

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

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

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

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

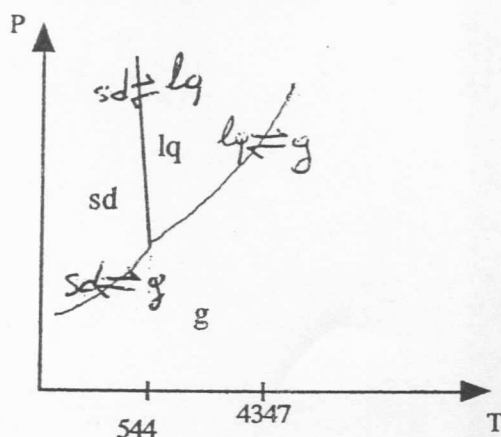
En intégrant on obtient:

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

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

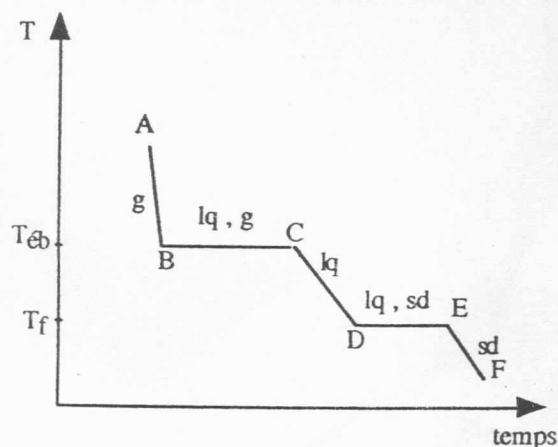
$T^{100}_f = 543,65 \text{ K}$  (3 pts).

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).

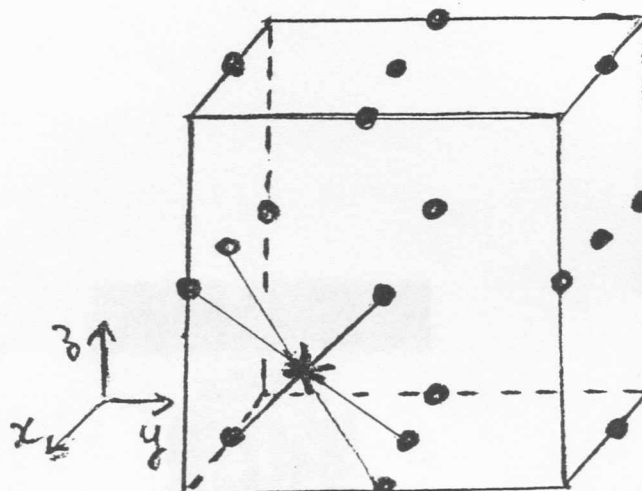
- Branche de courbe AB : refroidissement du gaz;
- Branche de courbe BC : liquéfaction du gaz;
- Branche de courbe CD : refroidissement du liquide;
- Branche de courbe DE : solidification du liquide;
- Branche de courbe EF : refroidissement du solide.

## 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

(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)

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

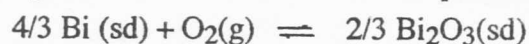
$$\ln K^\circ_T = 70,34 \text{ ou } \log K^\circ_T = 30,6$$

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

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

( 5 pts).

2) A partir de 544 K le Bismuth est liquide et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  reste à l'état solide.

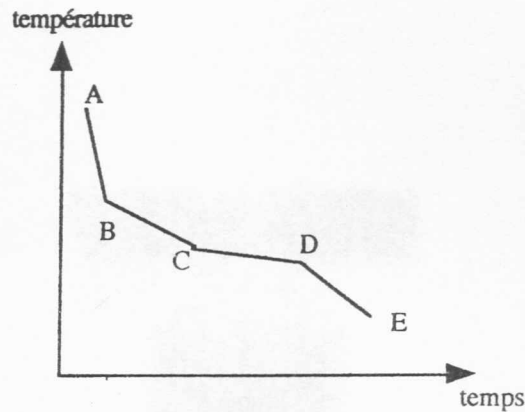


La combinaison linéaire des deux réactions suivantes donnent:

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

- 3) (6 pts).  
- La solubilité du bismuth dans le plomb solide à  $100^\circ\text{C}$  est  $s(\text{Bi}) = 20\%$ ;  
- La solubilité du bismuth dans le plomb solide à  $184^\circ\text{C}$  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  $20\%$ : (4pts).



- 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  $\alpha$ ;  
Branche de la courbe CD : refroidissement du solide  $\alpha$ ;  
Branche de la courbe DE : refroidissement de la phase solide ( $A + \alpha$ ).

- 5) (4 pts).

A  $125^\circ\text{C}$ :  
liq E  $\rightarrow A + \text{Bi}$  Transformation eutectique;  
A  $184^\circ\text{C}$   
liq P +  $\alpha \rightarrow A$  Transformation péritectique.

- 6) a) (5 pts).

Pour une température très légèrement supérieure à  $184^\circ\text{C}$  :

$$m_\alpha = 11,33 \text{ g}$$

$$m(\text{liq}) = 8,67 \text{ g.}$$

- b) (5 pts).

Pour une température très légèrement inférieure à  $184^\circ\text{C}$  :

$$m_A = 20 \text{ g}$$

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

