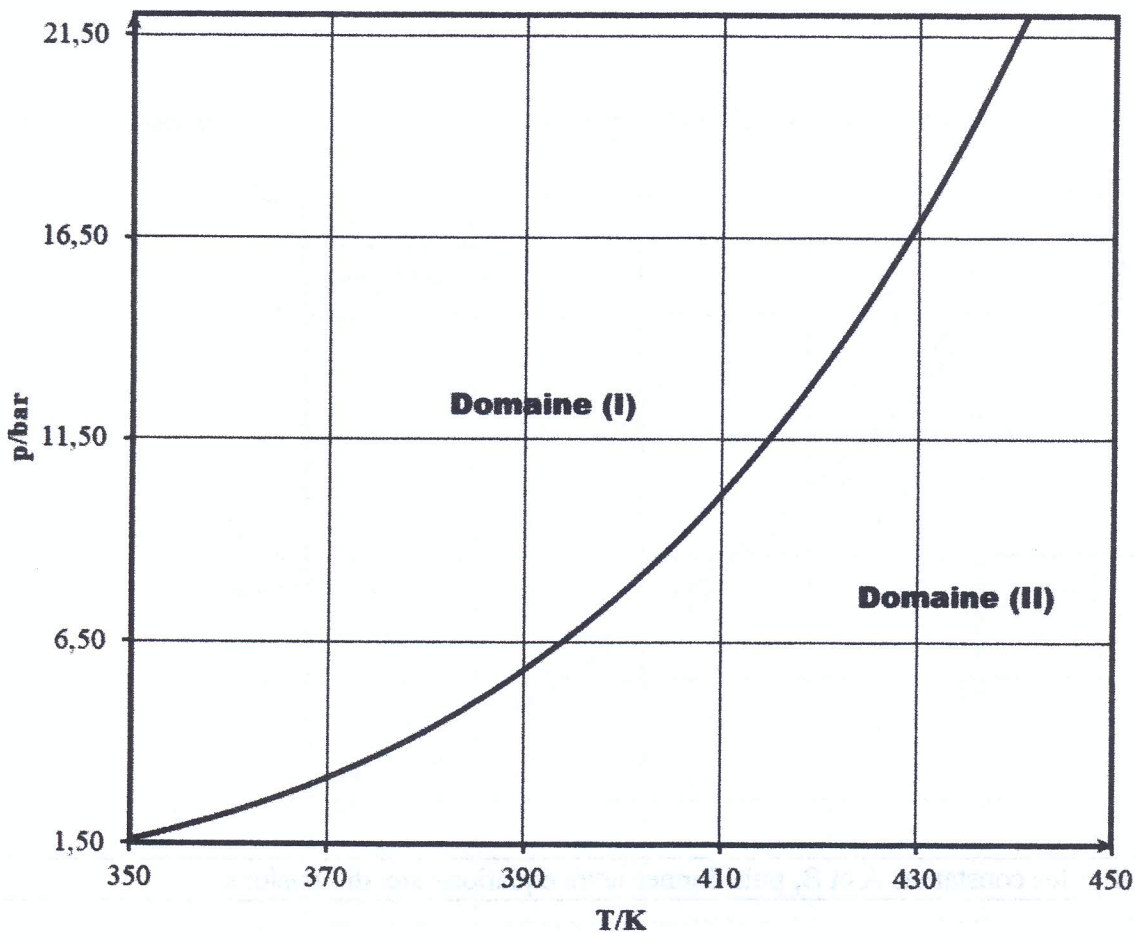


Fig. 1 : Courbe de vaporisation du méthanol pur

1) Préciser la nature des phases dans les domaines (I) et (II) pour le méthanol pur.

