

## Instructions

- Cette épreuve comporte 11 pages.
- Tout résultat doit 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 une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- En cas de besoin utiliser les pages vides en fin du cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 11 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 11, 2 sur 11, ..., 11 sur 11.**

# Concours Mathématiques et physique

## NOTATIONS ET DONNÉES NUMÉRIQUES

- Les gaz sont supposés parfaits.
- Lorsqu'aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.
- Sauf indication contraire, les grandeurs qui dépendent de la température sont données à 298 K.
- Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.

### Notations :

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- Ln : logarithme népérien.
- $\log_{10}$  : logarithme à base 10.

### Constantes physiques :

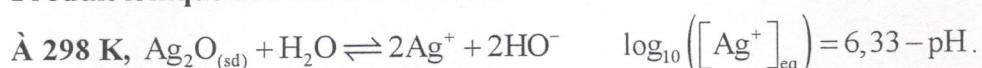
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .
- $(R \times T)/F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V à 298 K.}$
- Pression atmosphérique :  $p_{atm} = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar.}$
- Pression standard :  $p^\ominus = 1 \text{ bar.}$

**Masses molaires (g.mol<sup>-1</sup>)** : argent (Ag) = 108,0 ; oxygène (O) = 16,0 et cuivre (Cu) = 63,5.

**Numéro atomique Z** de l'argent (Ag) = 47.

**Paramètre de la maille cubique de l'oxyde Ag<sub>2</sub>O** : a = 472 pm.

**Produit ionique de l'eau à 298 K** : K<sub>e</sub> = 10<sup>-14</sup>.



### Conversions :

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa.}$$

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

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m.}$$

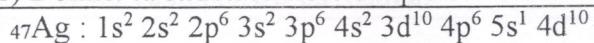
### On rappelle :

- Le point de fusion : C'est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique.
- Le point d'ébullition : C'est la température à laquelle une substance passe de l'état liquide à l'état gazeux sous la pression atmosphérique.

# PROBLÈME I : ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

## A) atomistique :

1) Donner la structure électronique de l'atome d'argent dans son état fondamental.

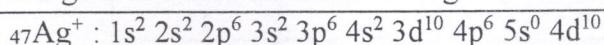


2) En déduire, la position de l'élément dans le tableau périodique.

Dernier niveau occupé :  $5s \rightarrow 5^{\text{ème}}$  ligne.

Nombre d'électrons de valence : 11 dans ( $5s+4d$ ) :  $\rightarrow 11^{\text{ème}}$  colonne.

3) L'argent donne naissance à l'ion  $\text{Ag}^+$ . Écrire sa structure électronique à l'état fondamental.

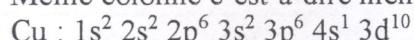


4) Le cuivre est situé au-dessus de l'argent dans la classification périodique. En déduire son numéro atomique et donner sa structure électronique à l'état fondamental.

Dans le tableau périodique, il y a 18 colonnes donc  $Z_{\text{Cu}} = 29$ . C'est-à-dire

(47-18)

Même colonne c'est-à-dire même nombre d'électrons de valence :

