REPUBLIQUE TUNISIENNE
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Concours Nationaux d'Entrée aux Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session : 2006

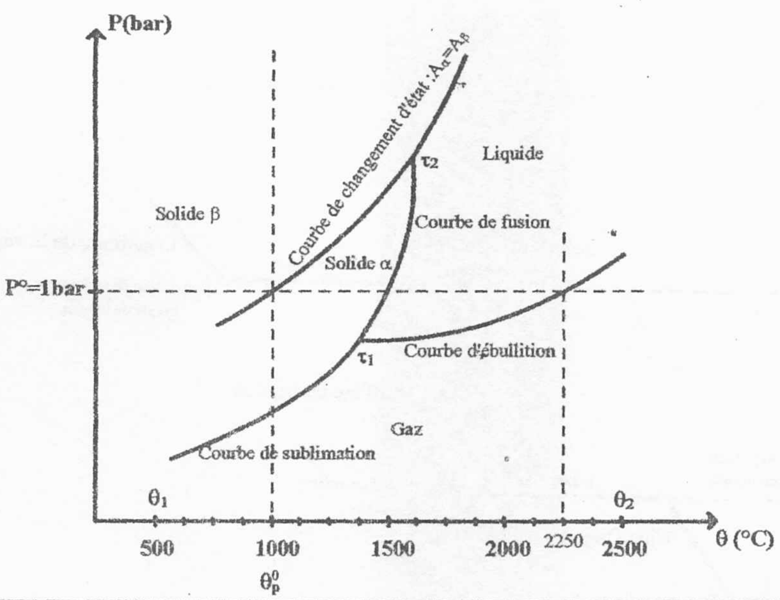
الجمهورية التونسية
وزارة التعليم العالي
المناظرات الوطنية للدخول
إلى مراحل تكوين المهندسين
دورة 2006

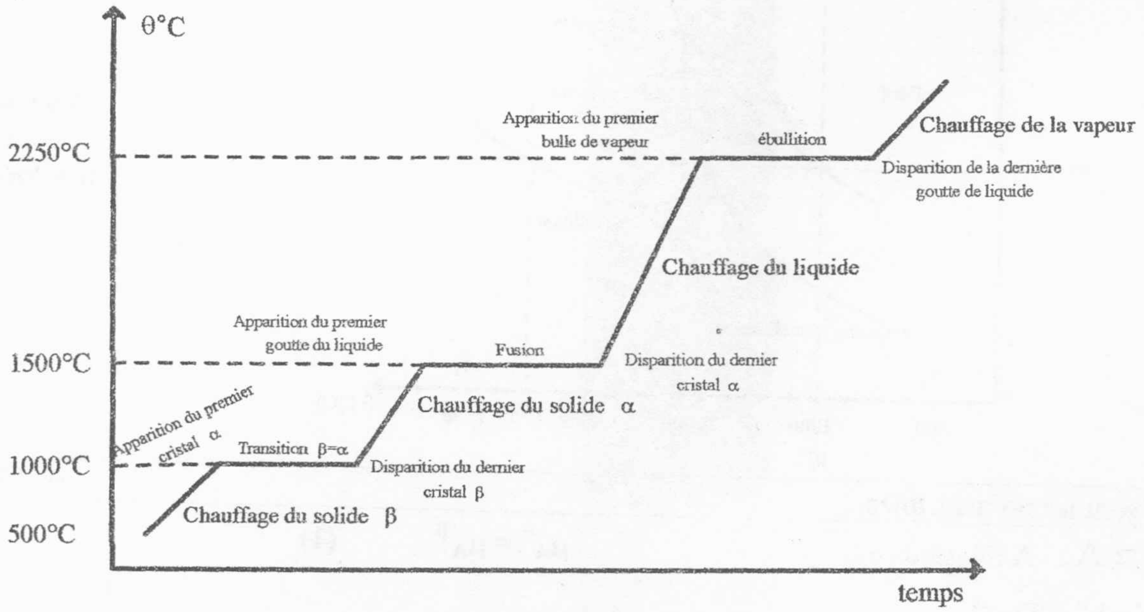
Concours Technologie
Correction de l'épreuve de chimie

Problème I :

Partie I : Diagramme uniare (4pts/20) :

I-1)

