



Concours Technologie

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 6 juin 2006	Heure : 8 <sup>h</sup>	Durée : 2h	Nbre de pages : 5
	Problème I		Problème II
Barème/20	Partie I : 4 pts	Partie II : 4 pts	Partie III : 7 pts
			5 pts

Cet énoncé comporte 4 pages de texte et un document annexe à rendre avec la copie.

Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.

L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.

Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

DEBUT DE L'ÉNONCÉ

Problème I : (15 pts)

Partie I : Diagramme unaire : (4 pts)

- Le diagramme d'état d'un élément chimique noté « A » est donné par la figure (Fig. 1) ci-dessous. Cet élément, de masse molaire  $M_A = 100 \text{ g.mol}^{-1}$  possède deux variétés allotropiques solides notées  $A_\alpha$  (variété stable à haute température) et  $A_\beta$  (variété stable à basse température). Leurs densités respectives sont  $d_\alpha = 12,2$  et  $d_\beta = 14,4$ .

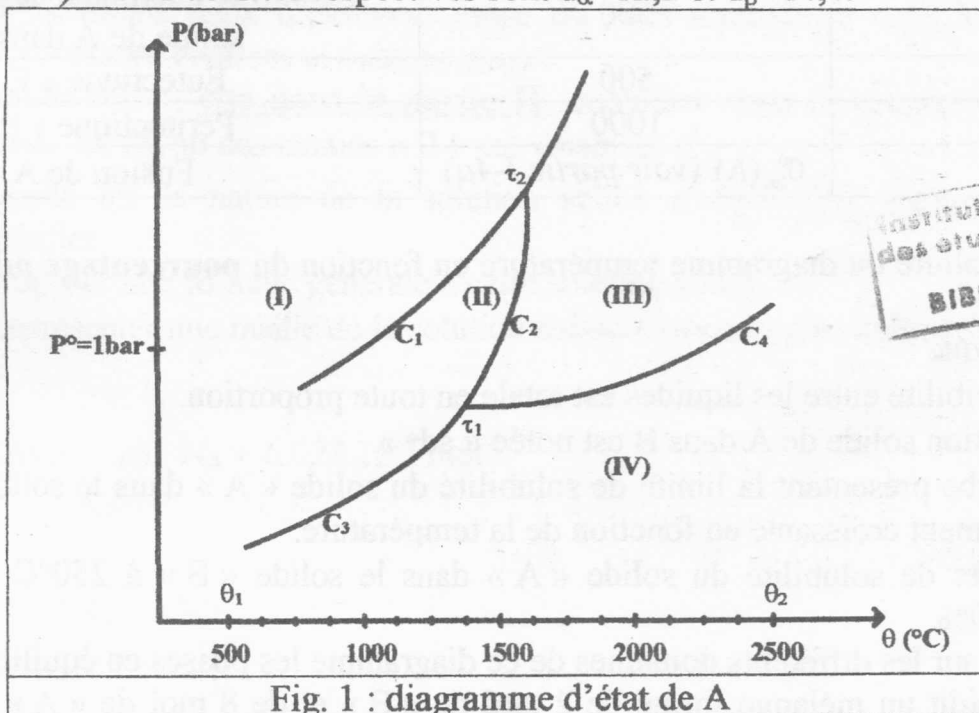


Fig. 1 : diagramme d'état de A

Tournez la page S.V.P

Sous la pression standard  $P^0=1$  bar, la transition de la variété allotropique  $\beta$  à la variété  $\alpha$  se fait à la température  $\theta_p^0$  avec une variation d'enthalpie  $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} H^0$ .

I-1) Reproduire le diagramme (Fig.1) ci-dessus sur votre copie.

i) Indiquer sur le diagramme, les noms des différentes courbes (de  $C_1$  à  $C_4$ ) et des différents domaines (de (I) à (IV)).

ii) Qu'appelle-t-on les points  $\tau_1$  et  $\tau_2$  ?

I-2) Etablir la relation de Clapeyron relative à l'équilibre :  $A_\beta \rightleftharpoons A_\alpha$

I-3) Montrer que la transition  $A_\beta \rightleftharpoons A_\alpha$  est endothermique.

I-4) On procède à un chauffage isobare ( $P = P^0=1$  bar) d'une quantité de solide « A » de  $\theta_1$  à  $\theta_2$ .

a) Déterminer les températures standard de fusion  $\theta_{fus}^0$ , d'ébullition  $\theta_{eb}^0$  et de transition  $\theta_p^0$ .

b) Tracer et commenter l'allure de la courbe d'analyse thermique ( $\theta = f(\text{temps})$ ) obtenue au cours de ce chauffage.

## Partie II : Diagramme binaire (4 pts)

On se propose dans cette partie de tracer le diagramme solide-liquide d'un système binaire A-B sous une pression  $P=P^0=1$  bar. Pour cela, on dispose des données expérimentales groupées dans le tableau suivant :

% molaire de A (% $x_A$ )	Température ( $^\circ\text{C}$ )	Observations
0	1000	Fusion de B
25	500	Solubilité maximale de la solution solide de A dans B
50	500	Eutectique « E »
60	1000	Péritectique « P »
100	$\theta_{fus}^0$ (A) (voir partie I-4a)	Fusion de A

II-1) Tracer l'allure du diagramme température en fonction du **pourcentage molaire de B** (% $x_B$ ).