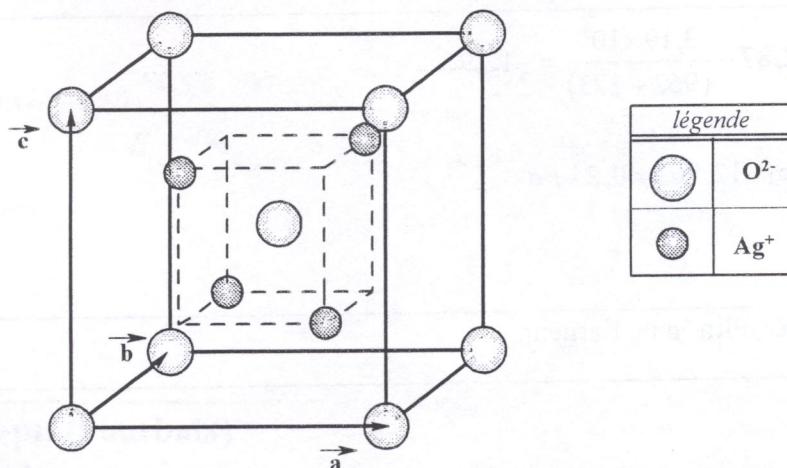


	Cu	
Pd	$Z = 47$ Ag	Cd

## B) cristallographie :

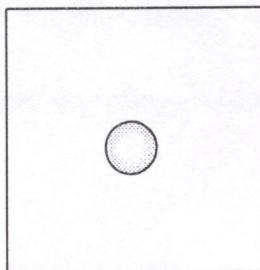
En présence du dioxygène, l'argent s'oxyde pour donner l'oxyde argenteux ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Dans cet oxyde les anions  $\text{O}^{2-}$  occupent une maille cubique centrée. Les coordonnées réduites des cations  $\text{Ag}^+$  sont :  $(1/4, 3/4, 1/4)$ ;  $(3/4, 1/4, 1/4)$ ;  $(1/4, 1/4, 3/4)$  et  $(3/4, 3/4, 3/4)$ .

5) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu



6) En se limitant à une seule maille, représenter la trace de(s) ion(s) sur le plan de la famille (020) le plus proche de celui passant par l'origine.

Le plan (020) est parallèle à a, coupe b en  $1/2$  et parallèle à c.



7) Déterminer le nombre de groupements formulaires par maille.

$$n_{atom}(O) = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

$$n_{atom}(Ag) = 4$$

$$n_{gf}(Ag_2O) = 2$$

8) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de cet oxyde (en g.cm<sup>-3</sup>).

$$\rho = \frac{n_{gf} \times M_{Ag_2O}}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{2 \times (2 \times 108 + 16)}{6,02 \times 10^{23} \times (472 \times 10^{-10})^3} = 7,33 \text{ g.cm}^{-3}$$

## PROBLÈME II : CORPS PUR

Les pressions de vapeur saturantes de l'argent liquides suivent la relation :

$$\ln\left(\frac{p_{Ag}^*}{p^\ominus}\right) = 12,87 - \frac{3,19 \times 10^4}{T}$$

La température est exprimée en kelvin (K) et les pressions en Pascal (Pa).

L'enthalpie molaire de fusion de l'argent au point de fusion (962°C) est de 11,3 kJ.mol<sup>-1</sup>.

1) Donner l'expression puis calculer :

1-a) La pression de vapeur de l'argent à 962°C.

$$\ln\left(\frac{p_{Ag}^*}{10^5}\right) = 12,87 - \frac{3,19 \times 10^4}{(962+273)} = -12,96$$

$$p_{Ag}^* = 10^5 \times \exp(-12,96) = 0,24 \text{ Pa}$$

1-b) Le point d'ébullition de l'argent.

$$p_{Ag}^* = 10^5 \text{ Pa}$$

$$0 = 12,87 - \frac{3,19 \times 10^4}{T_{eb}^\ominus}$$

$$12,87 = \frac{3,19 \times 10^4}{T_{eb}^\ominus}$$

$$T_{eb}^\ominus = \frac{3,19 \times 10^4}{12,87} = 2479 \text{ K}$$

### 1-c) L'enthalpie molaire de vaporisation de l'argent.

De la relation de Clapeyron :  $\frac{dp_{Ag}^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T \times (V_{m,Ag}^{vap} - V_{m,Ag}^{liq})}$

$$V_{m,Ag}^{liq} \ll V_{m,Ag}^{vap} = \frac{R \times T}{p_{Ag}^*}$$

$$\frac{dp_{Ag}^*}{p_{Ag}^*} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \times \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln\left(\frac{p_{Ag}^*}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \times \left(\frac{1}{T_{eb}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\ln\left(\frac{p_{Ag}^*}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R \times T_{eb}^\ominus} - \frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \times \frac{1}{T}$$

$$\ln\left(\frac{p_{Ag}^*}{p^\ominus}\right) = 12,87 - \frac{3,19 \times 10^4}{T}$$

Par identification :  $\frac{\Delta_{vap}H_m}{R \times T_{eb}^\ominus} = 12,87$

D'où  $\Delta_{vap}H_m = 12,87 \times R \times T_{eb}^\ominus$

#### Application numérique :

$$\Delta_{vap}H_m = 12,87 \times 8,314 \times 10^{-3} \times 2479 = 265,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### 1-d) L'enthalpie molaire de sublimation de l'argent.

