

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.
- 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 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 Mathématiques et physique

Le sujet traite les chapitres suivants :

Problème I : Atomistique-Cristallographie.

Problème II : Variance-Oxydo_réduction

Problème III : Corps purs.

Problème IV : Diagramme binaire liquide-vapeur isobare.

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^φ : les grandeurs molaires dans une phase φ .
- 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 : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

- Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : C = 12 ; H = 1 ; Pb = 207 ; S = 32.
- Le numéro atomique du soufre $Z = 16$.
- Rayons ioniques (en Å) : $\text{Pb}^{2+} = 0,86$; $\text{S}^{2-} = 1,84$.
- À 298,15 K, les enthalpies libres molaires de formation :

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	$\text{H}^+(\text{aq})$
$\Delta_f G_i^\ominus (\text{kJ.mol}^{-1})$	-394,4	-237,1	-23,4	0

- Le potentiel d'oxydoréduction standard à 298,15 K : $E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})}^\ominus = 1,23 \text{ V}$.
- Température de vaporisation du butane sous $p = 2 \text{ bar}$: $T_{\text{vap}}(\text{butane}) = 292,03 \text{ K}$.
- Pression de vapeur saturante du propane à 260,03 K : $p^* = 3,10 \text{ bar}$.
- Pressions de vapeur saturantes du butane :

T(K)	$p^* (\text{bar})$
284,03	1,53
260,03	0,61

Conversions

$$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg.}$$

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

$$\log_{10}(X) = \frac{\ln(X)}{\ln(10)}$$

ÉTUDE DE QUELQUES PRODUITS DE 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 et inflammable. Ce dernier est ensuite traité pour produire du soufre, substance qui va servir à produire des engrais chimiques.

I- LE SOUFRE

Problème 1 : Atomistique-Cristallographie

1) Donner la configuration électronique de l'atome de soufre dans son état fondamental.

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

2) Préciser la position du soufre dans le tableau périodique.

Soufre ligne 3 et 16^{ème} colonne

3) À quelle famille appartient le soufre ?

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

4) Le sulfure de plomb PbS 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 :

4-a) citer, en tenant compte uniquement de la formule chimique, les types de structures dans lesquels pourrait cristalliser ce sulfure.

$CsCl$, $NaCl$, ZnS (blende)

4-b) écrire dans chaque cas la relation entre le paramètre « a » de la maille et les distances $d_{anion-cation}$ les plus courtes.

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

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

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

4-c) quelle est la structure réelle de PbS ? Justifier la réponse.

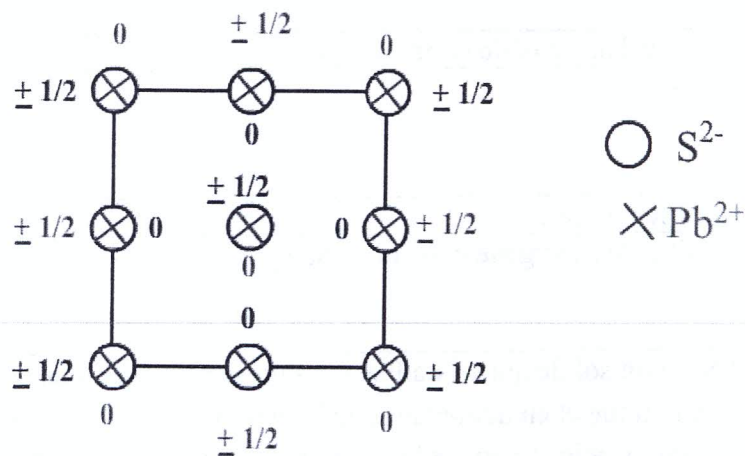
$$\frac{R_{Pb^{2+}}}{R_{S^{2-}}} = \frac{0,86}{1,84} = 0,47$$

$$0,414 \leq \frac{R_{Pb^{2+}}}{R_{S^{2-}}} < 0,732 \rightarrow \text{structure type NaCl.}$$

4-d) quelle est la coordinnence des ions Pb^{2+} par rapport à S^{2-} ?

Coordinnence de $Pb^{2+}/S^{2-} = 6$ site (O).

