

Concours MP 2015

- Les gaz sont supposés parfaits et Les mélanges liquides sont supposés idéaux.

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.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- L'exposant * signifie corps pur.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

- Les masses molaires (en g.mol^{-1}) de : argent (Ag) = 108,0 ; oxygène (O) = 16,0 et cuivre (Cu) = 63,5.
- Numéro atomique de l'argent (Ag) = 47
- Paramètre de la maille cubique de l'oxyde Ag_2O : $a = 472 \text{ pm}$.

À 298K,

- $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{sd})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$ $\log_{10} ([\text{Ag}^+]_{\text{eq}}) = 6,33\text{-pH}$.
- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x)$ (en V).

Problème II : corps pur

Les pressions de vapeur saturantes de l'argent liquides suivent la relation :

$$\ln\left(\frac{P_{Ag}^*}{P^0}\right) = 12,87 - \frac{3,19 \cdot 10^4}{T}$$

La température est exprimée en kelvin (K) et les pressions en Pascal (Pa).

L'enthalpie molaire de fusion de l'argent au point de fusion (962°C) est de 11,3 kJ.mol⁻¹.

1) Donner l'expression puis calculer :

1-a) La pression de vapeur de l'argent à 962°C.

$$\begin{aligned} P_{Ag}^* &= P^0 \exp\left(12,87 - \frac{3,19 \cdot 10^4}{T}\right) \\ &= 10^5 \exp\left(12,87 - \frac{3,19 \cdot 10^4}{962 + 273}\right) = 0,835 \text{ Pa} \end{aligned}$$

1-b) Le point d'ébullition de l'argent.

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{P^0}{P^0}\right) &= 12,87 - \frac{3,19 \cdot 10^4}{T^0} \\ T^0 &= \frac{3,19 \cdot 10^4}{12,87} = 2479 \text{ K} \end{aligned}$$

1-c) L'enthalpie molaire de vaporisation de l'argent

Equation de Clapeyron : $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{T \Delta_{\text{vap}} V_m^*}$

avec

$$\Delta_{\text{vap}} V_m^* = V_{\text{vap}}^* - V_{\text{liq}}^* \approx V_{\text{vap}}^* = \frac{RT}{P} \quad \text{donc}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R T^2} dT \Rightarrow \ln \frac{P^*}{P^0} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R T} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R T^0}$$

1-d) L'enthalpie molaire de sublimation de l'argent

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^* \approx \Delta_{\text{fus}} H_m^* + \Delta_{\text{vap}} H_m^*$$

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^* \approx \Delta_{\text{vap}} H_m^* \approx 265 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{donc : } \Delta_{\text{sub}} H_m^* &= \Delta_{\text{vap}} H_m^* + \Delta_{\text{fus}} H_m^* \\ &\approx 277 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 3,19 \cdot 10^4 &= \Delta_{\text{vap}} H_m^* \\ \Delta_{\text{vap}} H_m^* &\approx 265 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Concours MP 2017

- Les gaz sont supposés parfaits et Les mélanges liquides sont supposés idéaux.

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.
- X_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- L'exposant * signifie corps pur.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K.mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- $(R \times T) / F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.
- Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

Masses molaire (g.mol^{-1}) :

Cérium (Ce) = 140,12 ; Rubidium (Rb) = 85,47 ; Brome (Br) = 80,00 ; Cuivre (Cu) = 63,55.

Le numéro atomique Z :

Cérium = 58 ; Brome = 35 ; Krypton = 36 ; Rubidium = 37 ; Sodium = 11

Rayons ioniques (pm) :

Br^- : 196 et Cu^+ : 50.

Potentiel standard redox à 298K et à pH = 0 :

$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}(\text{sd})$: -2,34 V ; $\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{sd})/\text{Ce}(\text{sd})$: -1,94 V ; $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ = 0,00 V

À 298K,

- $\mu_{\text{Br}_2}^{\text{liq}} - \mu_{\text{Br}_2}^{\text{vap}} = -3010 \text{ J.mol}^{-1}$
- $S_m^{\text{liq}}(\text{Br}_2) = 152,2 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $S_m^{\text{vap}}(\text{Br}_2) = 245,5 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Produit de solubilité de $(\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{sd}))$: $K_s = 1,99 \cdot 10^{-22}$
- Produit ionique de l'eau : $K_c = 10^{-14}$

