

SOUS-EPREUVE U.4.1. SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUEES**partie commune aux options A et B****PARTIE A : DOSAGE SUIVI PAR CONDUCTIMÉTRIE**Données :

- Conductivités molaires ioniques ramenées à l'unité de charge à 25 °C :

$$\lambda_{\text{Ba}^{2+}} = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Masses molaires: $M_s = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_o = 16,10 \text{ g.mol}^{-1}$

On rappelle la relation exprimant la conductivité d'un ion dans la solution $\sigma_i = z_i \cdot \lambda_i \cdot C_i$. avec C_i concentration molaire volumique de l'ion, λ_i valeur de la conductivité molaire ionique ramenée à l'unité de charge et z_i valeur absolue de la charge de l'ion.

1°) Principe du conductimètre :

Un conductimètre est un ohmmètre mesurant la résistance de la solution dans sa cellule de mesure . Celle ci est constituée de deux plaques parallèles de même surface $S = 1,0 \text{ cm}^2$ et distantes d'une longueur $l = 1 \text{ cm}$.

a) Exprimer la conductance G en fonction de la conductivité σ de la solution.

b) Donner les unités légales correspondant aux grandeurs : G et σ .

2°) Mesure de la concentration d'une solution d'éthanoate de baryum $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$:

On plonge la cellule du conductimètre dans une solution diluée d'éthanoate de baryum.

On mesure , à 25 °C , la valeur de la conductance : $G = 209 \mu\text{S}$.

a) Comment est assuré le passage du courant dans l'électrolyte ?

b) Etablir l'expression de la conductivité σ de la solution , en fonction de la concentration de la solution.

c) Calculer la valeur de la concentration de la solution .

3°) Dosage des ions sulfates contenus dans une eau :

Une solution titrante d'éthanoate de baryum de concentration décimolaire ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) est utilisée pour titrer les ions sulfates SO_4^{2-} d'une eau. Dès qu'on verse l'éthanoate de baryum dans l'eau , on observe un trouble blanc.

a) Ecrire l'équation de la réaction chimique qui s'effectue entre ces deux solutions.

b) Le dosage de 150 mL d'eau est suivi par conductimétrie. On trace la courbe ci-jointe donnant la conductance G corrigée en fonction du volume V de solution d'éthanoate de baryum versé. Interpréter cette courbe.

c) Dédire de cette courbe la concentration massique volumique en ions sulfate de l'eau dosée.

PARTIE B : ETUDE THERMODYNAMIQUE D'UN EQUILIBRE HÉTÉROGÈNE

Données : On rappelle que:

- l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_T^\circ$ et la constante d'équilibre, ou de réaction K, sont reliées par $\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K$ où R est la constante des gaz parfaits et T la température en kelvin ; ln désigne le logarithme népérien.
- les oxydes, sulfures, et métaux ne sont pas miscibles.

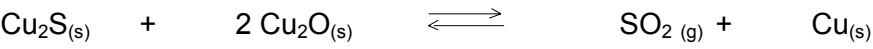
Extrait des tables de valeurs thermodynamiques :

corps pur	Cu ₂ S _(s)	Cu ₂ O _(s)	SO _{2 (g)}
ΔH_f° (kJ mol ⁻¹) : enthalpie standard de formation à 25°C	-78,5	-166,9	-296,9

Dans le domaine de température où la réaction étudiée est réalisée industriellement, son enthalpie libre standard de réaction, en joule par mole, est donnée par : $\Delta_r G_T^\circ = 86900 - 63,8 T$

Obtention du cuivre métallurgique .

Après extraction, le minerai de cuivre subit divers traitements qui permettent d'obtenir un mélange de sulfure et d'oxyde de cuivre dans les proportions stœchiométriques de la réaction suivante :



les indices (s) et (g) signifiant respectivement solide et gaz

1°) Enthalpie standard de la réaction :

- a) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C.
- b) En justifiant la réponse, dire quelle est l'influence de la température sur cet équilibre.

2°) Variance du système:

- a) Déterminer la variance du système.
- b) Préciser la signification du résultat.

3°) Etude de l'équilibre:

- a) Exprimer la constante d'équilibre, ou constante de réaction.
- b) A quelle température la pression partielle du dioxyde de soufre vaut-elle 1 bar ?

PARTIE C : MÉTAL ET ALLIAGE MÉTALLIQUE**Données :**

$$M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

structure cristalline de Cu : réseau C.F.C. $a = 360 \text{ pm}$

$$\text{nombre d'Avogadro } N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Al}} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$$

1°) Structure cristalline du cuivre:

a) Représenter une maille conventionnelle du réseau dans lequel le cuivre cristallise .