4-e) représenter la projection de la maille et de son contenu sur le premier plan de la famille (002) après celui passant par l'origine. (Utiliser deux couleurs différentes pour différencier les ions et leurs côtes).



4-f) à partir de la masse volumique $\rho_{PbS} = 7,6 \text{ g.cm}^{-3}$, déduire le paramètre « a » de la maille.

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

$$a = \sqrt[3]{\frac{n_{fg}(PbS) \times M_{PbS}}{N_A \times \rho}}$$

Application numérique :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \times (32 + 207)}{6,02 \times 10^{23} \times 7,6}} = 5,93 \times 10^{-8} \text{ cm} = 5,93 \text{ \AA}$$

4-g) en utilisant la valeur du paramètre « a » calculé dans la question précédente, déterminer la plus courte distance entre les ions Pb^{2+} et S^{2-} .

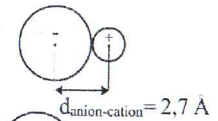
$$d_{\text{anion-cation}} = \frac{a}{2} = \frac{5,93}{2} = 2,97 \text{ \AA}$$

4-h) connaissant les rayons ioniques de Pb^{2+} et de S^{2-} , déduire la nature de la liaison entre le plomb et le soufre dans cette structure.

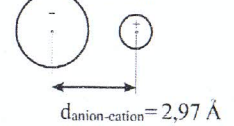
$$R_{Pb^{2+}} + R_{S^{2-}} = 0,86 + 1,84 = 2,7 \text{ \AA}$$

Cette valeur est différente de celle de $d_{anion-cation}$, la liaison Pb-S est purement ionique.

Modèle



Expérience



II- LES GAZ DE PÉTROLE LIQUÉFIÉS (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 II : Variance-Oxydo-réduction

En présence de dioxygène $O_{2(g)}$, le propane $C_3H_{8(g)}$ peut former de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux. Ce type de réaction (1) est appelée combustion complète :



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

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.

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

2) 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) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre standard de la réaction représentée par l'équation (1).

$$\Delta_r G^\ominus = 3 \times \Delta_f G^\ominus_{CO_{2(g)}} + 4 \times \Delta_f G^\ominus_{H_2O_{(liq)}} - 5 \times \Delta_f G^\ominus_{O_{2(g)}} - \Delta_f G^\ominus_{C_3H_{8(g)}}$$

Application numérique :

$$\Delta_r G^\ominus = 3 \times (-394,4) + 4 \times (-237,1) - 5 \times 0 - (-23,4) = -2108,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

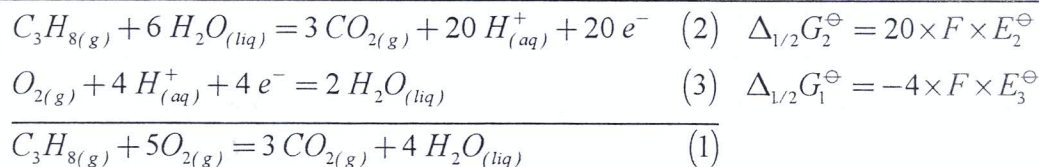
4) Sachant que l'on peut décomposer l'équation-bilan (1) en deux demi-équations de transferts électroniques.

4-a) déterminer les couples Ox/Red correspondants.

Couple (1) : $\underline{CO_{2(g)}} / \underline{C_3H_{8(g)}}$: le carbone change de degré d'oxydation.

Couple (2) : $\underline{O_{2(g)}} / \underline{H_2O_{(liq)}}$: l'oxygène change de degré d'oxydation.

4-b) écrire les deux demi-équations (en milieu acide).



5) Un dispositif approprié permet de construire une pile dont l'équation de la réaction globale est (1). Déterminer à 298,15 K, la force électromotrice standard ΔE^\ominus de cette pile.

$$\begin{aligned} \Delta E^\ominus &= E^\ominus_{\text{reduction}} - E^\ominus_{\text{oxydation}} \\ \Delta_r G_1^\ominus &= \Delta_{1/2} G_2^\ominus + 5 \times \Delta_{1/2} G_3^\ominus = 20 \times F \times (E_2^\ominus - E_3^\ominus) = -20 \times F \times \Delta E_1^\ominus \\ \Delta E^\ominus &= -\frac{\Delta_r G_1^\ominus}{20 \times F} = +\frac{2108,2 \times 10^3}{20 \times 96500} = 1,09 \text{ V} \end{aligned}$$

