



**Concours Nationaux d'Entrée aux  
Cycles de Formation d'Ingénieurs**

Session : **2012**

Concours : **Mathématiques & Physique**

Epreuve de : **Chimie**

Durée : **2 Heures**

République Tunisienne  
MINISTÈRE  
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Signature des enseignants

**Concours Nationaux d'Entrée aux  
Cycles de Formation d'Ingénieurs**

Session : **2012**

Concours : **Mathématiques & Physique**

Epreuve de : **Chimie**      Durée : **2 Heures**



Nom : .....

Prénom : .....

Date & lieu de naissance : .....

Etablissement d'origine : .....

N° C.I.N ou N° du passeport pour les étrangers :

--	--	--	--	--	--	--	--

Série :

--	--	--

Identifiant :

--	--	--	--	--	--

*Ne rien écrire ici*

Nombre de  
cahiers remis

Nombre de  
cahiers remis

*Ne rien écrire ici*

## BARÈME

Problème I	5,75 pts
Problème II	6,25 pts
Problème III	3,50 pts
Problème IV	4,50 pts

## INSTRUCTIONS

- Cette épreuve comporte 11 pages.
- Tout résultat devra être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Les résultats numériques sans unité ou avec unité fausse ne seront pas comptabilisés.

## DONNÉES RELATIVES À L'ENSEMBLE DU SUJET

On supposera que :

- Les enthalpies et les entropies de la réaction sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.
- Les gaz sont parfaits et les solides sont purs.

## DONNÉES NUMÉRIQUES :

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

Rayons ioniques (pm) : Ion sodium = 97 ; ion fluorure = 136.

Masses molaires atomiques ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) : Na = 23,0 ; F = 19,0 et Zn = 65,4.

Enthalpie standard de fusion à la température de fusion standard de  $\text{ZnF}_2$  pur :  $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{ZnF}_2}^0 = 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

À 298 K :

$$\text{HF}_{(\text{aq})} = \text{F}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_{(\text{aq})}^+ \quad pK_1^0 = 3,18.$$

$$\text{HF}_{(\text{aq})} + \text{F}_{(\text{aq})}^- = \text{HF}_{2(\text{aq})}^- \quad pK_2^0 = -0,67.$$

$$\text{HF}_{2(\text{aq})}^- = 2\text{F}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_{(\text{aq})}^+ \quad pK_3^0 = 3,85.$$

Les potentiels redox normaux (standard) :

$$E_a^0 \left( \text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O} \right) = 1,23 \text{ Volt}$$

$$E_b^0 \left( \text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_{2(\text{g})} \right) = 0 \text{ Volt}$$

Conversions :

$$\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x) \quad \text{Volt (à 298 K)}$$

$$\theta(^{\circ}\text{C}) + 273 = T(\text{K})$$

## PROBLÈME I : ÉTUDE DU FLUORURE DE SODIUM

### PRÉLIMINAIRE :

1) Donner la structure électronique de F ( $Z = 9$ ).

2) Comment appelle-t-on les éléments qui, dans la classification périodique, appartiennent à la même colonne (ou famille) que le fluor ?

3) Citer un autre élément de la colonne du fluor.

4) Quel est le nombre d'oxydation (non nul) usuel des éléments de cette colonne ? Justifier la réponse.

5) Quel est le symbole du sodium ?

☐ K

☐ S

☐ Na

6) Rappeler les positions et les nombres des sites octaédriques (O) et tétraédriques (T) dans une maille cubique à faces centrées.

7) Établir les expressions permettant le calcul des rayons de ces sites en fonction du rayon «  $r$  » de l'atome.

### STRUCTURE DU FLUORURE DE SODIUM :

Le fluorure de sodium est un cristal ionique cristallisant dans une structure de type chlorure de sodium.

8) Quels sont les sites occupés par l'ion sodium ?

9) Préciser la coordinence de l'ion sodium par rapport à F<sup>-</sup>.

10) Donner les coordonnées réduites des ions sodium dans cette structure.

11) En se limitant à une seule maille, représenter la trace des ions sur un plan contenant deux axes  $A_3$  sécants.



