

REPUBLIQUE TUNISIENNE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique,

des Technologies de l'Enseignement



Concours Nationaux d'Entrée
aux Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session 2014

الجمهورية التونسية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

و تكنولوجيا المعلومات و الاتصالات

إلى مراحل تكوين المهندسين
دورة 2014

corrigés

Cherif C

CORRECTION

CONCOURS

Mathématiques et physique 2014

NOTATIONS ET DONNEES NUMERIQUES

- Sauf indication contraire, les grandeurs qui dépendent de la température sont données à 298 K.
- Les gaz sont supposés parfaits.
- L'état physique des constituants chimiques est noté : (sd) solide ; (liq) liquide ; (g) ou (vap) gazeux et (aq) en solution aqueuse.

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

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

Rayons ioniques (en Å) : $O^{2-} = 1,40$; $Na^+ = 0,98$.

Masses molaires atomiques (en g.mol⁻¹) : O = 16 et Na = 23.

Enthalpies libres standard de formation à 298 K et sous la pression 1 bar :

	$\Delta_f G^\ominus \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
$Na_2O_{(sd)}$	-375,5
$Nb_2O_5_{(sd)}$	-1766,0

Enthalpies et les entropies standard des réactions (A) et (B) sous 1 bar, supposées constantes entre 500 et 1000 K :

	$\Delta_r H^\ominus \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta_r S^\ominus \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$
$2Nb_{(sd)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = Nb_2O_{5(sd)} \quad (A)$	-1899,50	-448,60
$2Na_{(liq)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = Na_2O_{(sd)} \quad (B)$	-419,40	-144,12

Températures de fusion standard :

	$T_{\text{fus}}^\ominus \text{ (K)}$	$\theta_{\text{fus}}^\ominus \text{ (}^\circ\text{C)}$
Nb_2O_5	1785	1512
Nb	2741	2468
Na	371	98
Na_2O	1405	1132

On donne : $e^{-303,12} = 2,27 \times 10^{-132}$.

On rappelle que :

- L'air contient en pourcentages molaires : 20 % de dioxygène et 80% de diazote.
- Le potentiel chimique d'un corps simple dans son état standard de référence à une température T est nul.

PROBLEME I : CRISTALLOGRAPHIE(5,5 PTS)

L'oxyde de sodium Na_4O_v cristallise dans le système cubique. Les ions oxydes O^{2-} forment un empilement cubique à faces centrées et les ions Na^+ occupent tous les sites tétraédriques.

1) Préciser les coordonnées des ions Na^+ .

--	--

2) Déterminer la formule stœchiométrique de cet oxyde.

--

3) Déterminer les coordinences des ions Na^+ et O^{2-} , respectivement par rapport à O^{2-} et Na^+ .

--

4) Représenter la trace des ions dans le premier plan (110) ne passant pas par l'origine.

--

5) Donner l'expression puis calculer :

5-a) le paramètre « a » de la maille en supposant que le contact anion-cation est réalisé ;

--

5-b) la masse volumique de ce composé en g.cm^{-3} .

--

PROBLEME II : DIAGRAMMES BINAIRES (6,75 PTS)

On se propose de tracer le diagramme d'équilibre solide-liquide température en fonction du pourcentage molaire en Nb_2O_5 , d'un système binaire oxyde de disodium-pentoxyde de diniobium ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$) sous la pression $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

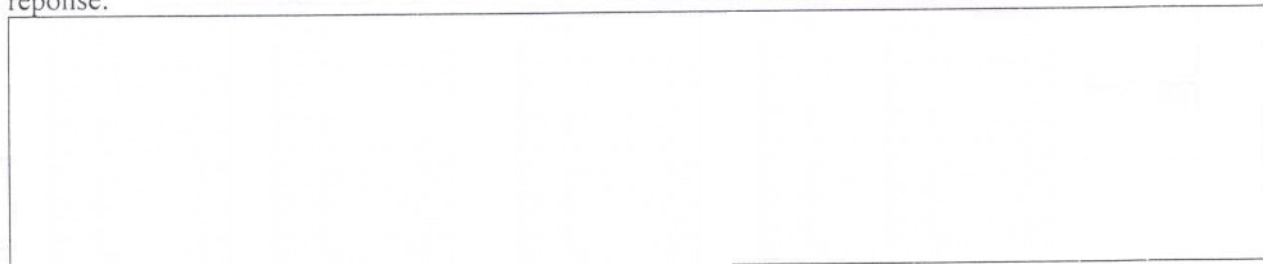
On dispose des indications suivantes :

- Présence de deux composés définis Na_3NbO_4 et NaNbO_3 .

