

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,

- $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{sd})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$ $\log_{10} ([\text{Ag}^+]_{\text{éq}}) = 6,33\text{-pH}$.
- 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 :

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

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.

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

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

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

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 : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- $(R \times T)/F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ 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 $(\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{sd}))$: $K_s = 1,99 \times 10^{-22}$
- 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 $_{35}\text{Br}$ 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
$T_f(^{\circ}\text{C})$	-7,20	39,30	694,00
La cohésion du cristal est assurée par			
Le cristal est du type			

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

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.

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

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.

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 : $R = 8,314 \text{ J.K.fmol}^{-1}$.
- 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, $\text{Te}_{aq}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HTeO}_{2(aq)}^+ + 3\text{H}_{aq}^+$ $pK^\circ = -1.11$

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

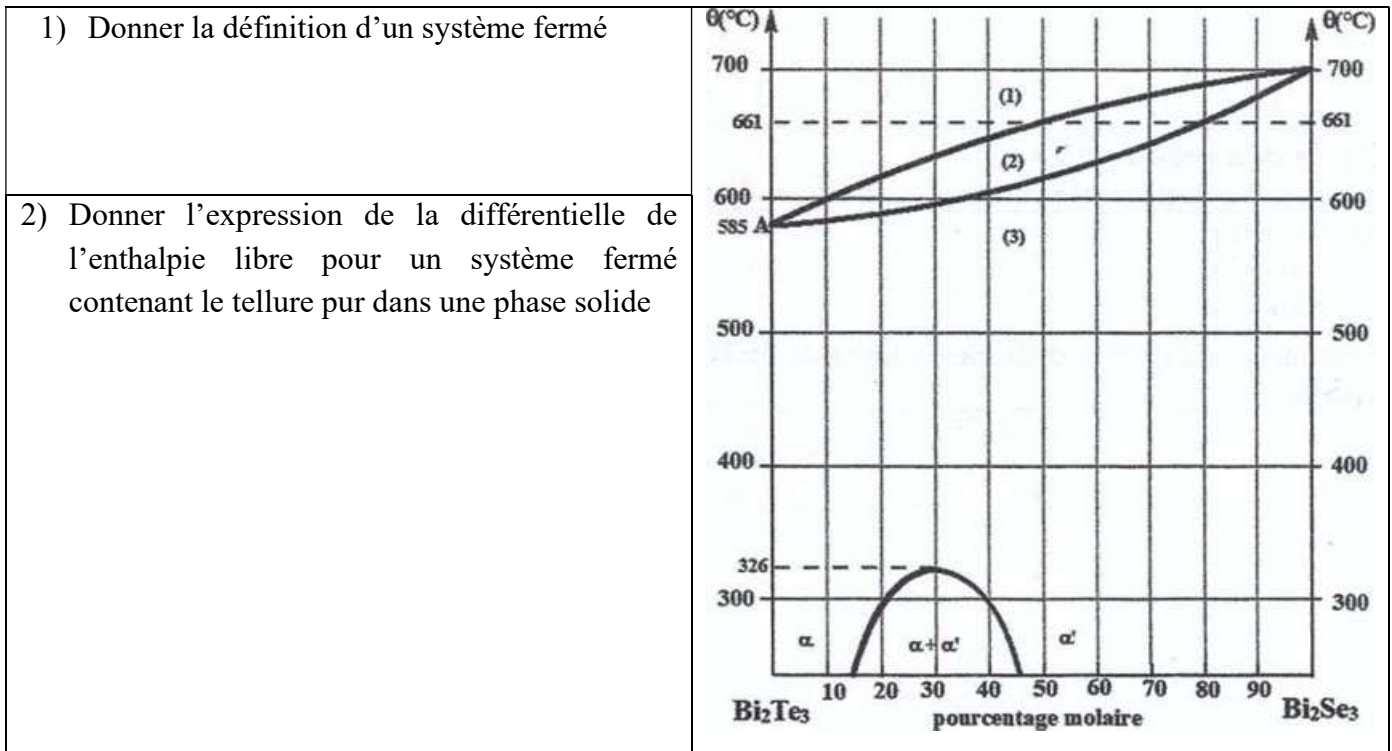
Produit ionique de l'eau : $K_c = 10^{-14}$

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

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

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 .

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