Domaine(I) :

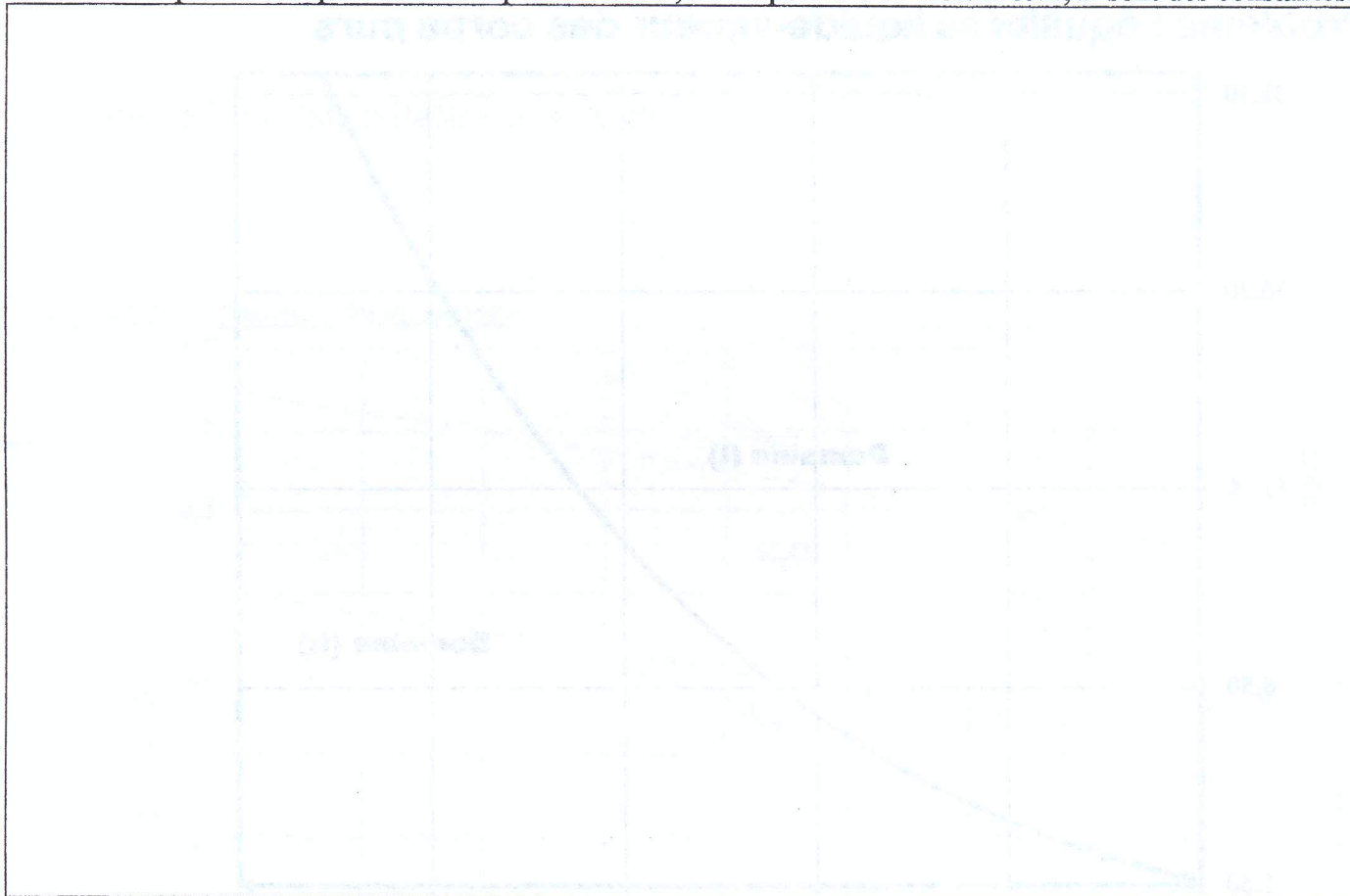
Domaine (II) :

2) Donner la relation de Clapeyron associée à la courbe de vaporisation. Donner la signification des termes qui apparaissent dans cette relation.

3) Montrer ; en donnant les approximations utilisées ; que la pression de vapeur saturante d'un corps pur est une fonction de la température du type :

$$\ln\left(\frac{p^s}{p^\ominus}\right) = A - \frac{B}{T}$$

Dans cette expression la pression est exprimée en bar, la température en Kelvin et A, B sont des constantes.