Composé défini	Type de fusion	Température de fusion standard ($^\circ\text{C}$)
Na_3NbO_4	congruente	992
NaNbO_3	congruente	1412

- Existence de trois paliers invariants définis par les équilibres :
 - À 820°C : liquide ($\%x_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 8\%$) $\rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O}_{(\text{sd})} + \text{Na}_3\text{NbO}_{4(\text{sd})}$.
 - À 975°C : liquide ($\%x_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 30\%$) $\rightleftharpoons \text{Na}_3\text{NbO}_{4(\text{sd})} + \text{NaNbO}_{3(\text{sd})}$.
 - À 1230°C : liquide ($\%x_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 70\%$) $\rightleftharpoons \text{NaNbO}_{3(\text{sd})} + \text{Nb}_2\text{O}_{5(\text{sd})}$.

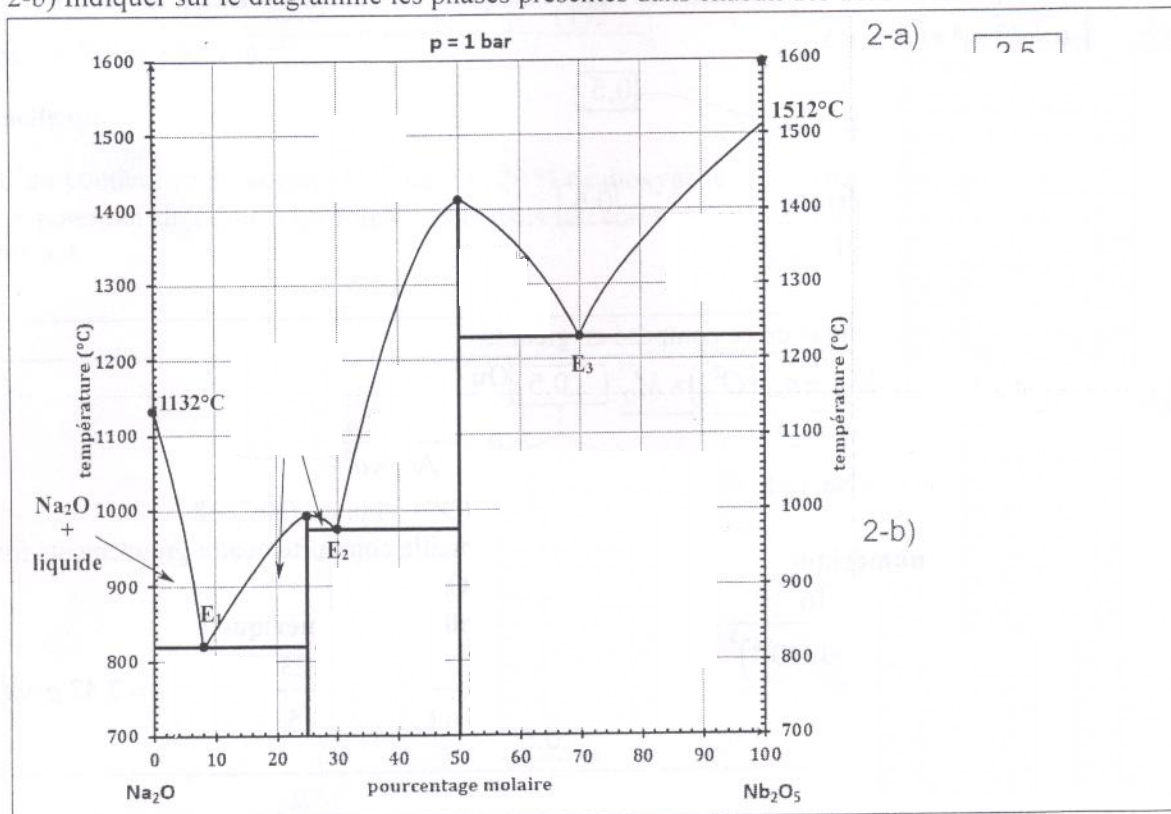
1) Quelles seraient les positions des composés définis dans le diagramme binaire étudié ? Justifier la réponse.



