

Correction de l'épreuve de Chimie

PROBLÈME I

1) $\{dP/dT\}_{fus} = \Delta_{fus}H/T\Delta_{fus}V$

or $\Delta_{fus}H > 0$ et $\{dP/dT\}_{fus} = -1/3,5 \cdot 10^{-3} \text{ atm.K}^{-1} < 0$ donc $\Delta_{fus}V = V_{lq} - V_{sd} < 0$ (2 pts).

2) $\Delta_{fus}V = (\Delta_{fus}H dT)/(T dP) = (11300 \cdot 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082)/(544 \cdot 8,31)$

$\Delta_{fus}V = 0,717 \cdot 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1} = 0,717 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (5 pts).

3) $\{dT/dP\}_{fus} = (T \Delta_{fus}V)/\Delta_{fus}H = -(T \cdot 0,717 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314)/(11300 \cdot 0,082) = -T \cdot 6,43 \cdot 10^{-6}$.

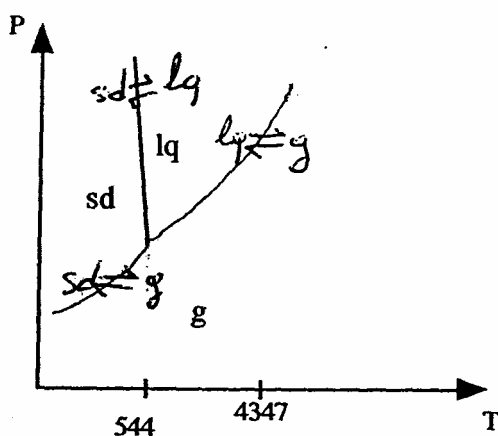
En intégrant on obtient:

$\ln T^{100}_f - \ln T^\circ_f = -6,43 \cdot 10^{-6}(P_{100} - P_1) = -6,43 \cdot 10^{-6}(100 - 1)$.

La température de fusion du bismuth sous la pression de 100 atm est:

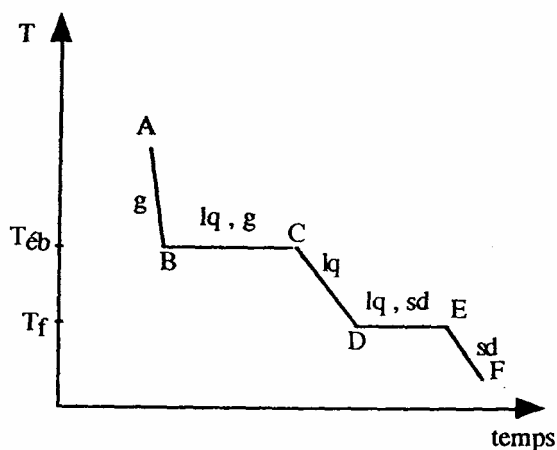
$T^{100}_f = 543,65 \text{ K}$ (3 pts).

4) a) Allure du diagramme de phases du bismuth dans le plan (T,P) (2 pts).



b) Indexation: voir diagramme. (2 pts).

5) a) Allure de la courbe de refroidissement. (3 pts).



b) (3 pts).

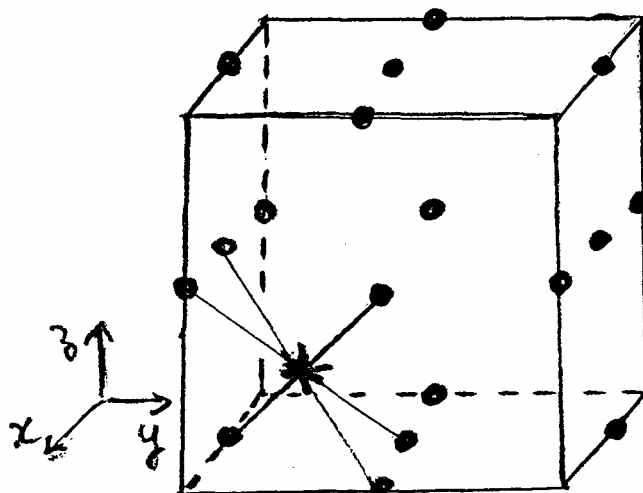
- Branche de courbe AB : refroidissement du gaz;
- Branche de courbe BC : liquéfaction du gaz
- Branche de courbe CD : refroidissement du liquide;
- Branche de courbe DE : solidification du liquide;
- Branche de courbe EF : refroidissement du solide.