3-a) Identifier les constantes A et B, puis donner leurs équations aux dimensions.

3-b) Sachant que la pression de vapeur saturante du « méthanol » s'écrit sous la forme :

$$\ln\left(\frac{p^\sigma}{p^\ominus}\right) = 13,257 - \frac{4484,6}{T}$$

i) Déterminer la température de vaporisation standard du méthanol.

ii) Déterminer l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol.

4) On considère sur la figure ci-dessous, la superposition des courbes de vaporisations de N-hexane pur et du méthanol pur.

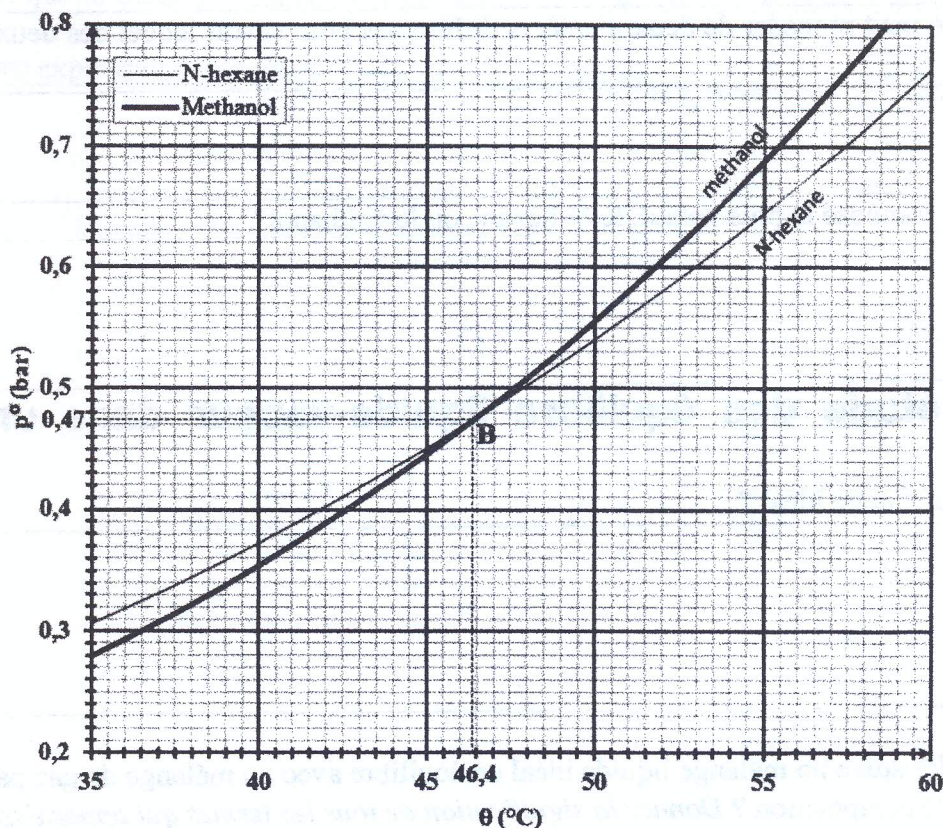


Fig. 2 : Superposition des courbes de vaporisation du méthanol pur et du N-hexane pur

Le point B est appelé le **point de Bancroft** qui présente l'intersection entre deux courbes de pression de vapeur saturante dans le plan (p, θ)

Autrement dit, il s'agit d'une condition de température et de pression à laquelle les deux espèces ont la même pression de vapeur saturante.

4-a) Donner l'expression générale de la variance F d'un système et donner la signification de chaque terme.

4-b) Dans le cas d'un corps pur, calculer la variance :

i) sur la courbe de vaporisation ;

ii) dans les domaines ;

iii) au point B.

5) Montrer que l'on peut procéder de deux manières différentes pour savoir lequel des deux composés est le plus volatil.

6) Quel est alors le composé le plus volatil, le N-hexane ou le méthanol ?

