

Concours Nationaux d'Entrée aux
Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session: Juin 2001

Concours Technologie

Epreuve de Chimie



Date : Vendredi 8 Juin 2001 Heure : 8 H Durée : 2 Heures Nbre pages : 3
Barème : Problème I: 5 points Problème II: 7 points Problème III: 8 points

Les candidats sont tenus de justifier leurs réponses
au moins en quelques lignes.

L'épreuve comporte trois problèmes (I), (II) et (III) indépendants.

PROBLEME I

A. 1°) Calculer, dans l'approximation de Slater, l'énergie électronique (en électronvolt) du lithium ${}^3\text{Li}$ à l'état fondamental.

2°) On excite l'électron de valence du lithium de l'état $2s$ à l'état $3p$.

a) Calculer l'énergie de transition dans le cadre de l'approximation de Slater.

b) En déduire la valeur de la longueur d'onde de la raie correspondante. Dans quel domaine du spectre des ondes électromagnétiques se situe cette radiation?

3°) Déterminer la valeur de l'énergie de première d'ionisation du lithium.

B. 1°) Classer par ordre d'électronégativité croissante les éléments ${}_{17}\text{Cl}$, ${}_{8}\text{O}$, ${}_{15}\text{P}$, ${}_{16}\text{S}$ et ${}_{9}\text{F}$.

2°) Soit les entités chimiques de formules brutes OPCl_3 et OSF_4 .

En traitant complètement ces entités l'une après l'autre donner :

- les schémas de LEWIS;
- la valeur approximative de tous les angles de liaisons;
- des schémas montrant clairement les structures spatiales.

3°) Le moment dipolaire de ces molécules est-il nul? Justifier votre réponse au moyen d'un schéma clair.

Données:

Energie d'ionisation de l'atome d'hydrogène : $13,6 \text{ eV}$.

Le coefficient d'écran d'un électron ($1s$) à un électron ($1s$) est égal à $0,3$.

Le coefficient d'écran d'un électron (ns , np) à un électron (ns , np) est égal à $0,35$.

Le coefficient d'écran d'un électron ($(n-1)s$, $(n-1)p$) à un électron (ns , np) est égal à $0,85$.

Le coefficient d'écran d'un électron ($(n-2)s$, $(n-2)p$) à un électron (ns , np) est égal à 1 .

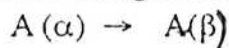
Constante de Planck : $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$.

Vitesse de la lumière : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

PROBLEME II

On considère le changement d'état d'un corps pur A représenté par :



(α) et (β) représentent deux phases quelconques.

A.1) Etablir la relation générale de Clapeyron pour ce changement d'état.

A.2) Dédurre l'expression qui donne la variation de la tension de vapeur pour l'équilibre liquide-vapeur dans les deux cas suivants:

a) L'enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H_T^\circ$ est indépendante de la température.

b) L'enthalpie de vaporisation varie avec la température selon la loi : $\Delta_{vap}H_T^\circ = a + bT$

a et b sont deux constantes indépendantes de la température.

On admettra dans les deux cas que le volume molaire du gaz est très supérieur au volume molaire de la phase liquide et que le gaz se comporte comme un gaz parfait.

B) Dans un domaine de température compris entre -20°C et $+100^\circ\text{C}$ la tension de vapeur, exprimée en bar du méthanol liquide CH_3OH est donnée par l'expression:

$$\log_{10} \frac{P}{P^0} = 5,80 - \frac{1957,4}{T}$$

Déterminer pour le méthanol:

B.1) la température normale (standard) d'ébullition T_e .

B.2) L'enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H_T^\circ$ dans le domaine de température considéré.

C) Représenter dans le plan (T,P) l'allure du diagramme unaire du méthanol sachant que la masse volumique de CH_3OH solide est supérieure à celle de CH_3OH liquide.

C.1) Donner la nature des phases dans chaque domaine du diagramme proposé.

C.2) Indiquer le nom de chaque courbe d'équilibre.

C.3) Préciser les points particuliers et donner leurs significations.

C.4) Calculer:

a) la variance des systèmes dont les points représentatifs sont situés sur chacune des courbes;

b) la variance des systèmes aux points particuliers.

C.5) Calculer la pression critique sachant que la température critique T_c du méthanol est égale à $512,6\text{ K}$.

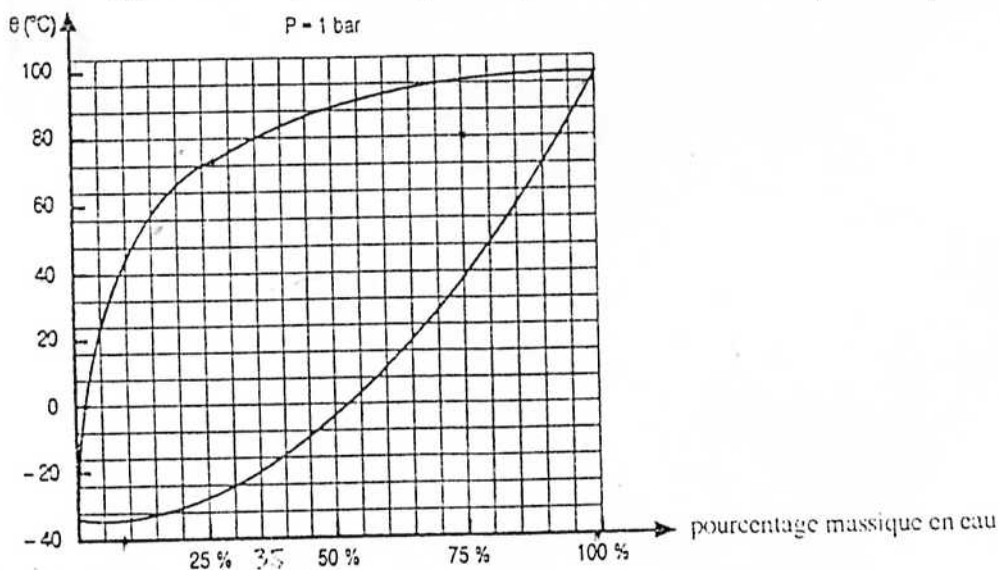
D) La valeur expérimentale de la pression critique du méthanol est de 81 bar.

D.1) Comment pouvez-vous expliquer l'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale?

D.2) Quelle est la valeur $\Delta_{vap}H_{T_c}^\circ$ à la température critique T_c ?

PROBLEME III

A. On considère le diagramme d'équilibre liquide-vapeur eau-ammoniac représenté par la figure ci-dessous.



chaque une solution formée par le mélange de 75 cm^3 d'eau et de 130 cm^3 d'une solution d'ammoniac à 40% en masse d'ammoniac.

1°) Déterminer:

- a) Le pourcentage massique en eau de la solution initiale.
- b) La température d'apparition de la première bulle de vapeur et sa composition.
- c) La température de fin de vaporisation. Quelle est la composition de la dernière goutte de liquide?

2°) Le mélange initial est porté à la température de 80°C . Déterminer à cette température:

- a) la variance du système et préciser la signification de la valeur trouvée;
- b) la composition de chacune des phases en présence;
- c) la masse de chacune des phases;
- d) la masse d'eau dans chacune des phases.

Données:

Masse volumique de l'eau : $\rho_1 = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$.

Masse volumique d'une solution d'ammoniac à 40% en masse d'ammoniac: $\rho_2 = 0,962 \text{ g.cm}^{-3}$.

Fin.