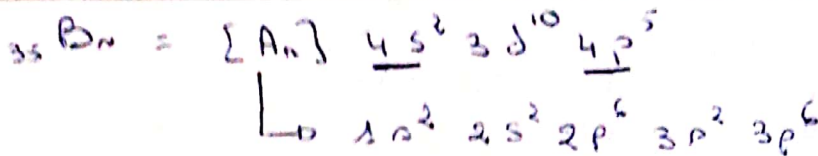
Conversions

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

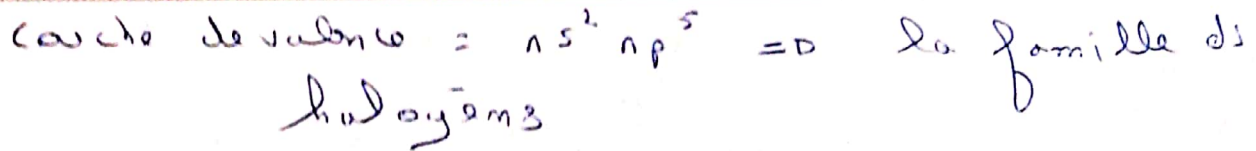
$$T(\text{K}) = 0(^\circ\text{C}) + 273$$

I. TABLEAU PERIODIQUE -COHESION CRISTALLINE -CORPS PUR

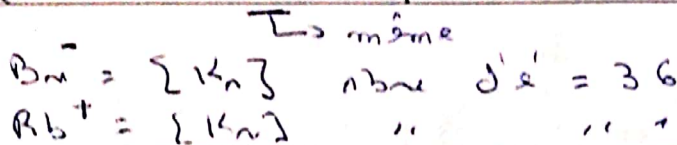
1) Donner les structures électroniques de l'atome de brome ^{35}Br dans son état fondamental et de l'ion Br^+



2) A quelle famille du tableau périodique des éléments chimiques appartient l'atome de brome ? Justifier la réponse



3) Quel est l'ion alcalin isoélectronique de l'ion bromure ?



4) Les points de fusion des trois cristaux de dibrome Br_2 , du rubidium Rb , et du bromure de rubidium RbBr sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

4-a) Indiquer pour chacun de ces trois cristaux la nature des forces dominantes qui assurent la cohésion du cristal et préciser le type de chacun de ces cristaux.

Cristal	Br ₂	Rb	RbBr
C(°C)	-7,20	39,30	694,00
La cohésion du cristal est assurée par	(liaison faible) liaison ou interaction de Van der Waals	liaison métallique - attraction - répulsion entre noyaux et nuages électroniques	liaison ionique entre éléments électropositifs et électro-négatifs
Le cristal est du type	moléculaire	métallique	ionique

4-b) Comment justifier la grande différence des valeurs de points de fusion entre Br_2 et RbBr ?

la liaison ionique est la forte que la liaison métallique étant une disposition de deux éléments du tableau périodique Bz et à droite et Bb à gauche.

5) Le dibrome pur

On suppose que :

- le dibrome est en équilibre sous ses phases liquide et vapeur à 298 K.
- la phase vapeur se comporte comme un gaz parfait.

5-a) Déterminer à 298K, la pression de vapeur saturante du dibrome, en supposant que l'influence de la pression sur le potentiel chimique du dibrome liquide est négligeable.

À l'équilibre $\mu^{\text{liq}} = \mu^{\text{vap}} \Rightarrow$

$$\mu^{\text{liq}} = \mu^{\text{vap}} + RT \ln \frac{P^*}{P^0}$$

$$\Rightarrow P^* = P^0 \exp \left(\frac{\mu^{\text{liq}} - \mu^{\text{vap}}}{RT} \right)$$

$$= 1 \text{ bar} \left(\frac{-3010}{8,314 \times 298} \right)$$

$$= 0,3 \text{ bar.}$$

5-b) Sous quel état standard de référence se trouve le dibrome à 298K ?

à 298 K $\mu^{\text{liq}} < \mu^{\text{vap}} \Rightarrow \text{Br}_2 \text{ est à l'état liquide}$

5-c) Déterminer la température d'ébullition standard du dibrome en supposant que les entropies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température. $\text{ebullit}^{\circ}: \text{liq} \rightarrow \text{gaz}$