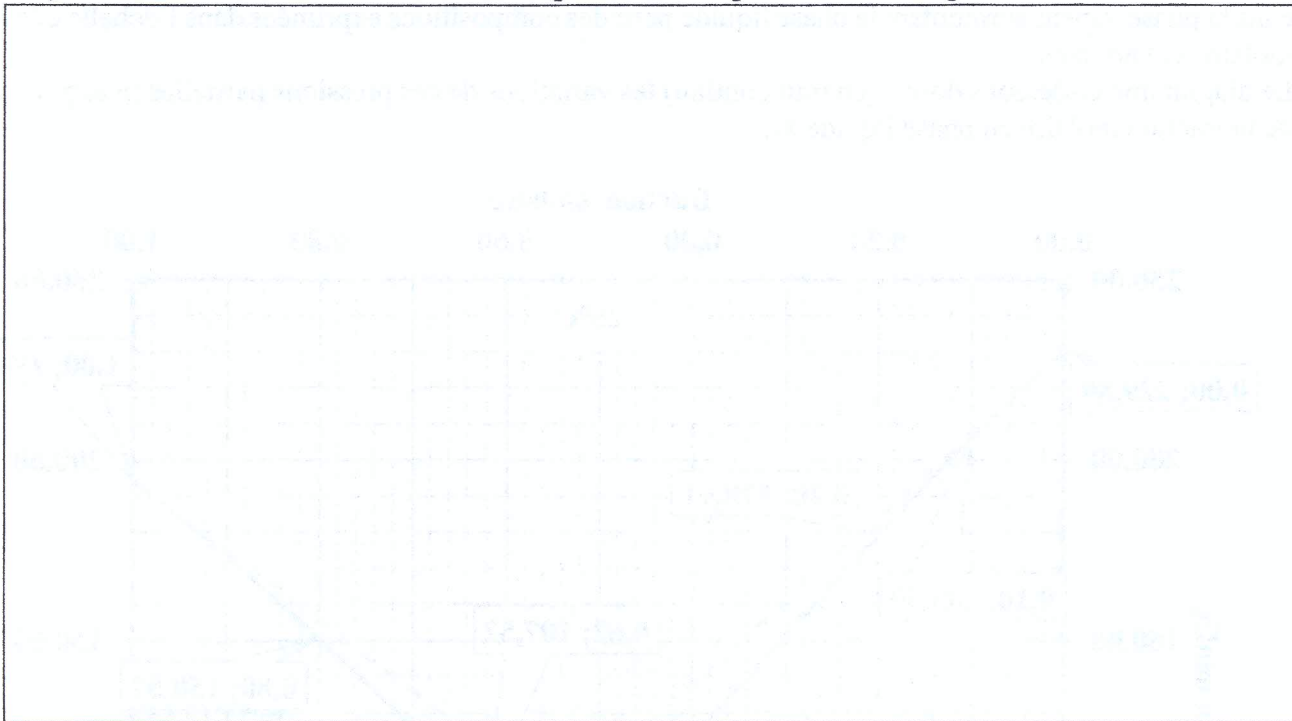
Problème : étude des équilibre liquide-vapeur dans un système binaire

1) Qu'est-ce qu'un mélange idéal ?

2)

2-a) Quelle loi suit un mélange liquide idéal en équilibre avec un mélange de gaz parfaits pour tout l'intervalle de composition ? Donner la signification de tous les termes qui apparaissent dans cette loi.