En supposant que :

- La miscibilité entre les liquides est totale en toute proportion.
- La solution solide de A dans B est notée « sd $y$  »
- La courbe présentant la limite de solubilité du solide « A » dans le solide « B » est linéairement croissante en fonction de la température.
- La limite de solubilité du solide « A » dans le solide « B » à  $250^\circ\text{C}$  est égale à % $x_A=20\%$ .

II-2) Indiquer sur les différents domaines de ce diagramme les phases en équilibre.

II-3) On refroidit un mélange formé de 2 mol de « B » et de 8 mol de « A » de  $1600^\circ\text{C}$  jusqu'à  $250^\circ\text{C}$ .

a) Représenter sur **une autre copie du diagramme** le chemin suivi par le point représentatif de la phase liquide au cours du refroidissement.

- b) Ecrire les équations des équilibres obtenus sur les paliers invariants en précisant à chaque fois la température, le nom de la transformation et le signe de l'enthalpie correspondante à chaque sens.
- c) Donner à la température  $(500+\varepsilon)^{\circ}\text{C}$ , avec  $\varepsilon$  infiniment petit, la composition (en mol) de chacune des phases.

### Partie III : Cristallographie (7 pts)

Le solide « A » cité dans la (partie I), présente deux structures cristallographiques différentes :

#### III-1) La phase $\alpha$ cristallise dans un réseau cubique centré.

- a) Représenter en perspective la maille avec son contenu.
- b) Indiquer sur le même schéma, les positions des centres de gravité des sites octaédriques.
- c) Etablir l'expression permettant le calcul du rayon de l'atome « A » dans la phase  $\alpha$  noté «  $r_A^{\alpha}$  ».
- d) Calculer sa valeur en angström (Å).

#### III-2) La phase $\beta$ cristallise dans un réseau cubique à faces centrées.

- a) Faire une projection cotée sur le plan de base  $(\vec{a}, \vec{b})$  de la maille et de son contenu.
- b) Indiquer, sur le même schéma, les positions des centres de gravité des sites tétraédriques.
- c) Etablir l'expression permettant le calcul du rayon de l'atome « A » dans la phase  $\beta$  noté «  $r_A^{\beta}$  ».
- d) Calculer sa valeur en angström (Å).

#### III-3) Citer au moins deux différences entre les sites interstitiels dans les empilements cubique à faces centrées et cubique centré.

#### III-4) Le solide « B », cité dans la partie II, cristallise dans le réseau cubique à faces centrées. Le rayon des atomes « B » est voisin de $r_A^{\beta}$ .

- a) Quelle est la nature de la solution solide « sd $\gamma$  » citée dans la partie II? Justifier.
- b) Proposer une formule générale à cette solution solide.
- c) Représenter une maille de la solution solide « sd $\gamma$  » la plus riche en A.

**Donnée :**

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

*Tournez la page S.V.P*

## Problème II : Diagramme E-pH du beryllium (Be) : (5 pts)

Données :

A 298 K :

- Produit de solubilité de  $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$  :  $K_s = 10^{-26,25}$ .
- Constante d'autoprotolyse de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .
- Constante d'équilibre de la réaction d'équation-bilan :  
$$2 \text{Be}(\text{OH})_{2(\text{sd})} \rightleftharpoons \text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \quad K_T^0 = 10^{-27,67}$$
- Potentiels standard (normaux) redox :  
 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})} : E_b^0 = 0 \text{ V}$
- $\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$

Le diagramme potentiel-pH du beryllium donné en document annexe (à rendre avec la copie) est relatif aux espèces suivantes :



La concentration globale des espèces dissoutes est  $C_{\text{tra}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1) Etablir l'expression de  $\log_{10} [\text{Be}^{2+}]$  en fonction du pH dans le domaine de variation du pH pour lequel le précipité  $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$  existe.
- 2) En déduire le pH de début de précipitation de  $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$  pour une solution aqueuse contenant des ions  $\text{Be}^{2+}$  de concentration  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  dont on augmente le pH par addition d'une base forte sans variation de volume.
- 3) Pour quelle valeur du pH, l'entité  $\text{Be}_2\text{O}_3^{2-}$  devient-elle prépondérante par rapport à  $\text{Be}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$  ?
- 4) En déduire les zones de prédominance et d'existence des espèces du beryllium en fonction du pH.
- 5) Compléter et indexer le diagramme potentiel-pH du beryllium. (document annexe à rendre avec la copie).
- 6) a) Ecrire l'équation de réduction de l'eau et déduire le potentiel  $E_b$  du couple  $(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})})$ , en fonction du pH, pour une pression en dihydrogène égale à 1 bar.  
b) Représenter la courbe  $E_b = f(\text{pH})$  sur le diagramme potentiel-pH du beryllium de la question 5). Indexer.
- 7) On introduit de la poudre de beryllium dans deux solutions aqueuses désaérées notées  $S_1$  et  $S_2$  telles que :
  - a) La solution  $S_1$  est de pH acide ( $\text{HCl}$ ,  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Ecrire l'équation bilan de la réaction et décrire le(s) phénomène(s) observé(s).
  - b) La solution  $S_2$  est de pH basique ( $\text{NaOH}$ ,  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Ecrire l'équation bilan de la réaction et décrire le(s) phénomène(s) observé(s).

FIN DE L'ENONCE

FIN DE L'EPREUVE