$$\Delta_{sub}H_m = \Delta_{vap}H_m + \Delta_{fus}H_m$$

#### Application numérique :

$$\Delta_{sub}H_m = 265,3 + 11,3 = 276,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### PROBLÈME III : ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR DES MÉLANGES BINAIRES

#### A) Mélange idéal :

L'argent (noté A) et le cuivre (noté B) sont deux composés miscibles en phase liquide et ayant un comportement supposé idéal. En phase gazeuse, le mélange est considéré comme un gaz parfait.

1) Sachant que la phase gazeuse est en équilibre avec le mélange liquide.

1-a) Établir l'expression des pressions partielles  $p_A$  de (A) en fonction de la fraction molaire dans la phase liquide  $x_B$ .

$$\mu_A^{vap} = \mu_A^{\Theta,vap}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_A}{p^\Theta}\right)$$

$$\mu_A^{liq} = \mu_A^{\Theta,liq}(T) + R \times T \times \ln(x_A)$$

$$\text{À l'équilibre : } \mu_A^{vap} = \mu_A^{liq}$$

$$\mu_A^{\Theta,vap}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_A}{p^\Theta}\right) = \mu_A^{\Theta,liq}(T) + R \times T \times \ln(x_A)$$

$$\ln\left(\frac{p_A}{p^\Theta}\right) - \ln(x_A) = \frac{\mu_A^{\Theta,liq}(T) - \mu_A^{\Theta,vap}(T)}{R \times T}$$

$$\ln\left(\frac{p_A}{x_A \times p^\Theta}\right) = \frac{\mu_A^{\Theta,liq}(T) - \mu_A^{\Theta,vap}(T)}{R \times T}$$

$$\frac{p_A}{x_A \times p^\Theta} = \exp\left(\frac{\mu_A^{\Theta,liq}(T) - \mu_A^{\Theta,vap}(T)}{R \times T}\right)$$

$$\frac{p_A}{x_A} = p^\Theta \times \exp\left(\frac{\mu_A^{\Theta,liq}(T) - \mu_A^{\Theta,vap}(T)}{R \times T}\right)$$

$$\frac{p_A}{x_A} = p_A^*$$

$$p_A = x_A \times p_A^* = (1 - x_B) \times p_A^*$$

1-b) Donner l'expression de la pression partielle de (B) en fonction de  $x_B$ .

$$p_B = x_B \times p_B^*$$

1-c) Déduire l'expression de la courbe d'ébullition isotherme.

$$p_B = x_B \times p_B^*$$

$$p_A = (1 - x_B) \times p_A^*$$

$$p = p_A + p_B = (1 - x_B) \times p_A^* + x_B \times p_B^* = p_A^* + x_B \times (p_B^* - p_A^*)$$

2) Représenter sur la figure de la page suivante, les courbes  $p_A = f(x_B)$ ,  $p_B = f(x_B)$  et celle de la pression totale  $p = f(x_B)$ .

