

Concours Mathématiques et Physique

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 4 Juin 2002      Heure : 8 H -      Durée : 2 Heures      Nbre pages : 3

Barème: Problème I: points      Problème II: points      Problème III: points

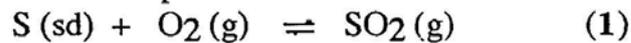
Les candidats sont tenus de justifier leurs réponses  
au moins en quelques lignes.

PROBLÈME I

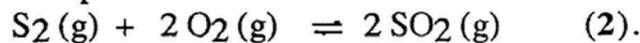
Données:

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

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 S 1 et S 2 contenant uniquement les constituants écrits dans les équations chimiques (1) et (2) ?

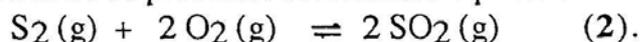
2) Peut-on choisir arbitrairement pour:

a) le système S 1 en équilibre la température, la pression, le volume et la quantité de matière de  $\text{SO}_2$  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  $T_{\text{Fin}}$  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:

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

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  $K^\circ_T$  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  $\text{SO}_2$  ?

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  $\text{S}_2$  (g) et deux moles de  $\text{O}_2$  (g). Déterminer la pression totale à l'équilibre.

## PROBLÈME II

Les tensions de vapeur  $P^\circ_1$  et  $P^\circ_2$  de l'éthylbenzène (1) et du styrène (2) sont données par les équations suivantes:

$$\log P^\circ_1 = 6,954 - \frac{1422}{213 + \theta}$$

$$\log P^\circ_2 = 7,279 - \frac{1650}{230 + \theta}$$

où la température  $\theta$  est exprimée en  $^\circ\text{C}$  et les tensions de vapeur en mmHg.

1) Lequel de ces deux composés est le plus volatil ?

2) Déterminer les températures d'ébullition de l'éthylbenzène et du styrène sous la pression de 50 mmHg.

3) On considère un mélange liquide d'éthylbenzène (1) et de styrène (2) dont le comportement est supposé idéal. Déterminer, aux températures de  $60^\circ\text{C}$ ,  $62^\circ\text{C}$  et  $64^\circ\text{C}$ , les fractions molaires de chacun des deux constituants dans la phase liquide et dans la phase vapeur en équilibre sous la pression totale de 50 mmHg.

4) Tracer à partir des résultats précédents le diagramme liquide vapeur du système éthylbenzène-styrène.

5) Un mélange initial contenant 100 moles d'éthylbenzène et de styrène de fraction molaire en éthylbenzène égale à 0,25 est porté à  $64^\circ\text{C}$ . Déterminer le nombre de moles de styrène et le nombre de moles d'éthylbenzène dans chacune des deux phases à l'équilibre.

## PROBLÈME III

**Données:**

**Masse molaire atomique en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ :** O = 16 et U = 238.

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

A) Le dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  est un composé ionique formé des ions  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$ . Il cristallise dans le système cubique. Le paramètre de la maille est égal à  $5,46 \text{ \AA}$ . Les ions  $\text{U}^{4+}$  forment un réseau cubique à faces centrées et les ions  $\text{O}^{2-}$  occupent les sites tétraédriques de ce réseau.

Déterminer:

**A1)** La coordinnence de chacun des deux ions.

**A2)** La masse volumique du dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$ .

**A3)** La plus courte distance  $d_{\text{U-O}}$  entre l'uranium et l'oxygène.

**A4)** Les rayons des ions  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sachant que le rapport  $r(\text{U}^{4+})/r(\text{O}^{2-})$  est égal à 0,8.

**B)** On place au centre d'une chambre circulaire de circonférence 240 mm, une poudre cristalline de dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  sur laquelle on fait tomber un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  égale à 1,542 Å.

- **B1)** Exprimer la valeur de l'angle de reflexion  $\theta^\circ$  (Bragg) en fonction de la longueur  $l$  (en mm) qui sépare deux raies symétriques du diagramme de Debye-Scherrer.

**B2)** On mesure sur le film deux distances séparant deux couples de raies symétriques. On trouve:  $L_1 = 37,700$  mm et  $L_2 = 74,365$  mm. Calculer les deux distances réticulaires correspondants à ces deux familles de plans réticulaires.

**B3)** Déduire les indices de Miller pour chaque famille de plans réticulaires.

**Fin.**