

Concours Technologique

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 4 Juin 2002	Heure : 8 H	Durée : 2 Heures	Nbre pages: 3
Barème: Problème I: 7 points	Problème II: 7 points	Problème III: 6 points	

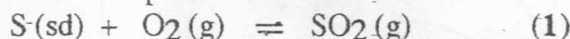
Les candidats sont tenus de justifier leurs réponses
au moins en quelques lignes.

PROBLÈME I

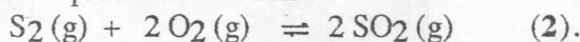
Données:

Capacité calorifique molaire sous pression constante de $\text{SO}_2(\text{g})$: $c_p = 51 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
Constante des gaz parfaits: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
 $\Delta H_{f,298}^\circ \text{SO}_2(\text{g}) = -296,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

On considère un système S 1 où se produit la réaction :



et un autre système S 2 où se produit la réaction :



1) Quelle est la variance des systèmes de la même espèce que S1 et S2 contenant uniquement les constituants écrits dans les équations chimiques (1) et (2) ?

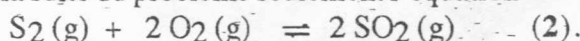
2) Peut-on choisir arbitrairement pour:

a) le système S 1 en équilibre la température, la pression, le volume et la quantité de matière de SO_2 gaz ?

b) le système S 2 en équilibre les fractions molaires des trois constituants ?

3) On réalise la réaction (1) dans un système à parois adiabatiques en partant de quantités stœchiométriques de soufre et de dioxygène initialement à la température de 298 K. Déterminer la température T_{Fin} du système après combustion supposée totale sous pression constante de 1 bar. On admettra que la constante calorifique molaire c_p reste constante dans l'intervalle de température considéré.

4) On considère dans la suite du problème seulement l'équation:



L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ T$ (en Joule) de cette réaction en fonction de la température T (en degré Kelvin) est donnée par la relation suivante:

$$\Delta_r G^\circ T = -590173 + 65,18 T + 11,5 T \ln T \quad (\text{Ln: logarithme népérien}).$$

a) Donner les expressions littérales de $\Delta_r H^\circ T$ et de $\Delta_r S^\circ T$ en fonction de la température. Calculer leurs valeurs à la température de 1000 K.

b) En déduire la valeur de $\Delta_r U^\circ_{1000}$.

c) Quelle est la valeur de la constante d'équilibre K°_T à la température de 1000 K ?

5) Dans quel sens se déplace l'équilibre si on ajoute à température et pression constantes:

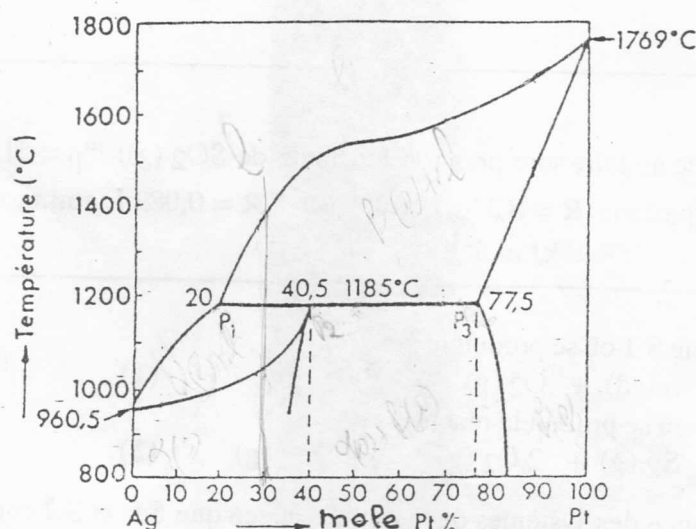
a) une faible quantité d'un gaz inerte ?

b) une faible quantité de SO_2 ?

6) On introduit dans un système préalablement vidé d'air de volume fixe égal à 10 L maintenu à la température de 1000 K, deux moles de S_2 (g) et deux moles de O_2 (g). Déterminer la pression totale à l'équilibre.

PROBLÈME II

On considère le diagramme liquide-solide argent -platine à pression constante ($P = 1 \text{ bar}$) représenté par la figure ci-dessous.



1°) Représenter le diagramme sur la copie d'examen et indiquer la nature des phases et les états physiques pour chaque région du plan.

2°) Ecrire l'équation chimique de la transformation qui a lieu à la température de 1185 °C.

3°) Donner le nom de cette transformation.

4°) On refroidit jusqu'à la température de 850 °C, 100 mol d'un mélange liquide argent-platine renfermant 30 mol de platine.

a) Donner l'allure des courbes de refroidissement (température, temps). On précisera pour chaque tronçon de courbe les phases en présence, les transformations qui ont lieu et la variance des systèmes.

b) Donner aux températures θ_1 et θ_2 suivantes:

$$\theta_1 = (1185 - \epsilon)^\circ\text{C} \quad \theta_2 = (1185 + \epsilon)^\circ\text{C};$$

α) la nature des phases en présence;

β) la composition (en % molaire) de chacune des phases;

PROBLÈME III

Données:

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$.

Masse molaire atomique en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $\text{Ag} = 108$ et $\text{O} = 16$.

Le composé Ag_xO_y cristallise dans le système cubique de paramètre a égal à $4,904 \text{ \AA}$. Les atomes d'oxygène occupent les milieux des arêtes et les centres des faces du cube. Les atomes d'argent se trouvent aux points de coordonnées $1/4, 1/4, 1/4$; $3/4, 3/4, 1/4$; $3/4, 1/4, 3/4$ et $1/4, 3/4, 3/4$.

1°) Représenter en perspective cette maille en indiquant les vecteurs de base a , b et c . Les atomes seront représentés par leurs symboles chimiques.

2°) Donner la formule du composé Ag_xO_y .

3°) Déterminer sa masse volumique.

4°) Donner la projection du contenu de la maille sur le plan (a,b) en précisant la cote de chacun des atomes.

5°) Indiquer la nature des atomes dans les plans réticulaires suivants: (100) et (110) .

6°) Déterminer la coordinence des atomes d'argent.

7°) Calculer la valeur de l'angle de réflexion du premier ordre par les plans (100) et (110) sachant que la longueur d'onde λ des rayons X utilisés est égale à $1,54 \text{ \AA}$.

Fin.