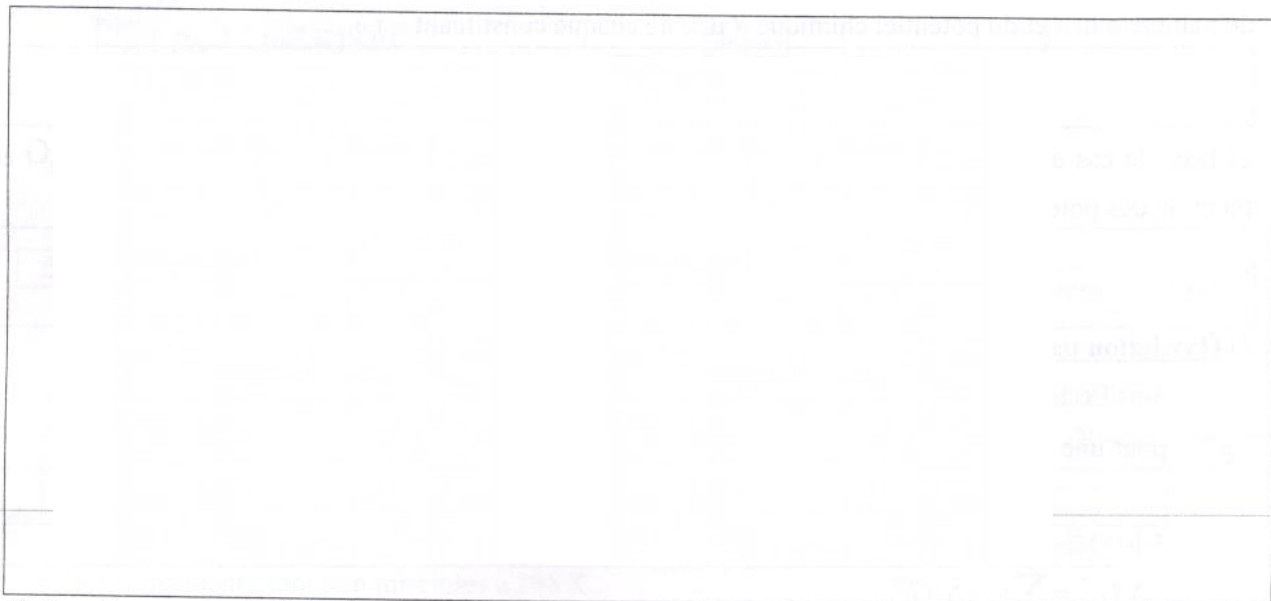
2) Construction du diagramme :

2-a) Tracer l'allure du diagramme $\theta = f(\%x_{\text{Nb}_2\text{O}_5})$ sur la figure ci-dessous.

2-b) Indiquer sur le diagramme les phases présentes dans chacun des domaines.