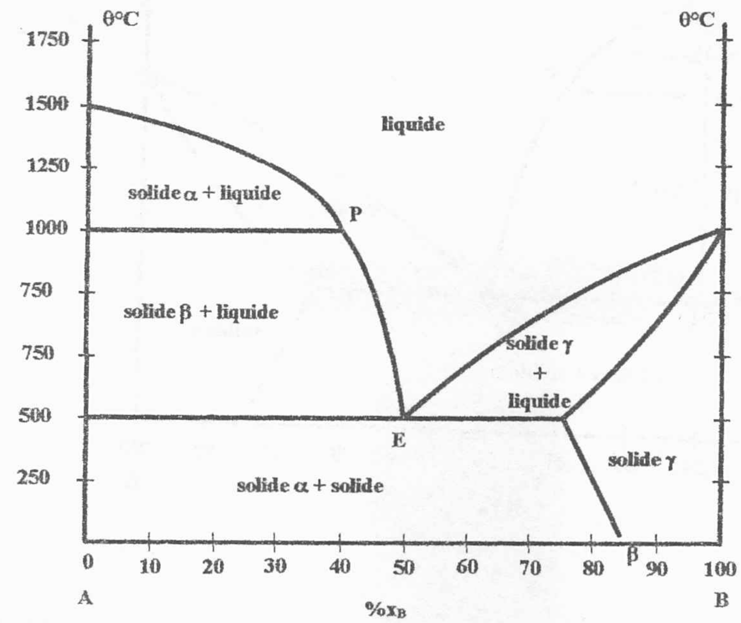
	Notes
i) 	0,5 courbes + 0,5 domaines
ii) τ_1 et τ_2 sont les points triples.	0,25
I-2) $A_\beta \rightleftarrows A_\alpha$ A l'équilibre : $\mu_A{}^\alpha = \mu_A{}^\beta$ (1) Avec $\begin{cases} \mu^\alpha = h^\alpha - T\times s^\alpha \\ \mu^\beta = h^\beta - T\times s^\beta \end{cases}$ D'après la relation (1) on a : $h^\alpha - T\times s^\alpha = h^\beta - T\times s^\beta \Rightarrow \left(h^\beta - h^\alpha\right) = T\times\left(s^\beta - s^\alpha\right)$ (2) En plus, la dérivation de la relation (1) donne : $d\mu_A{}^\alpha = d\mu_A{}^\beta$ (3) Or, $d\mu = v\times dP - s\times dT$ D'après la relation (3) on a : $v^\alpha \times dP - s^\alpha \times dT = v^\beta \times dP - s^\beta \times dT$ En regroupant les termes on obtient : $\left(s^\alpha - s^\beta\right)\times dT = \left(v^\alpha - v^\beta\right)\times dP$ D'où $\frac{dP}{dT} = \frac{s^\alpha - s^\beta}{v^\alpha - v^\beta}$ En tenant compte de (2) il vient : $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{trs} = \frac{h^\alpha - h^\beta}{T\times\left(v^\alpha - v^\beta\right)} = \frac{\Delta_{trs}H}{T\times\Delta_{trs}v}$ Relation de Clapeyron	0,5

I-3) D'après la relation de Clapeyron, le signe de $\Delta_{trs}H$ dépend du signe de la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{trs}$ et de $\Delta_{trs}v$: • D'après le diagramme, la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{trs} > 0$. • D'après l'énoncé : $d_\alpha < d_\beta \Rightarrow \rho_\alpha < \rho_\beta \Rightarrow \frac{M_A}{v^\alpha} < \frac{M_A}{v^\beta}$ D'où, $v^\alpha > v^\beta \Rightarrow \left(v^\alpha - v^\beta\right) > 0$ ➔ $\Delta_{trs}H > 0$. La transition $A_\beta \rightleftarrows A_\alpha$ est endothermique.	0,5
I-4 a) D'après le diagramme : • $\theta^0_{fus} = 1500°C$ • $\theta^0_{éb} = 2250°C$ • $\theta^0_{p} = 1000°C$	0,75
b)  	0,5 allure + 0,5 commentaire

Partie II : Diagramme binaire : (4pts/20)

<table>
<tr><th></th><th>Notes</th></tr>
<tr><td>

II-1 et II-2)