Equation de Clapeyron

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{eb}} = \frac{\Delta_{\text{eb}} H_m^*}{T \Delta_{\text{eb}} V_m^*} = \frac{\Delta_{\text{eb}} S_m^*}{\Delta_{\text{eb}} V_m^*}$$

on $\Delta_{\text{eb}} V_m^* = -V_m^{\text{liq}} + V_m^{\text{gaz}}$

$$\approx +V_m^{\text{gaz}} = + \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{eb}} = + \Delta_{\text{eb}} S_m^* \frac{P}{RT}$$

$$\ln \frac{P^*}{P^0} = + \frac{\Delta_{\text{eb}} S_m^*}{R} \ln \frac{T}{T^0}$$

$$\ln \frac{P^*}{P^0} = \frac{S_m^{\text{gaz}} - S_m^{\text{liq}}}{R} \ln \frac{T}{T^0}$$

$$T^0 = T^0 \exp \left(\frac{R}{S_m^{\text{gaz}} - S_m^{\text{liq}}} \times \ln \left(\frac{P^*}{P^0} \right) \right)$$

$$T^0 = 298 \left[\exp \left(\frac{8,314}{245,5 - 152,2} \times \ln \left(\frac{0,3}{1} \right) \right) \right]$$

$$\approx 332 \text{ K}$$

Concours MP 2019

États des constituants physicochimiques :

- (sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux
- Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse. Les gaz sont considérés comme 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.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- ECS : électrode au calomel saturé.
- L'exposant * signifie corps pur.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.Kmol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- $(R \times T)/F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.
- Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

Masses molaire (g.mol^{-1}) : Bi_2Te_3 : 800,8 ; Bi_2Se_3 : 654,9 ; $\text{K}_2\text{Te} = 205,8$

Le numéro atomique Z : Cérium = 58 ; Brome = 35 ; Krypton = 36 ; Rubidium = 37 ; Sodium = 11

Rayons ioniques (pm) : $\text{Te}^{2+} = 221$; $\text{K}^+ = 138$

Enthalpie molaire standard de fusion de Bi_2Te_3 solide : $\Delta_{fus} H_m^0(\text{Bi}_2\text{Te}_3, \text{sd}) = 120,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$
supposée indépendante de la température.

Enthalpie molaire standard de sublimation de Te solide : $\Delta_{sub} H_m^0(\text{Te}, \text{sd}) = 131,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Enthalpie molaire standard de sublimation de K solide : $\Delta_{sub} H_m^0(\text{K}, \text{sd}) = 64,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Énergie de 1^{re} ionisation de K : $E_{I1} = 419 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Affinités électroniques : $\text{Te}_g^- \rightleftharpoons \text{Te}_{(g)} + e^-$ $E_{A1} = 160,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$..
 $\text{Te}_g^{2-} \rightleftharpoons \text{Te}_{(g)} + e^-$ $E_{A2} = 646,65 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'enthalpie standard de formation de K_2Te solide : $\Delta_f H_m^0(\text{K}_2\text{Te}, \text{sd}) = -1539,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Potentiel standard redox à 298K et à pH = 0 :

Couple	$\text{Te}^{4+}/\text{Te}_{(s)}$	$\text{HTeO}_2^+/\text{Te}_{(s)}$	$\text{TeO}_{2(s)}/\text{Te}_{(s)}$
$E^\circ(\text{en V/ESH})$	0,568	0,551	0,521

À 298K, $\text{Te}_{aq}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HTeO}_{2(aq)}^+ + 3\text{H}_{aq}^+$ $\text{pK}^\circ = -1.11$

La constante d'acidité du couple $\text{HTeO}_2^+ / \text{TeO}_{2(s)}$: $K_A = 10^{2,07}$