6) Dédurre à cette température, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction standard $E^\ominus_{CO_2/C_3H_8}$.

$$\begin{aligned} \Delta E^\ominus &= E^\ominus_{\text{Reduction}} - E^\ominus_{\text{Oxydation}} \\ E^\ominus_{\text{Oxydation}} &= E^\ominus_{\text{Reduction}} - \Delta E^\ominus \end{aligned}$$

Application numérique :

$$E^\ominus_{\text{Oxydation}} = E^\ominus_{\text{Reduction}} - \Delta E^\ominus = 1,23 - 1,09 = 0,137 \text{ V}$$

Problème III : Propriétés thermodynamiques des GPL purs

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

$$\log_{10}(p_i^*) = e_i - \frac{f_i}{d_i + \theta}$$

Dans cette relation le logarithme est à base 10, la pression est en mmHg et θ en °C.

repère	formule	composé	e_i	f_i	d_i
(A)	C_3H_8	propane	6,804	803,810	246,990
(B)	C_4H_{10}	butane	6,808	935,770	238,789

1) Calculer la température de vaporisation du propane (en Kelvin) sous la pression $p = 2$ bar.

$$\theta_{pC} = \frac{f}{e - \log_{10}(p^*)} - d$$

composé	$\theta_{\text{vap}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{vap}}(\text{K})$
propane	-25,43	247,72

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

Le propane est plus volatil que le butane sous la pression 2 bar car sa température d'ébullition est inférieure à celle du butane.

3) Afin de pouvoir appliquer la relation de Clapeyron plus facilement, nous proposons de convertir l'équation d'Antoine en unités (S.I.) et d'utiliser les logarithmes népériens :

$$\ln(p_i^*) = e'_i - \frac{f'_i}{d'_i + T}$$

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

Montrer que, dans le cas du propane pur, la nouvelle expression de la pression de vapeur saturante s'écrit comme suit :

$$\ln(p_A^*) = 20,56 - \frac{1850,84}{-26,16 + T}$$

$$\begin{aligned} \frac{\ln\left(750 \times \frac{p_A^*}{10^5}\right)}{\ln(10)} &= e - \frac{f}{d + (T - 273,15)} \\ \ln\left(750 \times \frac{p_A^*}{10^5}\right) &= e \times \ln(10) - \frac{f \times \ln(10)}{d + (T - 273,15)} \\ \ln\left(\frac{750}{10^5}\right) + \ln(p_A^*) &= e \times \ln(10) - \frac{f \times \ln(10)}{d + (T - 273,15)} \\ \ln(p_A^*) &= \left\{ e \times \ln(10) - \ln\left(\frac{750}{10^5}\right) \right\} - \frac{f \times \ln(10)}{(d - 273,15) + T} \\ \ln(p_A^*) &= e' - \frac{f'}{d' + T} \\ e' &= e \times \ln(10) - \ln\left(\frac{750}{10^5}\right) = 20,56 \\ f' &= f \times \ln(10) = 1850,84 \\ d' &= d - 273,15 = -26,16 \end{aligned}$$

4) On se propose d'étudier les propriétés du propane (A) pur à la température 284,03 K.

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

$$\begin{aligned} \text{Pour le propane : } \ln(p_A^*) &= 20,56 - \frac{1850,84}{-26,16 + T} \\ \text{À } 284,03 \text{ K ; } p_A^* &= 648343,95 \text{ Pa} = 6,48 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

4-b) Si on assimile la phase gazeuse à un gaz parfait, calculer, à 284,03 K, le volume molaire du propane pur dans la phase gazeuse saturée.