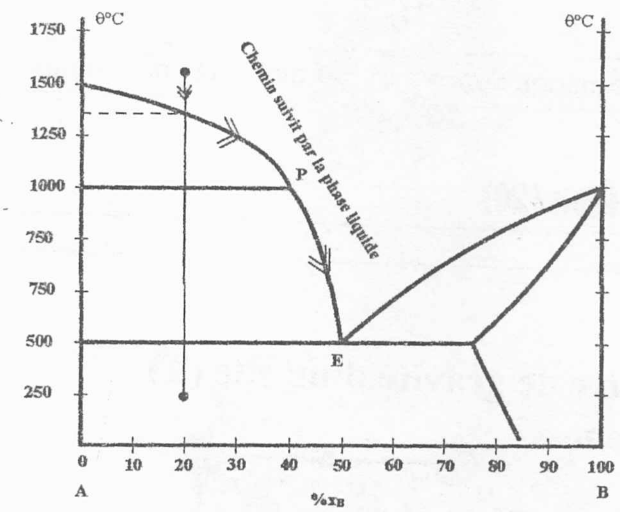
</td><td>Allure
(1 pt)
+
Indexation
(1pt)</td></tr>
<tr><td>

II-3)

$n_B = 2$ mol et $n_A = 8$ mol

$$\%x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \times 100 = \frac{2}{8+2} \times 100 = 20\%$$

a)



</td><td>0,5 pt</td></tr>
<tr><td>

b)

Le palier invariant à :

$\theta = \theta_p^0$: Equilibre de transition de variété allotropique

$$A^{\alpha} \underset{\Delta_{trs}H°>0}{\overset{\Delta_{trs}H°<0}{\rightleftarrows}} A^{\beta}$$

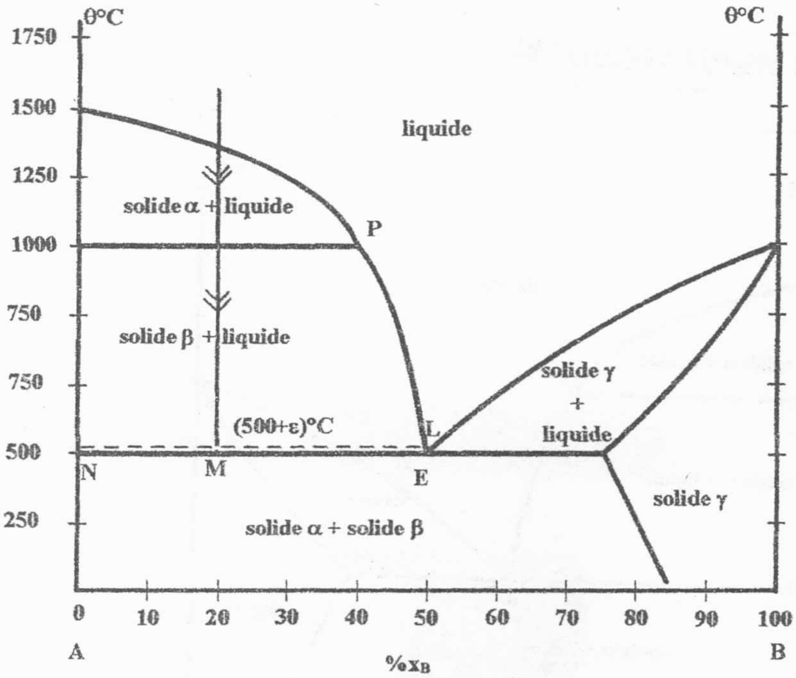
</td><td>0,25</td></tr>
<tr><td>

$\theta = \theta_E$: Palier Eutectique

$$Liq(E) \underset{\Delta_{tr}H^0>0}{\overset{\Delta_{tr}H^0<0}{\rightleftarrows}} solide A_{\beta} + solide \gamma$$

</td><td>0,25</td></tr>
</table>

c)



$(\%x_B)_N = 0\%$

$(\%x_B)_M = 20\%$

$(\%x_B)_L = 50\%$

D'après la règle des segments inverses :

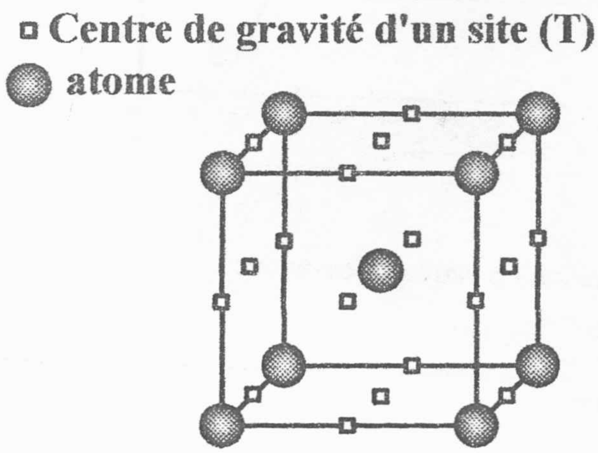
$$\begin{cases} \dfrac{n^L}{n_A^\beta} = \dfrac{(\%x_B)_M - (\%x_B)_N}{(\%x_B)_L - (\%x_B)_M} = \dfrac{20-0}{50-20} = \dfrac{2}{3} \\ n^L + n_A^\beta = 10 \text{ mol} \end{cases}$$