*Répondre sur la figure de la page 7.*

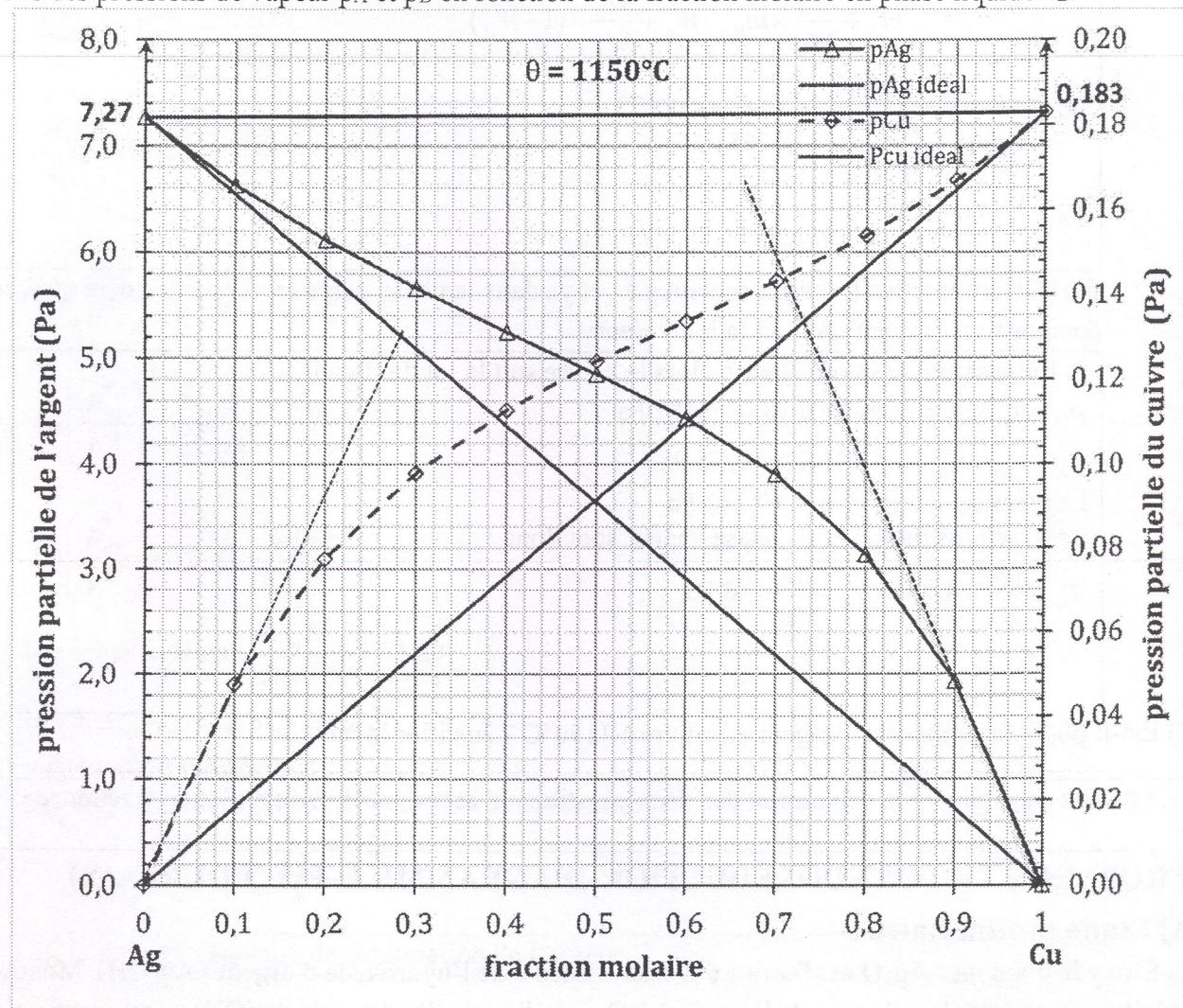
3) Quel est le composé le plus volatil ? Justifier la réponse.

$p_A^* > p_B^* \rightarrow$  A est plus volatil que B.

## B) Mélange réel :

Le mélange réel s'éloigne cependant de l'idéalité précédente et on obtient un diagramme binaire liquide-vapeur isotherme à un seul fuseau mais déformé.

À l'aide des mesures expérimentales effectuées à 1150°C, on a pu construire les courbes donnant les variations des pressions de vapeur  $p_A$  et  $p_B$  en fonction de la fraction molaire en phase liquide  $x_B$ .



- 4) Le mélange cuivre-argent se fait-il avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier.

Écart positif par rapport à la loi de Raoult  $\rightarrow \Delta_{mel}H > 0 \rightarrow$  absorption de chaleur.

- 5) Déterminer les constantes de Henry de (A) et de (B) à 1150°C.

Les constantes de Henry sont les pentes des tangentes aux courbes au voisinage de  $x = 0$ .

$$k_{Ag}^H = \frac{6 - 0}{0,3 - 0} = 20 \text{ Pa}$$

$$k_{Cu}^H = \frac{0,10 - 0}{0,22 - 0} = 0,45 \text{ Pa}$$

6) Une solution diluée d'argent (A) dans le cuivre (B) de fraction massique  $W_A = 0,005$  est mise en équilibre avec sa vapeur à 1150°C.