Dessiner une direction suivant laquelle les atomes sont en contact.

b) Etablir l'expression donnant le rayon d'un atome en fonction de l'arête de la maille; calculer sa valeur.

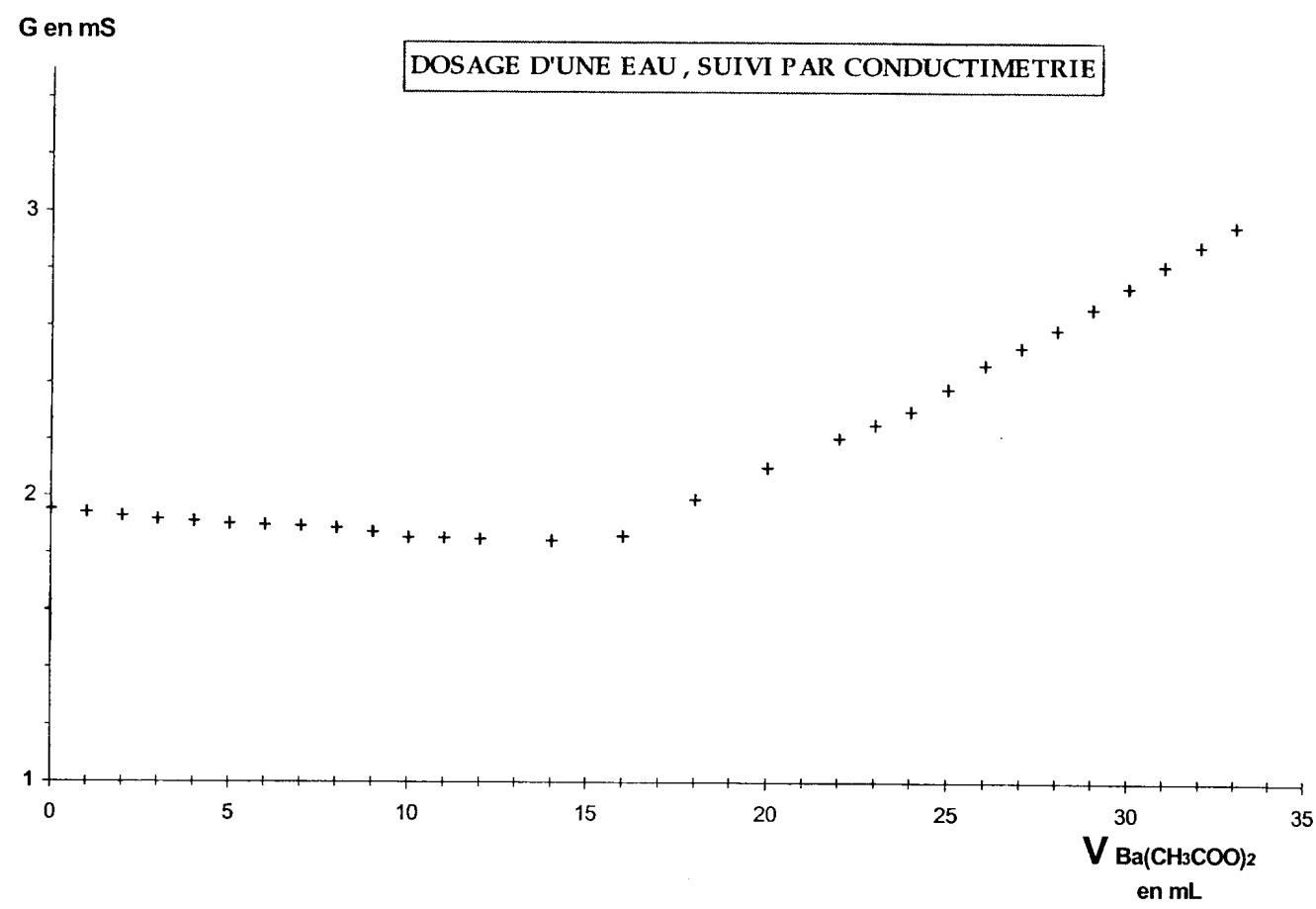
c) Définir et calculer la compacité du réseau en justifiant les étapes du calcul.

2°) Une solution solide de substitution formée de cuivre et d'aluminium Cu_xAl_y a une structure cubique centrée (différente de la structure des métaux qui la composent), d'arête $a = 0,29 \text{ nm}$. La fraction massique en cuivre est 87,6 %.

a) Exprimer les fractions atomiques en cuivre et en aluminium de cet alliage. En déduire les valeurs de x et de y correspondantes.

b) Calculer la masse volumique de cet alliage en justifiant les étapes.

ANNEXE PARTIE A FEUILLE À RENDRE AVEC LA COPIE



Remarque: Les valeurs des conductances sont corrigées des variations de volume