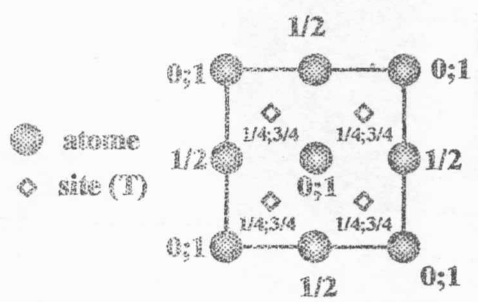
0,5

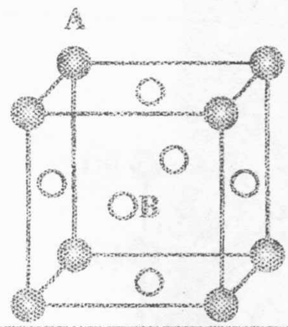
La résolution de ce système d'équation donne : $n^L = 4$ mol et $n_A^\beta = 6$ mol

0,5

Partie III : Cristallographie (7pts/20)

	Notes
III-1) a et b) 	Maille (0,5) + Sites (0,5)

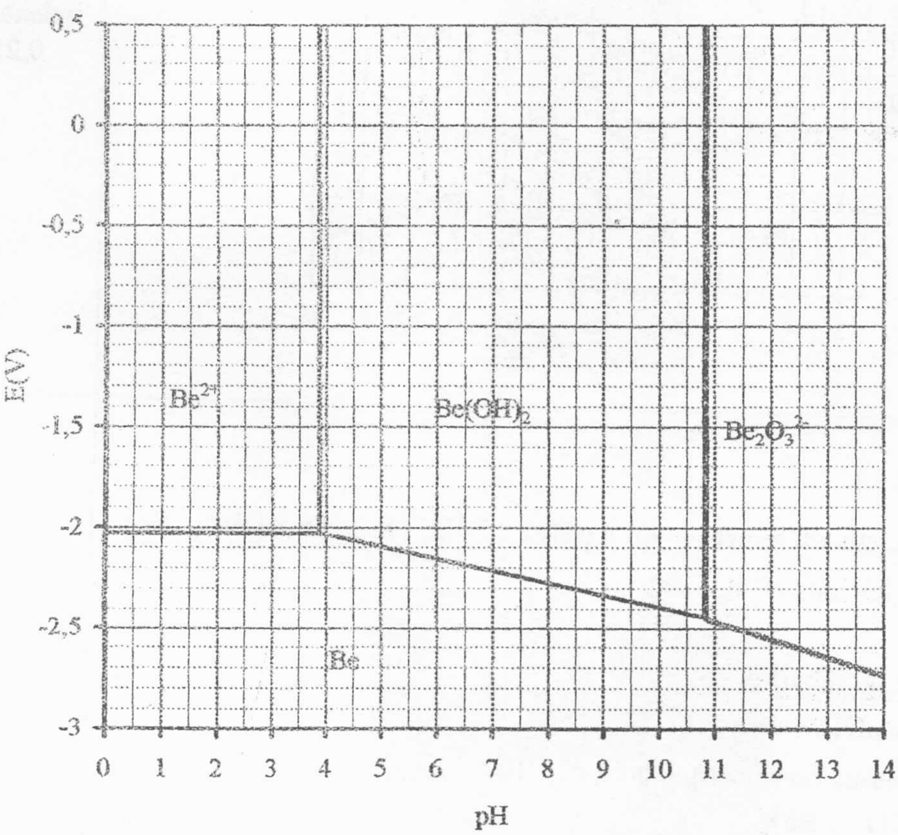
c) Dans le réseau cubique centré, les atomes sont tangents suivant la grande diagonale du cube d'arête « a_α » : $a_\alpha \times \sqrt{3} = 4 \times r_A^\alpha \quad (1)$ En plus, par définition : $\rho_\alpha = \dfrac{n_{atom}(A_\alpha) \times M_A}{N_A \times a_\alpha^3} \quad (2)$ De (2) ➾ $a_\alpha = \sqrt[3]{\dfrac{n_{atom}(A_\alpha) \times M_A}{N_A \times \rho_\alpha}} \quad (3)$ De (1) ➾ $r_A^\alpha = \dfrac{a_\alpha \sqrt{3}}{4} \quad (4)$ (3) dans (4) ➾ $r_A^\alpha = \sqrt[3]{\dfrac{n_{atom}(A^\alpha) \times M_A}{N_A \times \rho_\alpha \times \left(\dfrac{4}{\sqrt{3}}\right)^3}}$	0,5
d) Application numérique : $r_A^\alpha = \sqrt[3]{\dfrac{2 \times 100}{6,023 \times 10^{23} \times 12,2 \times \left(\dfrac{4}{\sqrt{3}}\right)^3}} = 13 \times 10^{-9}$ cm $r_A^\alpha = 1,3$ Å	0,5
III-2) a et b)  	Projection et côtes (0,5) + Sites et côtes (0,5)
c) Dans le réseau cubique à faces centrées les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face du cube d'arête a_β : $a_\beta \times \sqrt{2} = 4 \times r_A^\beta \quad (5)$ En plus, par définition : $\rho_\beta = \dfrac{n_{atom}(A_\beta) \times M_A}{N_A \times a_\beta^3} \quad (6)$ De (6) ➾ $a_\beta = \sqrt[3]{\dfrac{n_{atom}(A_\beta) \times M_A}{N_A \times \rho_\beta}} \quad (7)$ De (5) ➾ $r_A^\beta = \dfrac{a_\beta \times \sqrt{2}}{4} \quad (8)$ (6) dans (5) ➾ $r_A^\beta = \sqrt[3]{\dfrac{n_{atom}(A^\beta) \times M_A}{N_A \times \rho_\beta \times \left(\dfrac{4}{\sqrt{2}}\right)^3}}$	0,5