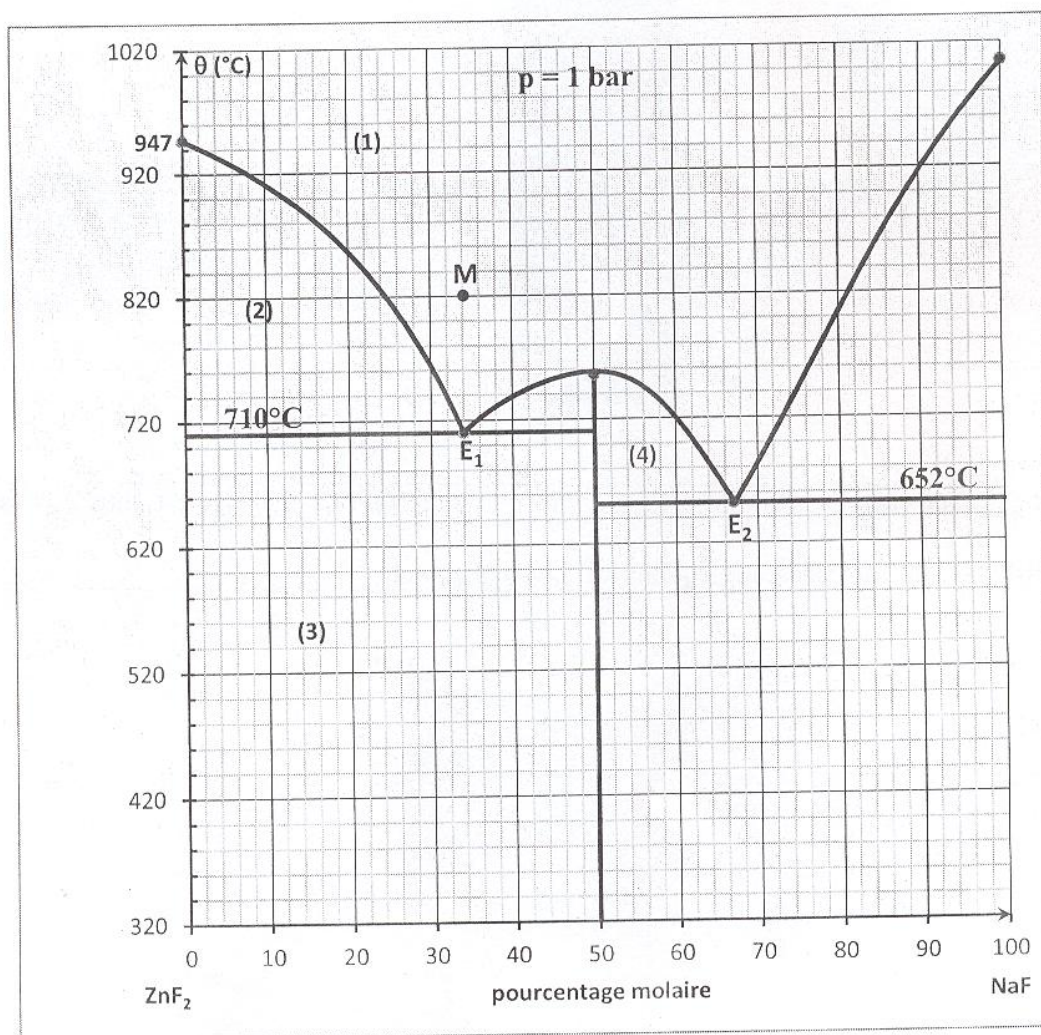
12) Donner l'expression puis calculer :

12-a) le paramètre « a » de la maille en supposant que les anions et les cations sont tangents.

12-b) la compacité de ce cristal.

## PROBLÈME II : DIAGRAMME BINAIRE

Le diagramme binaire liquide-solide du mélange  $\text{ZnF}_2\text{-NaF}$ , sous la pression  $p = 1 \text{ bar}$ , est représenté sur la figure ci-dessous.



1) Déterminer la formule du composé intermédiaire apparaissant dans ce diagramme et préciser son comportement à la fusion.

2) Donner la nature des phases dans les domaines numérotés de (1) à (4) sur le diagramme.