PROBLÈME II

1) Représentation en perspective de la maille

(5 pts).

● oxygène
* bismuth



2) Coordination du Bismuth = 6 oxygènes
forme du polyèdre de coordination = octaèdre

(5 pts).
(5 pts).

3)

a) Distance Bi-O = $a \frac{\sqrt{3}}{4}$

(8 pts).

b) Rayon de l'ion bismuth : $r(\text{Bi}^{3+}) = d(\text{Bi-O}) - r(\text{O}^{2-})$

(2 pts).

4)

$n(\text{Bi})$ par maille = 4
 $n(\text{O})$ par maille = 6
la formule de l'oxyde est Bi_2O_3

(10 pts).

5)

Compacité = $\frac{4}{3a^3} \Pi(4r_{\text{Bi}}^3 + 6r_{\text{O}}^3)$

(5 pts)

Nota. On ne tiendra pas compte des applications numériques des questions 3a, 3b et 5. Seules les expressions littérales sont prises en considération.

PROBLÈME III

1)

$$\Delta_r G_1^\circ = -RT \ln K^\circ_T$$

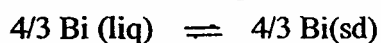
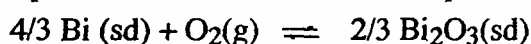
$$\ln K^\circ_T = 70,34 \text{ ou } \log K^\circ_T = 30,6$$

$$K^\circ_T = 10^{30,6} = 1/P(\text{O}_2)$$

$$P(\text{O}_2) = 10^{-30,6} \text{ bar} = 2,83 \cdot 10^{-31} \text{ bar.}$$

(5 pts).

2) A partir de 544 K le Bismuth est liquide et Bi_2O_3 reste à l'état solide.

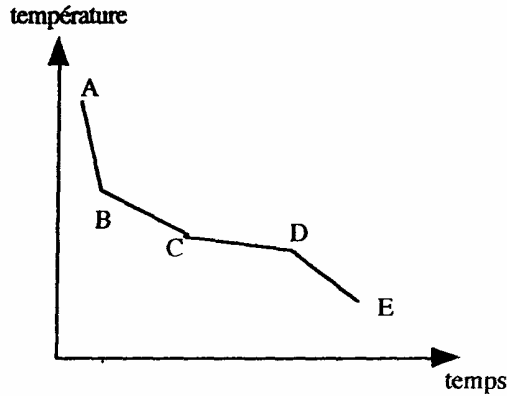


La combinaison linéaire des deux réactions suivantes donnent:

Domaine 3: $\alpha + A$;
 Domaine 4: $A + \text{liq}$.

- 3) (6 pts).
 - La solubilité du bismuth dans le plomb solide à 100°C est $s(\text{Bi}) = 20\%$;
 - La solubilité du bismuth dans le plomb solide à 184°C est $s(\text{Bi}) = 23,8\%$.

- 4) a) Allure de la courbe de solidification d'un alliage plomb-bismuth dont la fraction massique du bismuth Bi est égale à 20% : (4 pts).



- b) (2 pts).

Branche de la courbe AB : refroidissement du liq;
 Branche de la courbe BC : refroidissement de la phase liq et de la phase α ;
 Branche de la courbe CD : refroidissement du solide α ;
 Branche de la courbe DE : refroidissement de la phase solide ($A + \alpha$).

- 5) (4 pts).

A 125°C :
 liq E \rightarrow A + Bi Transformation eutectique;
 A 184°C
 liq P + α \rightarrow A Transformation péritectique.

- 6) a) (5 pts).

Pour une température très légèrement supérieure à 184°C :
 $m_\alpha = 11,33 \text{ g}$
 $m(\text{liq}) = 8,67 \text{ g}$.

- b) (5 pts).

Pour une température très légèrement inférieure à 184°C :
 $m_A = 20 \text{ g}$

- 7) Allure réelle du diagramme de phases isobare du système plomb-bismuth (8 pts).