d) Application numérique : $$r_A^\beta = \sqrt[3]{\frac{4\times 100}{6,023\times 10^{23}\times 14,4\times\left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right)^3}} = 12,68\times 10^{-9}\,\text{cm}$$ $$r_A^\beta = 1,27\ \text{Å}$$	0,5
III-3) Dans le réseau cubique à faces centrées, les sites : • Sont réguliers. • Ne se chevauchent pas. Dans le réseau cubique centré, les sites : • Sont déformés. • Se chevauchent.	0,5 0,5
III-4) a) La phase solide γ est une solution solide de substitution, car : • $r_B \approx r_A^\beta$ • A_β et B ont même structure cristallographique (CFC)	0,5 + Justification 0,5
b) Formule : $B_{(1-v)}A_v$	0,5
c) La solution la plus riche en A : $\%x_B=75\%$ $x_B = 0,75 = 1-v \Rightarrow v = 0,25 \Rightarrow B_{0,75}A_{0,25}$ 	0,5

Problème II : Diagramme E-pH (5pts)

	Notes
1) $Be(OH)_{2(sd)} \rightleftharpoons Be^{2+} + 2\,OH^- \quad K_s = \left[Be^{2+}\right]\times\left[OH^-\right]^2$ $\left[Be^{2+}\right] = \frac{K_s}{\left[OH^-\right]^2}$ et $\left[OH^-\right] = \frac{K_e}{\left[H^+\right]}$ $\log_{10}\left(\left[Be^{2+}\right]\right) = \log_{10}\left(K_s\right) - 2\times\log_{10}\left(\frac{K_e}{\left[H^+\right]}\right)$ $\log_{10}\left(\left[Be^{2+}\right]\right) = \log_{10}\left(K_s\right) - 2\times\log_{10}\left(K_e\right) + 2\times\log_{10}\left(\left[H^+\right]\right)$ $\log_{10}\left(\left[Be^{2+}\right]\right) = -26,25 + 2\times 14 - 2\times pH$ $\log_{10}\left[Be^{2+}\right] = 1,75 - 2\times pH$	0,5