Domaine (1) :

Domaine (2) :

Domaine (3) :

Domaine (4) :

3) Il apparaît sur le diagramme un point  $E_1$ .

3-a) Quel est le nom de ce point ?

3-b) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique lors du refroidissement de  $820^\circ\text{C}$  à  $620^\circ\text{C}$ , du mélange liquide représenté par le point M. Préciser les phénomènes observés sur chaque tronçon.

4) Soit un mélange solide constitué par 7,39 g de  $\text{ZnF}_2$  et 2,00 g de NaF. Ce mélange est porté à la fusion puis refroidi à  $\theta = 720^\circ\text{C}$ .

4-a) Préciser la nature des phases en équilibre à cette température.

4-b) Déterminer la composition et la quantité de matière de chacune des phases en équilibre à 720°C.

5) La branche du liquidus relative à l'équilibre entre un mélange liquide ( $\text{ZnF}_2 + \text{NaF}$ ) et le solide  $\text{ZnF}_2$  pur est décrite par la relation :

$$\ln(x_{\text{ZnF}_2}) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{ZnF}_2}^0}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{fus}}^0(\text{ZnF}_2)} - \frac{1}{T} \right)$$

où  $x_{\text{ZnF}_2}$  désigne la fraction molaire de  $\text{ZnF}_2$  dans le mélange liquide et  $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{ZnF}_2}^0$  l'enthalpie standard de fusion de  $\text{ZnF}_2$  à la température de fusion standard de  $\text{ZnF}_2$  pur  $T_{\text{fus}, \text{ZnF}_2}^0$ .

5-a) Montrer que pour des solutions **très diluées** de NaF dans  $\text{ZnF}_2$ , on peut établir la relation :

$$x_{\text{NaF}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{ZnF}_2}^0}{R} \times \frac{\Delta T}{(T_{\text{fus}, \text{ZnF}_2}^0)^2} \text{ avec } \Delta T = T_{\text{fus}, \text{ZnF}_2}^0 - T \text{ où } T \text{ est la température d'apparition des cristaux}$$

de  $\text{ZnF}_2$  pur lors du refroidissement du mélange ( $\text{ZnF}_2 + \text{NaF}$ ) de fraction molaire  $x_{\text{NaF}}$ .



5-b) Montrer que, lorsqu'il s'agit d'une solution diluée de NaF dans  $\text{ZnF}_2$ , la molalité de NaF ( $m_{\text{NaF}}$ ) s'écrit en fonction de la fraction molaire  $x_{\text{NaF}}$ .

$$m_{\text{NaF}} = \frac{x_{\text{NaF}} \times 1000}{M_{\text{ZnF}_2}}$$

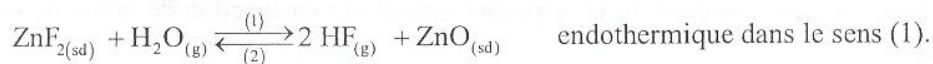


5-c) Donner l'expression puis calculer la valeur de la constante cryoscopique  $K_{\text{cr}}$  du solvant  $\text{ZnF}_2$  définie par  $\Delta T = K_{\text{cr}} \times m_{\text{NaF}}$ .



### PROBLÈME III :

On considère la réaction d'équation bilan :



1) Dans quel sens évolue le système initialement à l'équilibre lors :

1-a) d'une augmentation de température à pression constante ?

1-b) d'une compression à température constante ?

1-c) d'une faible addition de  $\text{ZnF}_{2(\text{sd})}$  à température et volume constants ?

2) En précisant la signification de chaque terme, donner l'expression puis calculer la variance d'un système contenant seulement les substances écrites dans l'équation chimique ci-dessus ?

3) Peut-on choisir arbitrairement pour ce système :

3-a) le volume, la température et la pression partielle de HF ? Justifier.

3-b) la pression partielle de HF ( $p_{\text{HF}}$ ) et la fraction molaire d'eau en phase vapeur ( $y_{\text{H}_2\text{O}}$ ) ? Justifier.

4) Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cet équilibre.