6-a) Donner l'expression puis calculer les fractions molaires  $x_A$  et  $x_B$  dans la phase liquide.

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{m_A}{m_A + \frac{M_A}{M_B} \times m_B} = \frac{W_A}{W_A + \frac{M_A}{M_B} \times (1 - W_A)}$$

$$x_A = \frac{0,005}{0,005 + \frac{108}{63,5} \times (1 - 0,005)} = 0,003$$

$$x_B = 1 - x_A = 0,997$$

6-b) Déterminer les fractions molaires  $y_A$  et  $y_B$  dans la phase gazeuse, si on considère qu'à cette composition l'argent (A) suit la loi d'Henry.

Si l'argent suit la loi de Henry, alors le cuivre suit la loi de Raoult.

$$p_B = x_B \times p_B^* = 0,997 \times 0,183 = 0,182 \text{ Pa}$$

$$p_A = x_A \times k_A^H = 0,003 \times 20 = 0,06 \text{ Pa}$$

La pression totale vaut  $p = 0,242 \text{ Pa}$ .

Les fractions molaires en phase vapeur sont donc :

$$y_B = \frac{p_B}{p} = 0,75 \text{ et } y_A = \frac{p_A}{p} = 0,25$$

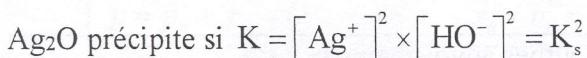
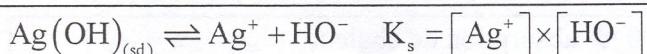
7) Est-il possible de séparer l'argent du cuivre à 1150°C ? Justifier la réponse.

Le fuseau étant simple la séparation des deux constituants est possible par distillation fractionnée.

## PROBLÈME IV : OXYDORÉDUCTION-DIAGRAMME E-PH (POURBAIX)

### A) Étude préliminaire :

1) L'oxyde d'argent :  $\text{Ag}_2\text{O}$  est l'écriture « déshydratée » de l'hydroxyde d'argent :  $\text{Ag}(\text{OH})$ . Montrer que le fait de considérer la présence de l'oxyde  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{sd})}$  au lieu de l'hydroxyde  $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$  est justifié pour l'étude de la précipitation.



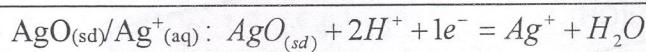
$$\text{Soit si } [\text{Ag}^+] \times [\text{HO}^-] = K_s$$

La condition est identique à la précédente et on obtient le même résultat.

2) Donner le nombre d'oxydation de l'élément argent dans les espèces chimiques suivantes :  $\text{Ag}_{(\text{sd})}$ ,  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{AgO}_{(\text{sd})}^{2+}$  et  $\text{Ag(OH)}_{(\text{sd})}$ . Présenter les résultats dans un tableau ordonné par valeurs croissantes du nombre d'oxydation.

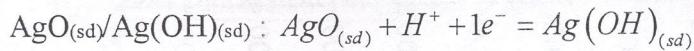
n.o(Ag)	Espèces correspondantes
+II	$\text{Ag}^{2+}; \text{AgO}$
+I	$\text{Ag}^+; \text{Ag(OH)}$
0	$\text{Ag}$

3) Établir les équations des frontières correspondant aux couples  $\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$  et  $\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag(OH)}_{(\text{sd})}$  en milieu acide.



$$E_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}^+)} = E_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}^+)}^\Theta + \frac{0,06}{1} \times \log_{10} \left( \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ag}^+]} \right)^2$$

$$E_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}^+)} = E_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag}^+)}^\Theta - 0,06 \times \log_{10} ([\text{Ag}^+]) - 0,12 \times pH$$



$$E_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag(OH)})} = E_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag(OH)})}^\Theta + 0,06 \times \log_{10} ([\text{H}^+])$$

$$E_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag(OH)})} = E_{(\text{AgO}_{(\text{sd})}/\text{Ag(OH)})}^\Theta - 0,06 \times pH$$