<table>
<tr><td>2) $pH = \dfrac{1,75 - \log_{10}\left[Be^{2+}\right]}{2}$
Application numérique :
$pH = \dfrac{1,75 - \log_{10}\left(10^{-6}\right)}{2} = 3,88$</td><td>0,5</td></tr>
<tr><td>3) La réaction d'équation bilan : $2Be(OH)_{2(sd)} = B_2O^{2-}_{3(aq)} + 2H^+ + H_2O \quad K^0_T$
$K^0_T = \left[Be_2O_3^{2-}\right] \times \left[H^+\right]^2$
$pH = \dfrac{1}{2} \times \left(pK^0_T + \log_{10}\left(C_{tra}\right)\right)$
Application numérique :
$pH = \dfrac{1}{2} \times \left(27,65 + \log_{10}\left(10^{-6}\right)\right) = 10,83$</td><td>0,5

0,5</td></tr>
<tr><td>4)
+II | Be^{2+} | $Be(OH)_2$ | $Be_2O_3^{2-}$ → pH
0 | 3,88 | 10,83
Be</td><td>0,5</td></tr>
<tr><td>5)

</td><td>Les deux droites verticales
0,5
+
0,5
indexation</td></tr>
</table>

6)

a)

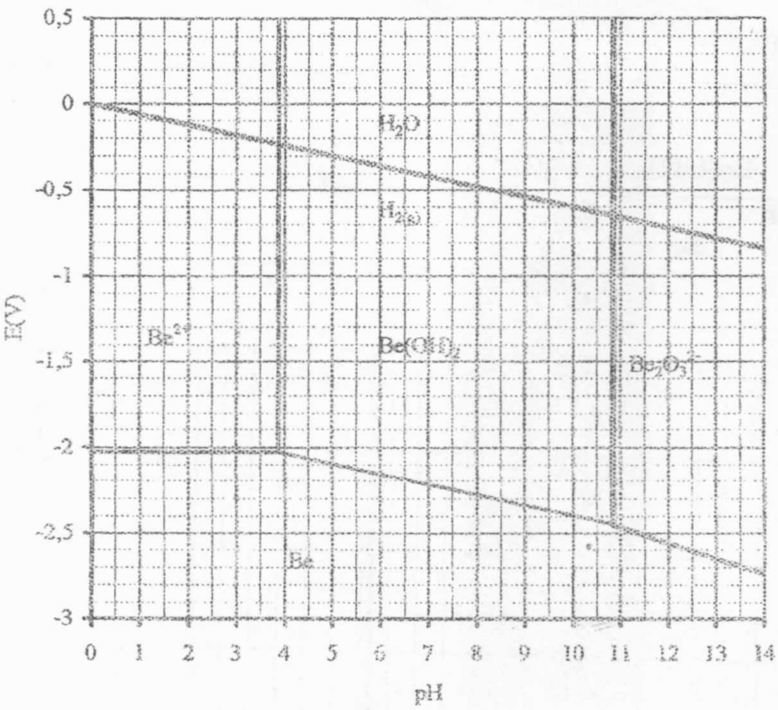
Réduction de l'eau : $2H^+ + 2é = H_{2(g)}$

D'après la loi de Nernst : $E_b = E_b^0 + \dfrac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\dfrac{\left(\dfrac{[H^+]}{C^0}\right)^2}{\left(\dfrac{P_{H_2}}{P^0}\right)}\right)$

$E_b = -0,06 \times pH$

0,25

b)



E-pH de l'eau et indexation 0,25

7)

a) $[H^+] = 0,1 mol.L^{-1} \Rightarrow pH = 1$

D'après le diagramme ci-dessus on remarque qu'à pH=1 : $E(H^+/H_{2(g)}) > E(Be^{2+}/Be)$

Le béryllium est oxydé par les ions H^+ de l'eau selon :

$Be_{(sd)} + 2H^+ = Be^{2+} + H_{2(g)}$

On observe un dégagement du dihydrogène.

0,5

b) $[OH^-] = 10^{-4}\ mol.L^{-1} \Rightarrow pOH = 4 \Rightarrow pH = 10$

D'après le diagramme ci-dessus on remarque qu'à pH=10 :

$E(H_2O\ /H_{2(g)}) > E(Be(OH)_2/Be)$

Le béryllium est passivé, il se recouvre d'une couche de $Be(OH)_2$ selon :

$2\,H_2O + 2è = H_{2(g)} + 2OH^-$

$\underline{Be_{(sd)} + 2OH^- = Be(OH)_{2(sd)} + 2è}$

$Be_{(sd)} + 2H_2O = Be(OH)_{2(sd)} + H_{2(g)}$

0,5