5)

5-a) Montrer que l'expression donnant la constante d'équilibre en fonction de la température s'écrit sous la forme :

$$\ln(K_T^0) = A - \frac{B}{T}$$

5-b) Déterminer les valeurs de A et B, sachant que  $K_{842K}^0 = 0,61$  et  $\Delta_r H^\circ = 109,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

5-c) Sous la pression de 1 bar et à  $T = 842 \text{ K}$ , la phase vapeur contient 46% molaire d'eau. Déterminer la température pour laquelle on enrichit la phase vapeur en eau jusqu'à la composition 70% molaire.

#### PROBLÈME IV : DIAGRAMME E-pH

Les conventions adoptées pour le tracé du diagramme de prédominance sont :

- La concentration totale en élément fluor dissous est égale à  $C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol. L}^{-1}$ .
- À la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément fluor dans chacune des espèces sont les mêmes.

Dans l'eau, le fluor existe sous les trois espèces suivantes :  $\text{HF}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{F}^{-}_{(\text{aq})}$  et  $\text{HF}^{-}_{2(\text{aq})}$ .

##### Diagramme E-pH de l'eau :

1) Écrire l'équation de réduction de  $\text{O}_{2(\text{g})}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  et déduire le potentiel  $E_a$  du couple correspondant en fonction du pH, pour  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$ .

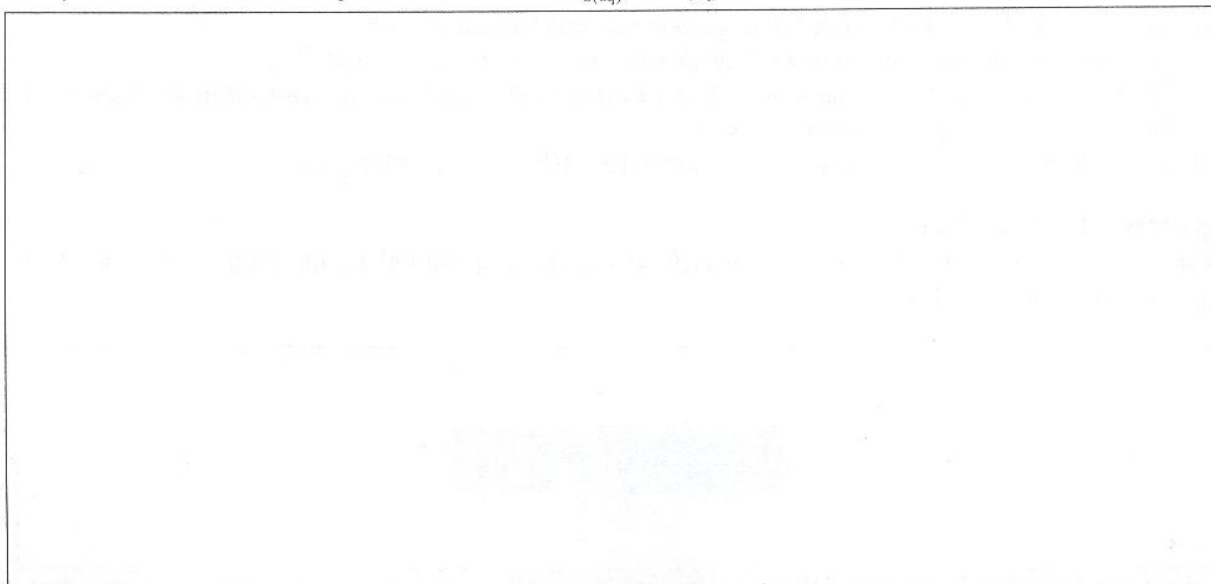
2) Écrire l'équation de réduction de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_{2(\text{g})}$  et déduire le potentiel  $E_b$  du couple correspondant en fonction du pH, pour  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ .