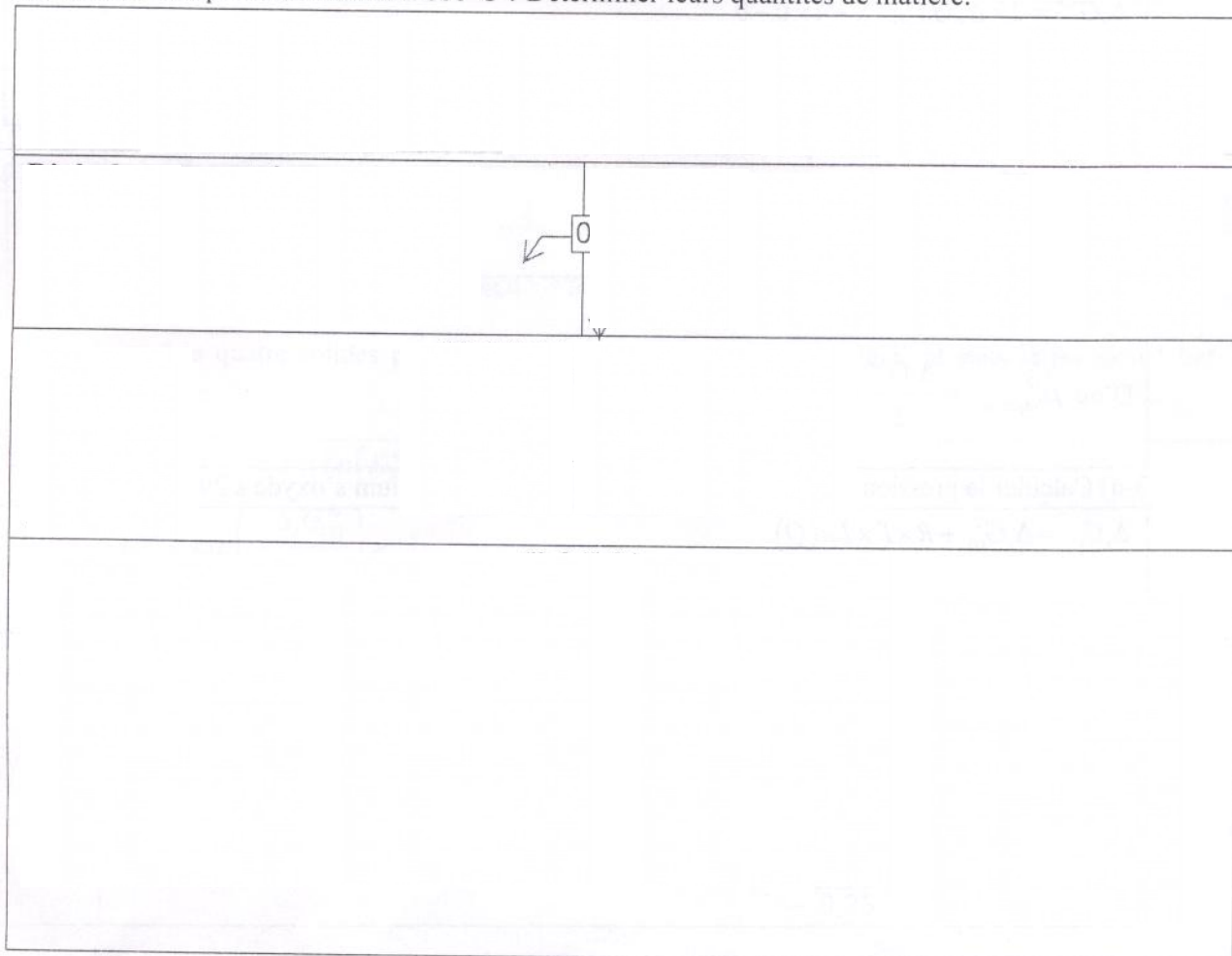


3) Tracer sans commenter, l'allure de la courbe d'analyse thermique du chauffage entre 700 et 1500°C du mélange de composition 8% molaire en Nb_2O_5 .



4) Un mélange constitué de 4 moles de $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{sd})$ et 6 moles de $\text{Na}_2\text{O}(\text{sd})$ est chauffé jusqu'à fusion complète puis refroidi lentement.

Quelles sont les phases obtenues à 800°C ? Déterminer leurs quantités de matière.



PROBLEME III : DIAGRAMME D'ELLINGHAM (7,75 PTS)

1) Écrire l'expression de l'enthalpie libre G d'un système à plusieurs constituants en fonction de la quantité de matière « n_i » et du potentiel chimique « μ_i » de chaque constituant « i ».

2) Dans le cas d'une réaction chimique, donner l'expression de l'enthalpie libre de la réaction ΔG en fonction des potentiels chimiques des constituants.

3) **Oxydation par voie sèche du sodium :**

3-a) Écrire l'équation-bilan de la réaction, qu'on notera (1), relative au couple $Na_2O_{(sd)}/Na_{(sd)}$ pour une mole de dioxygène gazeux à 298 K.

3-b) Déterminer l'expression puis calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298K.

3-c) En déduire la valeur du potentiel chimique standard de $Na_2O_{(sd)}$ à 298K.

3-d) Calculer la pression de dioxygène à partir de laquelle le sodium s'oxyde à 298 K.

3-e) Que se passe-t-il si le sodium est abandonné à l'air libre à 298K et sous la pression 1 bar ?

4) On considère la réaction (2) d'équation-bilan : $4Na_{(sd)} + \frac{2}{5}Nb_2O_{5(sd)} \rightarrow 2Na_2O_{(sd)} + \frac{4}{5}Nb_{(sd)}$.

Tous les constituants sont non miscibles à 298 K.

4-a) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre de la réaction (2) à 298 K et sous la pression 1 bar. Conclure.

4-b) Les quatre solides peuvent-ils se trouver en équilibre à 298 K et sous la pression 1 bar ? Conclure.

4-c) En fait, quand les quatre solides sont mis en présence à 298 K, apparemment il ne se passe rien. Pourquoi ?

5) On étudie le même système à quatre phases, mais entre 500 et 1000 K, donc au-dessus de la température de fusion du sodium. Le liquide et les trois solides ne sont pas miscibles.

Déterminer la température pour laquelle ces quatre phases sont en équilibre sous la pression 1 bar.

FIN DE L'ÉPREUVE

2^{ème} méthode :