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

Application numérique :

$$V_{m,A}^{*,vap} = \frac{8,314 \times 284,03}{6,48 \times 10^5} = 3,64 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

4-c) Donner l'expression puis calculer à 284,03 K, 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 $V_{m,A}^{*,liq} = 86 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

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 :

$$\frac{dp_A^*}{p_A^*} = \frac{f'}{(d' + T)^2} \times dT$$

$$\frac{dp_A^*}{dT} = \frac{f'}{(d' + T)^2} \times p_A^* = \frac{1850,84}{(-26,16 + 284,03)^2} \times 6,48 \times 10^5 = 1,80 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{vap} H_{m,A}^* = 284,03 \times (3,64 \times 10^{-3} - 86 \times 10^{-6}) \times 1,80 \times 10^4 = 1,82 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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 de 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 IV : Étude des mélanges GPL-C

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

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

Les résultats des modélisations effectuées sous la pression de 2 bar, sont regroupés dans le tableau suivant :

T(K)	292,03	284,03	275,03	260,03	251,03	?
x_A	0,00	?	0,23	0,56	0,86	1,00
y_A	0,00	0,31	0,57	?	0,97	1,00

À l'équilibre on définit la constante « K_i » appelée coefficient d'équilibre, comme étant le rapport des fractions molaires 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 sous la pression $p = 2 \text{ bar}$, les valeurs des coefficients d'équilibre K_A pour le propane(A) et K_B pour le butane (B) aux températures de 284,03 K et 260,03 K.

À 284,03 K, $p_A^* = 6,48 \text{ bar}$ de la question 4-a) problème III. $p_B^* = 1,53 \text{ bar}$ (donnée)

À 260,03 K, $p_A^* = 3,10 \text{ bar}$ (donnée) et $p_B^* = 0,61 \text{ bar}$ (donnée)

T(K)	K_A	K_B
284,03	3,24	0,76
260,03	1,55	0,31

3) Établir l'expression donnant la composition à l'équilibre de la phase liquide x_A 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 :

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

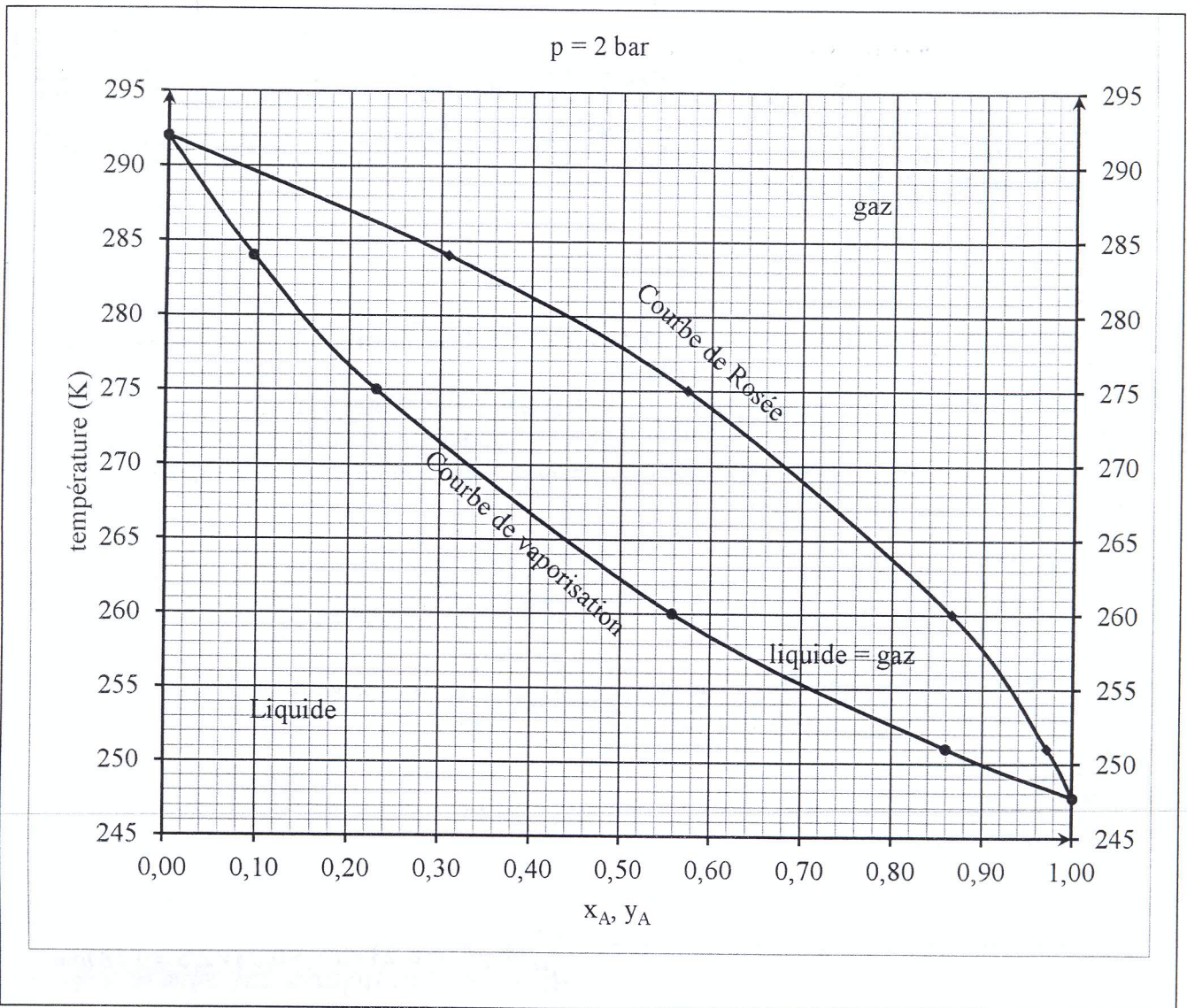
4) Compléter les valeurs manquantes du tableau ci-dessous.