##### Diagramme de prédominance

3) Établir en fonction de la concentration  $C_{\text{tra}}$ , l'expression de la frontière :

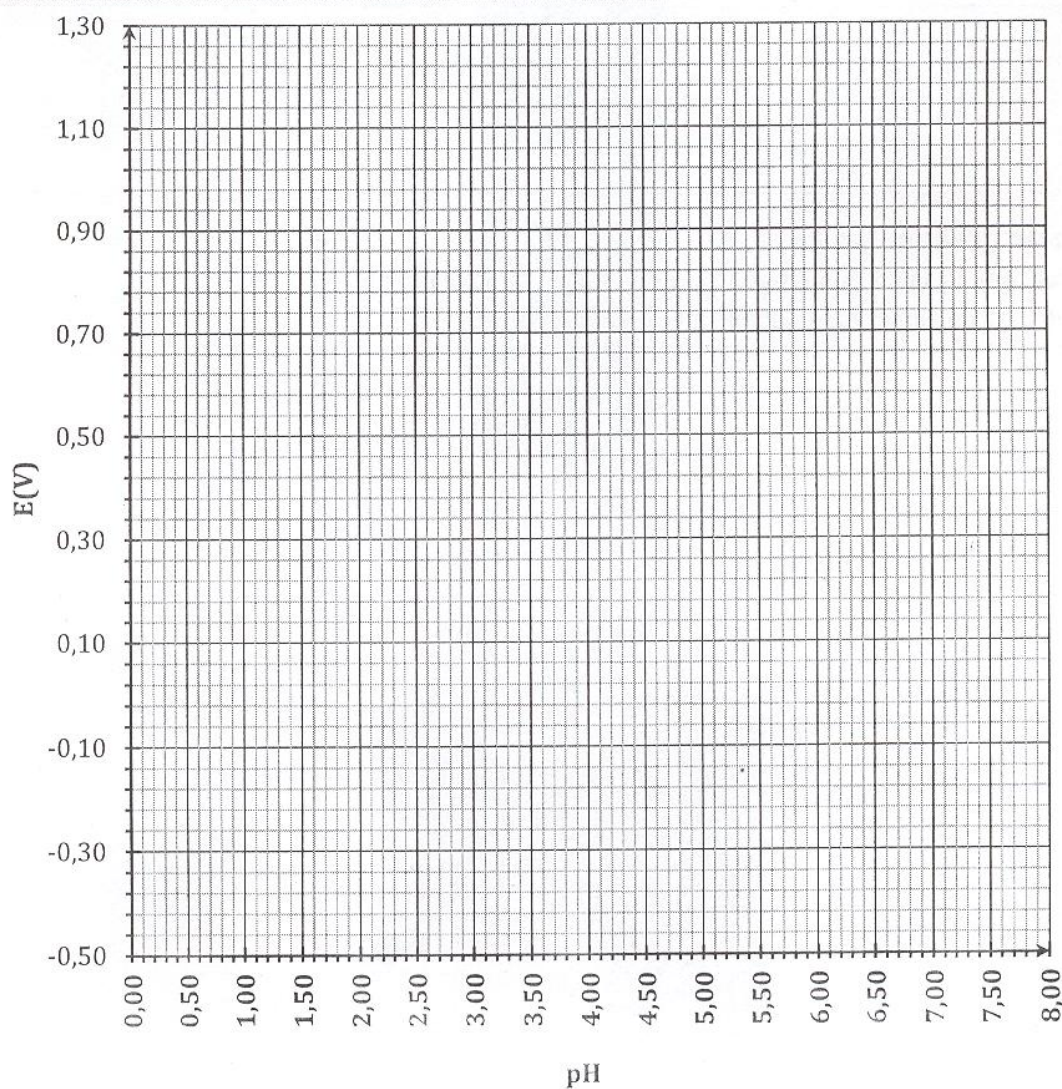
3-a) entre les domaines de prédominance de  $\text{HF}^{-}_{2(\text{aq})}$  et  $\text{HF}_{(\text{aq})}$  ?

3-b) entre les domaines de prédominance de  $\text{HF}_{2(\text{aq})}^-$  et  $\text{F}_{(\text{aq})}^-$  ?