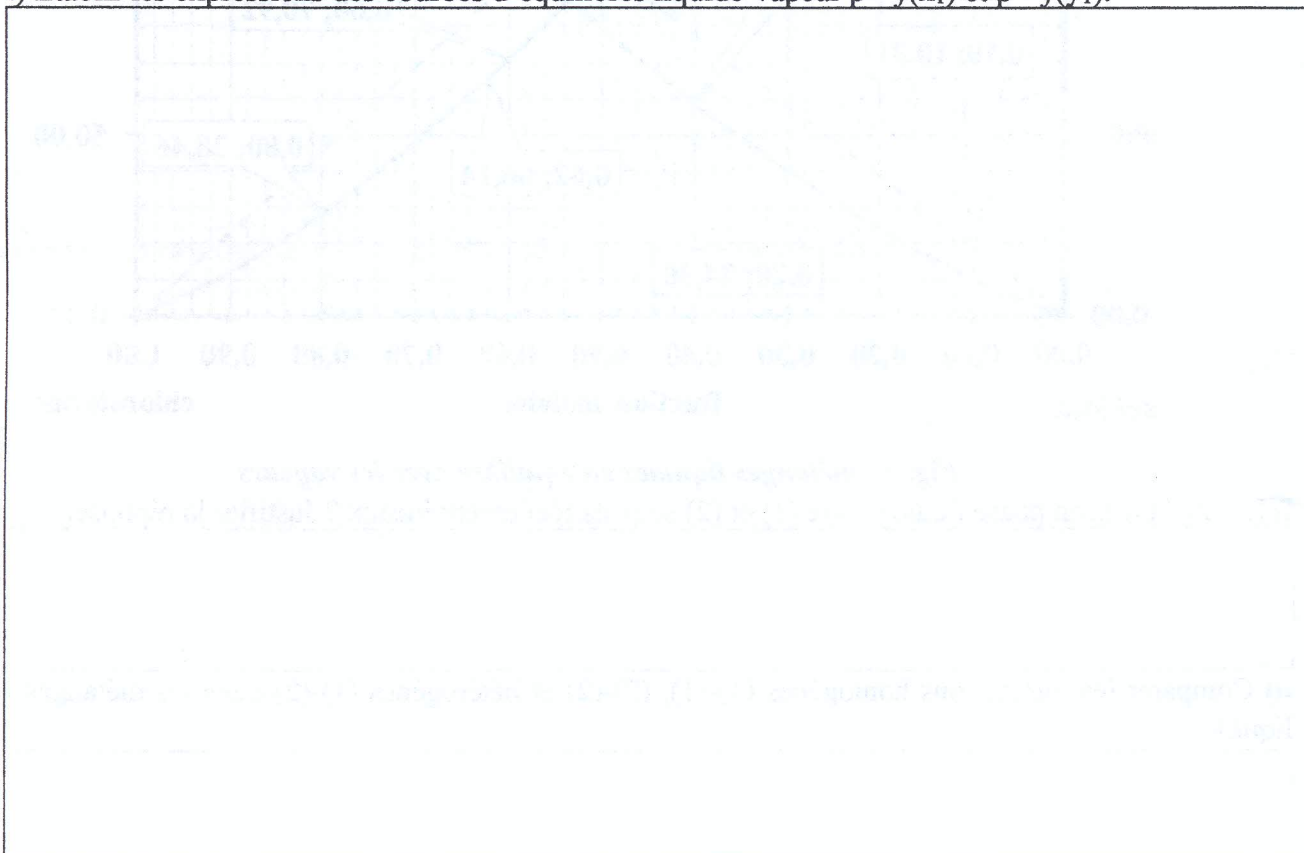
2-b) Démontrer cette loi en utilisant les expressions des potentiels chimiques.



3) Considérons le système binaire chloroforme (1) - acétone (2).

3-a) En supposant que le mélange liquide : chloroforme (1) - acétone (2) est idéal dans tout le domaine de composition.

i) Établir les expressions des courbes d'équilibres liquide-vapeur $p = f(x_1)$ et $p = f(y_1)$.



ii) Représenter sur figure 3 (page 12), la courbe $p = f(x_1)$ ainsi obtenue.

À répondre sur la Figure 3

3-b) Des mesures effectuées à 25°C, fournissent les pressions partielles de chloroforme (1) et de l'acétone (2) dans la phase vapeur surmontant la phase liquide pour des compositions exprimées dans l'échelle des fractions molaire x_1 variables.

Le diagramme ci-dessous donne (en trait continu) les variations de ces pressions partielles p_1 et p_2 en fonction de la fraction molaire en phase liquide x_1 .