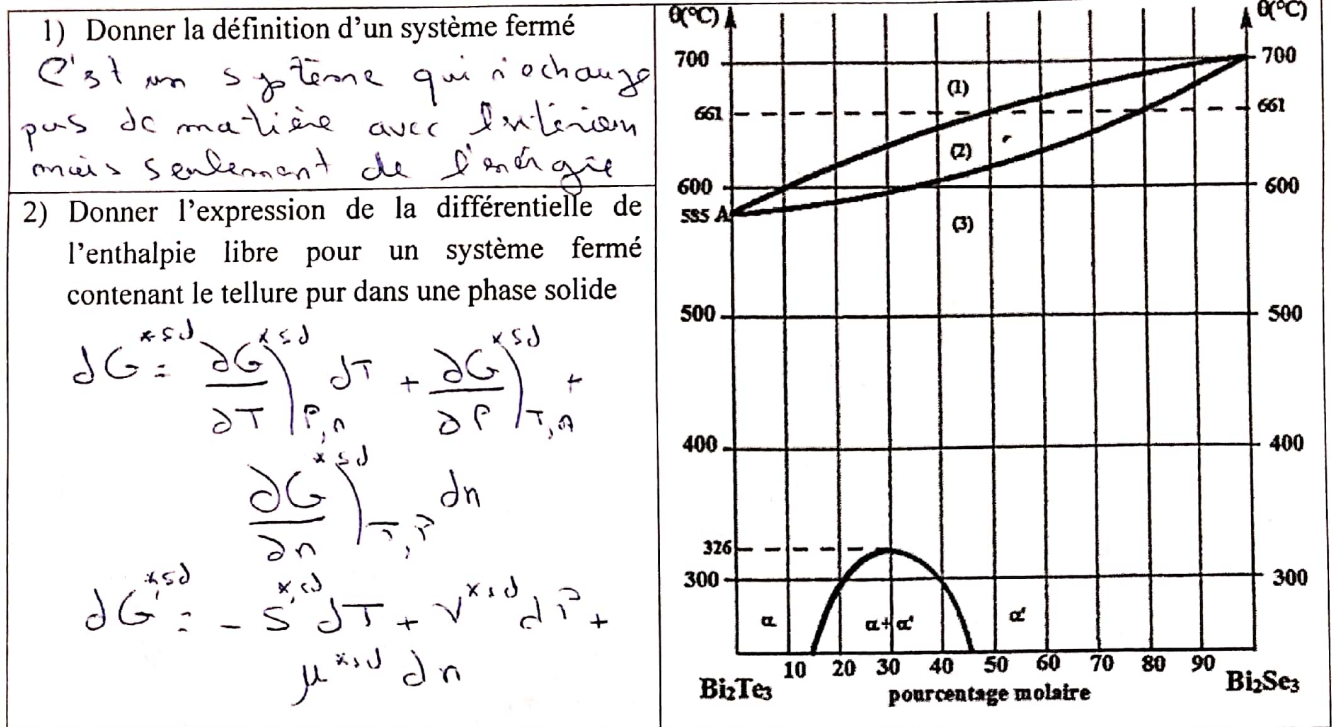
Produit ionique de l'eau : $K_c = 10^{-14}$

Conversions : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ $T(K) = 0(^\circ\text{C}) + 273$

Problème III : diagramme d'équilibre solide-liquide

On considère le diagramme binaire isobare d'équilibre solide-liquide du système $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ sous la pression de 1 bar.

Etude du corps pur



3) Soit un système fermé contenant le Bi_2Te_3 pur dans deux phases solide et liquide en équilibre.

3-a) Si on modifie la pression d'équilibre, la température sera modifiée, les enthalpies libres des deux phases varient elles aussi, mais elles sont toujours égales lorsque le système atteint son nouvel état d'équilibre, on peut écrire : $\mu^{*sd} + d\mu^{*sd} = \mu^{*lq} + d\mu^{*lq}$.

En utilisant l'égalité des potentiels chimiques du Bi_2Te_3 pur dans les deux phases solide et liquide en équilibre, établir que le long de la courbe de fusion $p = f(T)$ on vérifie :

i) $\Delta_{fus} H_m^* = T \Delta_{fus} S_m^*$

On sait que $G_m^* = \mu^* = H_m^* - T S_m^*$
 A l'équilibre de fusion on a $\mu^{*sd} = \mu^{*liq}$

$$\Rightarrow H_m^{*sd} - T S_m^{*sd} = H_m^{*liq} - T S_m^{*liq}$$

$$\Rightarrow \Delta_{fus} H_m^* = T \Delta_{fus} S_m^*$$

$$ii) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{S_m^{*lq} - S_m^{*sd}}{V_m^{*lq} - V_m^{*sd}}$$

où $S_m^{*\varphi}$ et $V_m^{*\varphi}$ sont respectivement l'entropie molaire et le volume molaire du Bi_2Te_3 pur dans la phase φ .

Le 1^{er} état d'équilibre: $\mu^{*sd} = \mu^{*liq}$
 Le 2^d " " " " $\mu^{*sd} + d\mu^{*sd} = \mu^{*liq} + d\mu^{*liq}$
 $\Rightarrow d\mu^{*liq} = d\mu^{*sd}$ ou selon la question 2)
 on a $V_m^{*sd} dP - dT S_m^{*sd} = V_m^{*liq} dP - S_m^{*liq} dT$
 $\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_m^{*liq} - S_m^{*sd}}{V_m^{*liq} - V_m^{*sd}}$

3-b) En utilisant des informations lues sur le diagramme ci-dessus, déterminer la valeur de l'entropie molaire de fusion de Bi_2Te_3

Selon le diagramme liq - s de Bi_2Te_3 on peut voir
 (voir sur le diagramme) $T_{\text{fusion}}^{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 585^\circ\text{C}$
 $\Rightarrow \Delta_{\text{fus}} S_m^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{fus}} \Delta H_m^{\circ}}{T} \quad (\text{selon 3a.i.})$
 $= \frac{120,50}{585 + 273} \approx 140 \text{ J.mol}^{-1}$