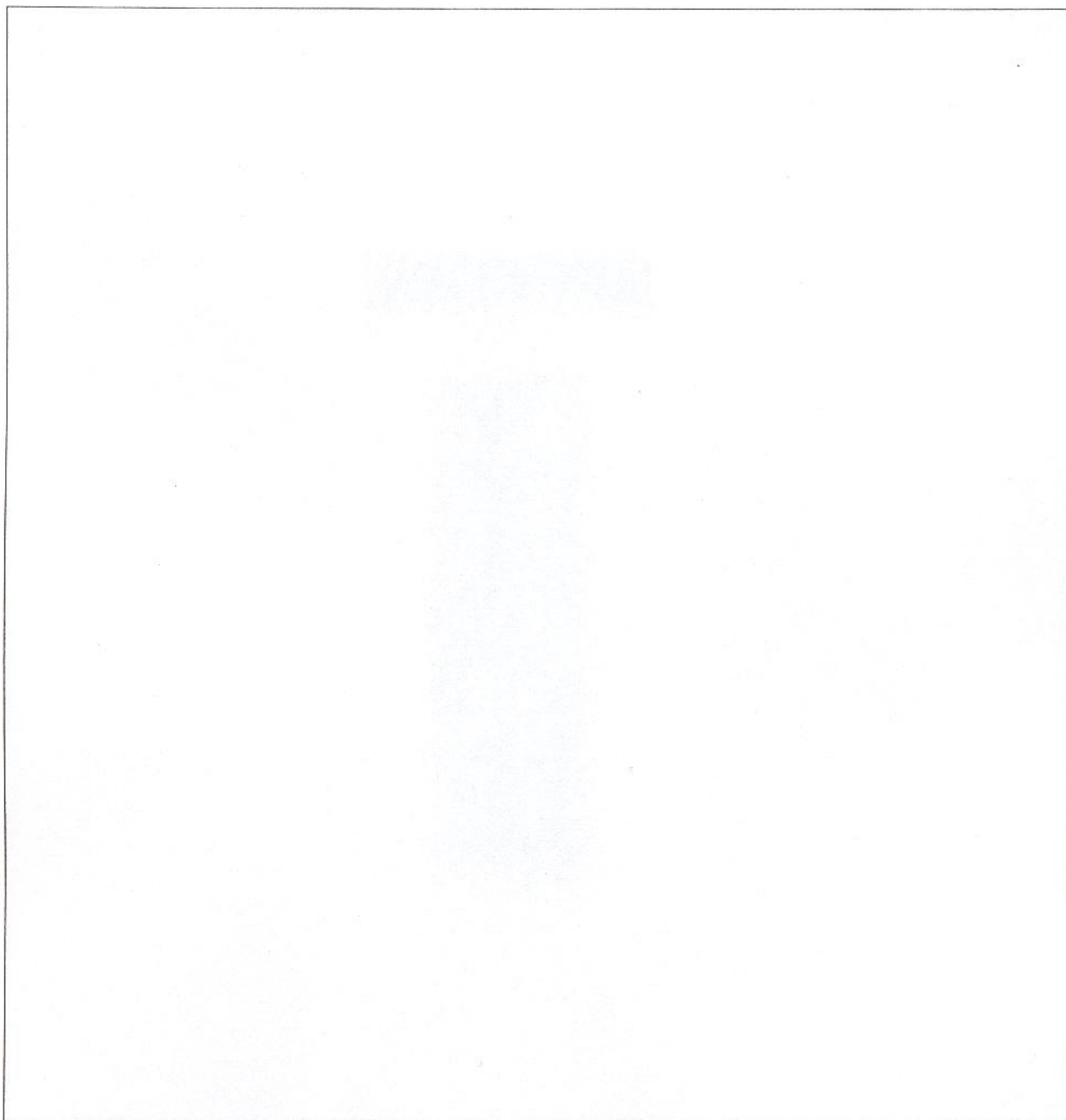
4) Représenter sur le même diagramme :

4-a) les courbes  $E_a = f(\text{pH})$  et  $E_b = f(\text{pH})$  ;





4-b) les frontières entre les espèces fluorées dans les cas  $C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $C'_{\text{tra}} = 0,214 \text{ mol.L}^{-1}$ .  
*Adopter une couleur pour chacun des cas.*



4-c) Indexer le diagramme dans chacun des cas et conclure.

Indexation : à effectuer directement sur le diagramme.

Conclusion :

*Fin de l'épreuve*