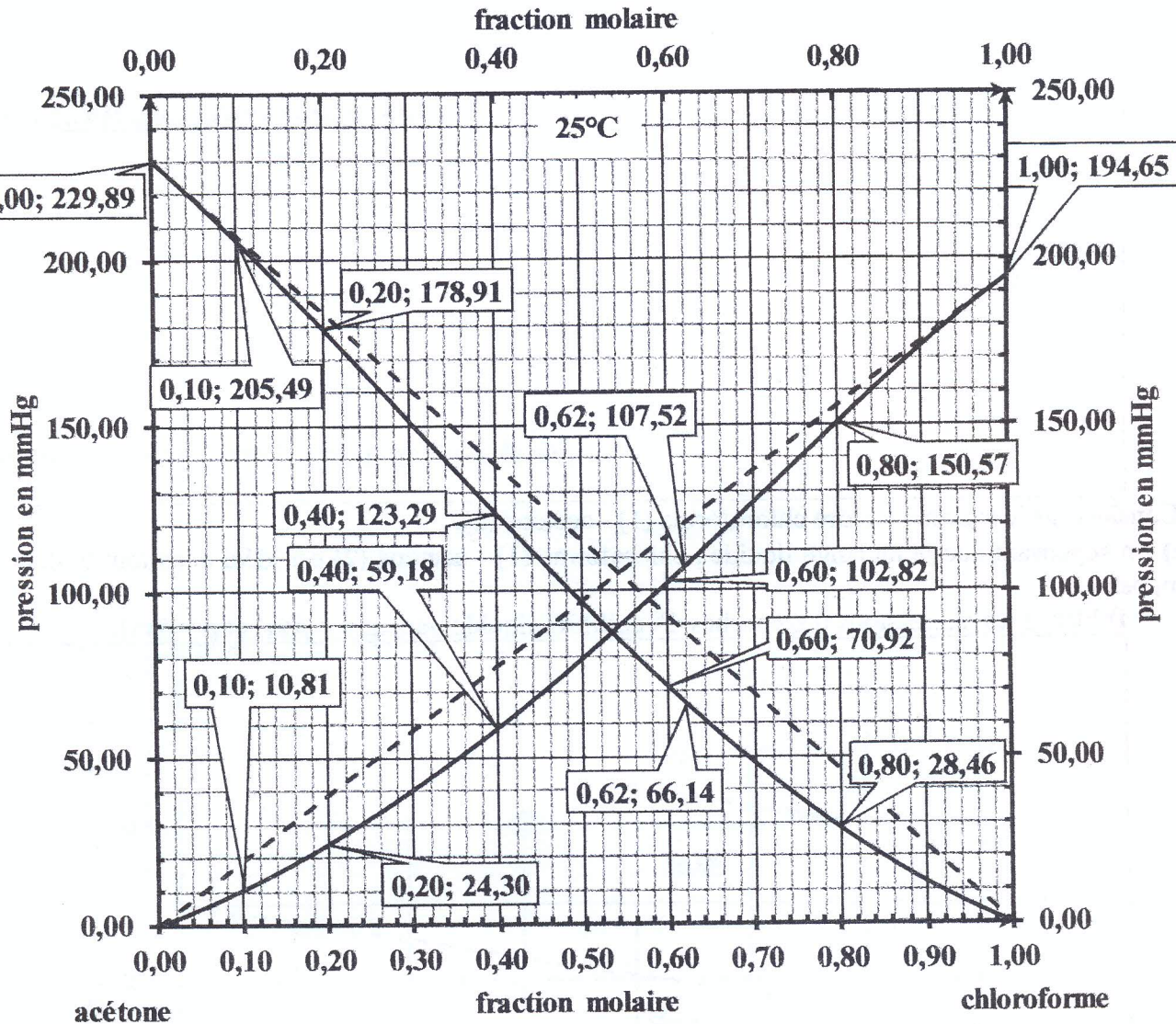


Fig. 3 : mélanges liquides en équilibre avec les vapeurs

i) Les mélanges en phase liquide entre (1) et (2) sont-ils réellement idéaux ? Justifier la réponse.

ii) Comparer les interactions homogènes (1)-(1), (2)-(2) et hétérogènes (1)-(2) dans les mélanges en phase liquide.

iii) Quelles sont les valeurs des pressions de vapeur saturante de (1) et de (2) à 25°C ?

iv) Les mélange de (1) et (2) se font-ils avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier la réponse.

