



Concours Mathématiques et Physique

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 8 Juin 2004 Heure : 8 H Durée : 2 Heures Nbre pages : 2
Barème : / 20 Problème I : 4 points -- Problème II : 8 points -- Problème III : 8 points

L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé. Tout autre document est interdit.

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

PROBLÈME I

L'analyse du diagramme température, pression (T,P) du bismuth montre une diminution de la température de fusion de $3,5 \cdot 10^{-3}$ K pour une augmentation de pression de 1 atm.

- 1) Quel est le signe du volume de fusion $\Delta_{\text{fus}}V$ pour le bismuth?
- 2) Calculer la variation du volume de fusion $\Delta_{\text{fus}}V$ au cours de la fusion du bismuth. On admettra que cette variation est indépendante de la pression.
- 3) En déduire la température de fusion du bismuth sous la pression de 100 atm.
- 4)
 - a) Représenter l'allure du diagramme de phases unaire du bismuth dans le plan (T,P) en précisant les points particuliers. Le tracé à l'échelle n'est pas exigé.
 - b) Indexer ce diagramme en précisant les états physiques dans chaque domaine et sur chaque courbe d'équilibre.
- 5) On refroidit sous pression constante égale à 1 atm du bismuth de 2000°C jusqu'à la température ambiante.
 - a) Représenter dans le plan température, temps (T,t) l'allure de la courbe de refroidissement.
 - b) Préciser sur chaque branche de la courbe de refroidissement les phénomènes observés.

Données:

Constante des gaz parfaits: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Température normale de fusion du Bismuth : $T_{\text{fus}} = 271^\circ\text{C}$.

Température normale d'ébullition du Bismuth : $T_{\text{eb}} = 1560^\circ\text{C}$.

Enthalpie normale de fusion du Bismuth : $\Delta H_{\text{f},298}^\circ \text{ Bi (sd)} = 11,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Pression au point triple $P = 6,25 \cdot 10^{-10} \text{ atm}$.

Température critique $T_{\text{C}} = 4347^\circ\text{C}$.

PROBLÈME II

L'une des formes allotropiques de l'oxyde de bismuth cristallise dans une structure cubique. Les ions oxydes occupent les milieux des arêtes et les centres des faces du cube. Les coordonnées réduites des ions bismuth sont:

$$(1/4, 1/4, 3/4) ; (1/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 1/4) ; (3/4, 3/4, 3/4).$$

- 1) Donner une représentation en perspective de la maille. On représentera tous les atomes d'oxygène et le seul atome de bismuth de coordonnées $(3/4, 1/4, 1/4)$.
- 2) Trouver la coordinence du Bismuth et la forme de son polyèdre de coordination.
- 3) En admettant la tangence anion-cation calculer:
 - a) la distance Bi-O;
 - b) le rayon de l'ion bismuth.
- 4) Quelle est la formule de cet oxyde ?
- 5) Calculer sa compacité.

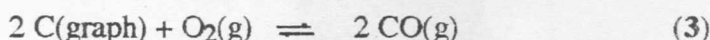
PROBLÈME III

Soit la réaction: $4/3 \text{ Bi (sd)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2/3 \text{ Bi}_2\text{O}_3(\text{sd})$ (1)
pour laquelle l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ$ est donnée par la relation :

$$\Delta_r G_1^\circ = -382,27 + 179,73 \cdot 10^{-3} T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

valable dans l'intervalle de température compris entre 300 et 544 K.

- 1) Déterminer la pression du dioxygène à l'équilibre à la température de 500 K.
- 2) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^\circ$ pour cette même réaction dans l'intervalle de température compris entre 544 et 1050 K.
- 3) L'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_3^\circ$ pour la réaction :



dans l'intervalle de température compris entre 300 K et 1050 K est donnée par la relation:

$$\Delta_r G_3^\circ = -221 - 0,179 T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

- a) Peut-on réduire l'oxyde de bismuth par le carbone à 300 K et sous une pression de 1 bar ?
- b) A partir de quelle température la réduction de l'oxyde de bismuth est-elle possible spontanément dans les conditions standards ?
- 4) Calculer la pression de CO à l'équilibre à 800 K.
- 5) Proposer deux méthodes pour améliorer le rendement de la réaction de réduction de l'oxyde de bismuth par le carbone.

Données:

Constante des gaz parfaits: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Température normale de fusion du Bismuth : $T_{\text{fus}} = 271^\circ\text{C}$.

Température normale de fusion de l'oxyde de Bismuth Bi_2O_3 : $T_{\text{fus}} = 825^\circ\text{C}$.

Température normale de fusion du carbone graphite : $T_{\text{fus}} > 1500^\circ\text{C}$.

Enthalpie normale de fusion du Bismuth : $\Delta H_{\text{f},298}^\circ \text{ Bi (sd)} = 11,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Fin.