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

$$y_A = K_A \times x_A$$

T(K)	292,03	284,03	275,03	260,03	251,03	247,72
x_A	0,00	0,09	0,23	0,56	0,86	1,00
y_A	0,00	0,31	0,57	0,86	0,97	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 d'équilibre liquide-vapeur isobare

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

Répondre sur le diagramme

7) Considérons un mélange liquide de fraction massique $W_A = 0,82$.

7-a) À quelle température commence la vaporisation de ce mélange si on le chauffe à pression constante égale à 2 bar.

$$x_A = \frac{W_A}{W_A + W_B \times \left(\frac{M_A}{M_B} \right)} = \frac{0,82}{0,82 + (1 - 0,82) \times \frac{44}{58}} = 0,86$$

Du diagramme, le mélange liquide commence à bouillir à la température 251,03 K.

7-b) Quelle est la composition de la première bulle de gaz formée à cette température ?

Du diagramme : $y_A = 0,97$

8) Une phase gazeuse de fraction molaire $y_A = 0,57$ et un liquide de fraction molaire $x_A = 0,20$ peuvent-ils être en équilibre sous la pression de 2 bar ? Si oui, à quelle température ?

Non, la phase liquide est en équilibre avec la phase vapeur de composition $y_A = 0,57$ est telle que $x_A = 0,23$. (voir tableau de la page 10).

9) Sous la pression de 2 bar, un mélange gazeux de composition 60% molaire en butane contenant 5 moles de butane et propane est refroidi à pression constante.

9-a) Déterminer la température à laquelle 50% du mélange initial est condensé ?

Si on fait un balayage vertical à la composition $x_A = 0,4$. Nous constatons que les segments représentant respectivement la quantité matière de la phase liquide et la phase vapeur sont égaux à la température 275,03 K.

9-b) Déterminer le nombre de moles de propane liquide à cette température.

La règle des segments inverses à $T = 275,03\text{K}$:

$$\left\{ \frac{n^{liq}}{n^{gaz}} = \frac{0,57 - 0,40}{0,40 - 0,23} = 1 \right.$$

$$n^{liq} + n^{gaz} = 5 \text{ mol}$$

$$n^{liq} = n^{gaz} = 2,5 \text{ mol}$$

$$\text{La composition de la phase liquide : } x_A = 0,23 = \frac{n_A^{liq}}{n^{liq}} \rightarrow n_A^{liq} = 0,23 \times n^{liq} = 0,23 \times 2,5 = 0,58 \text{ mol}$$

9-c) Combien reste-t-il de moles de butane dans la phase gazeuse ?

$$\text{La composition de la phase vapeur : } y_B = 1 - y_A = 1 - 0,57 = 0,43 = \frac{n_B^{gaz}}{n^{gaz}} \rightarrow$$

$$n_B^{gaz} = 0,43 \times n^{gaz} = 0,43 \times 2,5 = 1,08 \text{ mol}$$

FIN DE L'ÉPREUVE