## B) Diagrammes E-pH (Pourbaix) :

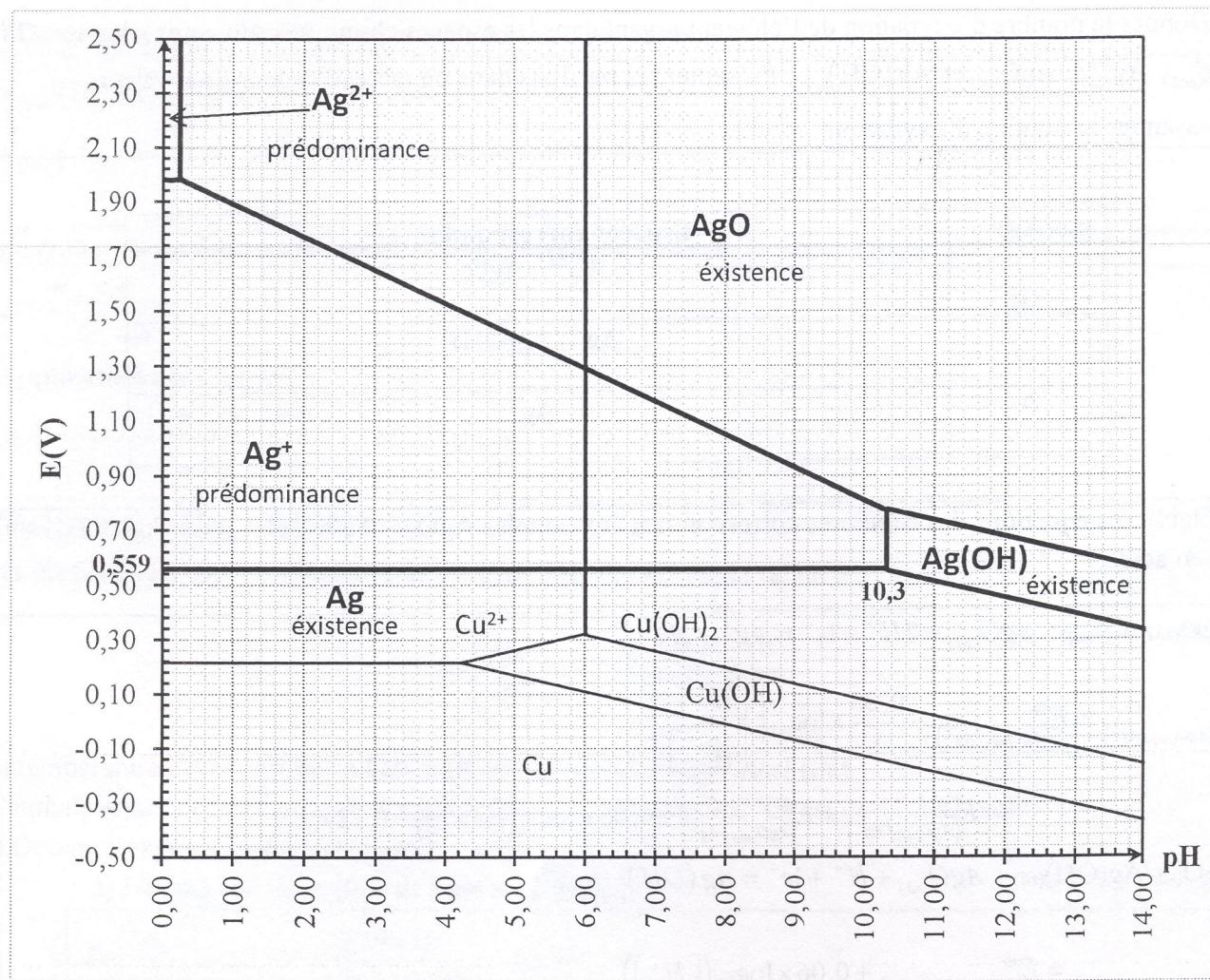
Sur le diagramme de la page suivante, on a superposé deux diagrammes. L'un en traits discontinus correspondant au cuivre et l'autre en traits gras à l'argent.

Les conventions adoptées pour tracer ces diagrammes sont :

- La concentration totale en élément dissous est égale à la concentration du tracé.  $C_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- À la frontière séparant les domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques en élément sont égales.