4) On souhaite tracer l'allure du diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme (à 25°C) du système chloroforme (1) - acétone (2).

4-a) Dédurre de la fig. 3, s'il doit apparaître dans ce diagramme un maximum ou un minimum de pression (noté Az). Justifier la réponse.

4-b) Citer trois propriétés du mélange liquide dont le point représentatif est situé en Az.

4-c) En se basant sur le graphique ci-dessous, déterminer les coordonnées (x_{Az} , y_{Az}) du point représentatif du mélange Az.

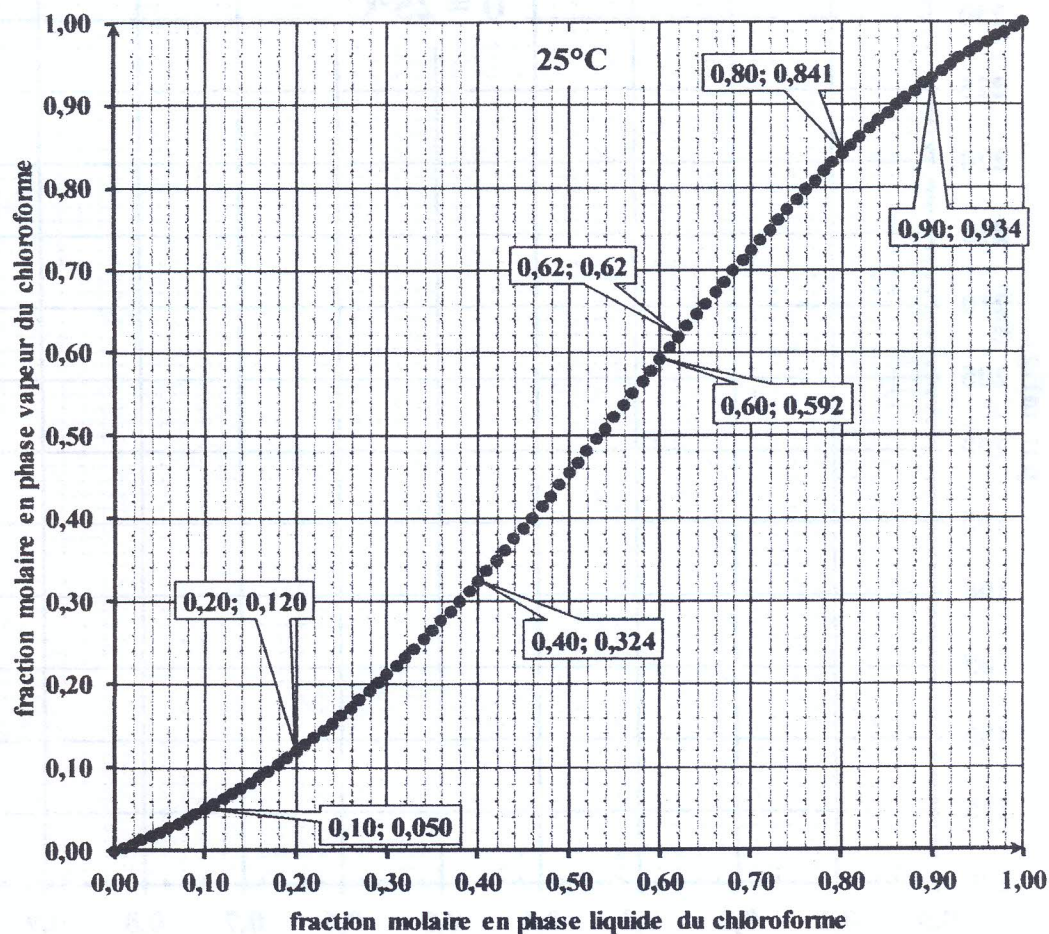


Fig. 4 : fractions molaires de la phase vapeur en fonction des fractions molaires en phase liquide

4-d) En utilisant les figures 3 et 4 et éventuellement quelques résultats obtenus précédemment, tracer le plus précisément possible l'allure du diagramme binaire isotherme (à $\theta = 25^\circ\text{C}$).

4-e) Indiquer la nature des différentes phases présentes dans tous les domaines.

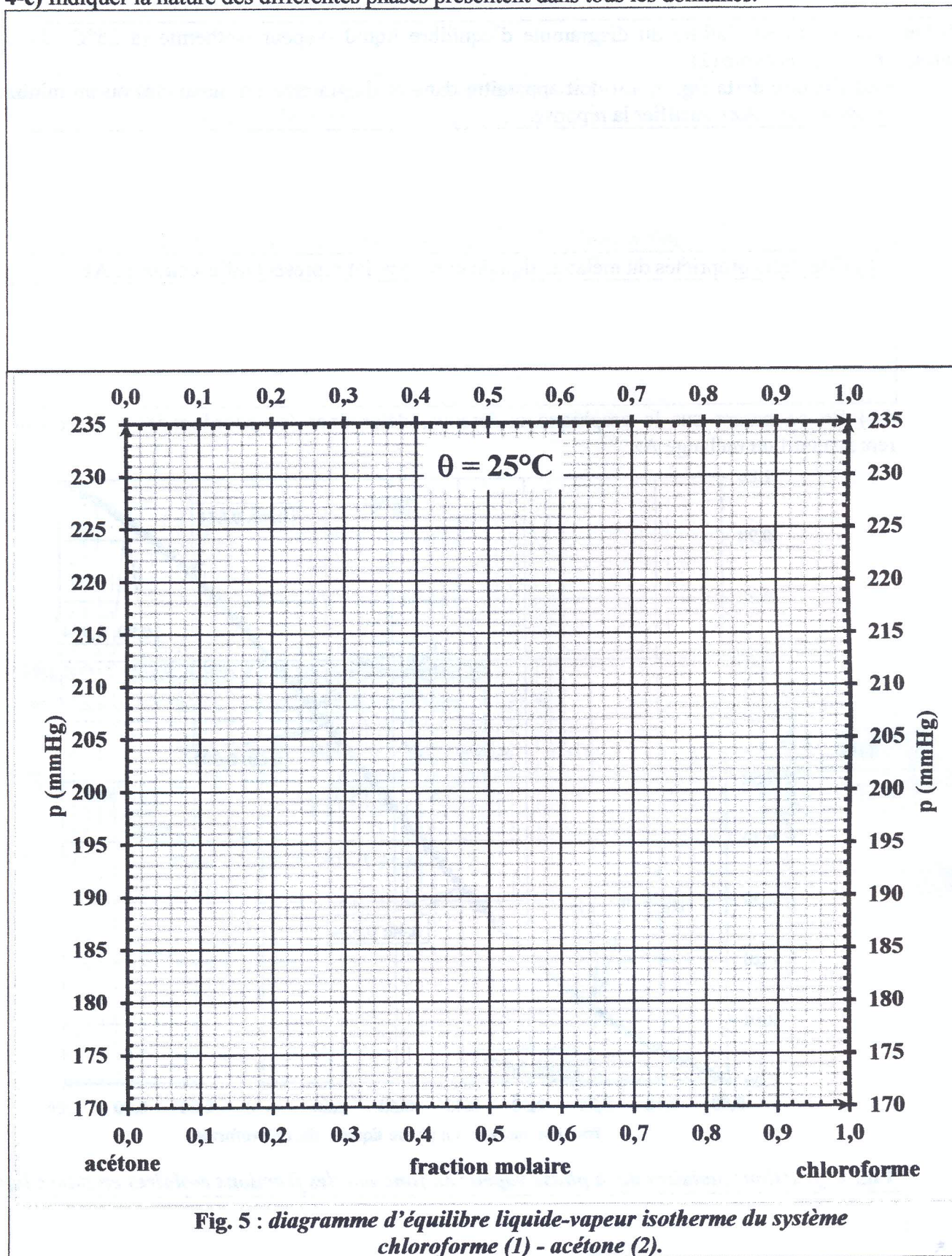


Fig. 5 : diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme du système chloroforme (1) - acétone (2).

FIN DE L'ÉPREUVE