Pour le diagramme d'argent, seules les espèces suivantes sont considérées :  $\text{Ag}_{(\text{sd})}$ ,  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{AgO}_{(\text{sd})}^{2+}$ ,  $\text{AgO}_{(\text{sd})}$

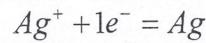
et  $\text{Ag(OH)}_{(\text{sd})}$ .



- 4) Placer sur le diagramme les espèces chimiques dans les domaines correspondants en indiquant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.

Répondre sur le diagramme ci-dessus.

- 5) Déterminer le potentiel standard  $E_1^\ominus$  du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .



$$\text{L'équation de Nernst : } E_1 = E_1^\ominus + 0,06 \times \log_{10} ([\text{Ag}^+])$$

$$[\text{Ag}^+] = C_{tra} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Du diagramme on tire : } E_1 = 0,559 \text{ V.}$$

$$\text{D'où } 0,559 = E_1^\ominus + 0,06 \times \log_{10}(C_{tra})$$

$$E_1^\ominus = 0,559 - 0,06 \times \log_{10}(10^{-4})$$

$$E_1^\ominus = 0,559 + 0,24 = 0,799 \text{ V} \approx 0,8 \text{ V}$$

$$\log_{10}([\text{Ag}^+]_{eq}) = 6,33 - \text{pH} \text{ valable à pH} = 10,33$$

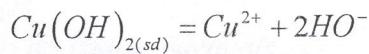
$$\log_{10}([\text{Ag}^+]_{eq}) = 6,33 - 10,33 = -4$$

$$E_1 = E_1^\ominus - 0,24$$

$$\text{Du diagramme on tire : } E_1 = 0,559 \text{ V.}$$

$$E_1^\ominus = 0,559 + 0,24 = 0,799 \text{ V} \approx 0,8 \text{ V}$$

6) Écrire l'équation-bilan de l'équilibre associé à la constante d'équilibre  $K_s \left( Cu(OH)_{2(s)} \right)$ .



7) Donner l'expression puis calculer la valeur de  $K_s \left( Cu(OH)_{2(s)} \right)$ .

À l'équilibre :  $K_s = [Cu^{2+}] \times [HO^-]^2$

$$K_s = [Cu^{2+}] \times \left( \frac{K_e}{[H^+]} \right)^2$$

$$K_s = C_{tra} \times \left( \frac{K_e}{10^{-pH}} \right)^2$$

$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}([Cu^{2+}]) - \log_{10} \left[ \left( \frac{K_e}{[H^+]} \right)^2 \right]$$

$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}(C_{tra}) - 2 \times (\log_{10}(K_e) - \log_{10}([H^+]))$$

$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}(C_{tra}) - 2(pH - pK_e)$$

$$K_s = 10^{(-\log_{10}(C_{tra}) - 2 \times pH + 2 \times pK_e)}$$

**Application numérique :**

$$K_s = 10^{-4} \times \left( \frac{10^{-14}}{10^{-6}} \right)^2 = 10^{-20}$$

**Application numérique :**

$$K_s = 10^{(-\log_{10}(10^{-4}) - 2 \times 6 + 2 \times 14)} = 10^{-20}$$

8) Déduire du diagramme les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation du cuivre.

Domaine (stabilité de  $Cu^{2+}$ ) : corrosion

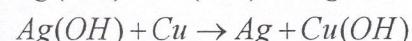
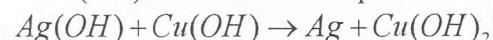
Domaine (stabilité de  $Cu(OH)_2$ ) : passivation

Domaine (stabilité de  $Cu$ ) : immunité

Domaine (stabilité de  $Cu(OH)$ ) : passivation

9) En se basant sur les diagrammes E-pH du cuivre et de l'argent, déterminer les espèces susceptibles d'être oxydées par  $Ag(OH)$ . Écrire les équations-bilans des réactions correspondantes.

On constate que tout  $pH \geq 10,3$ , la frontière  $Ag(OH)/Ag$  est au-dessus des frontières  $Cu(OH)_2/Cu(OH)$  et  $Cu(OH)/Cu$ . Donc les espèces susceptibles d'être oxydées par  $Ag(OH)$  sont  $Cu(OH)$  et  $Cu$  :



**FIN DE L'EPREUVE**