

Concours communs polytechniques

Epreuve spécifique – filière TPC

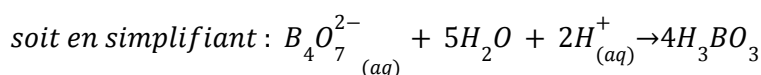
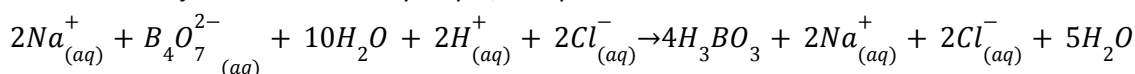
session 2015

Partie Chimie Générale – Corrigé

1. Du minerai à l'acide borique

1.1 Dans l'ordre : toxique ; corrosif ; cancérigène

1.2 Lors de l'ajout d'acide chlorhydrique, il se produit la réaction suivante :



1.3 A 35°C, la solubilité dans l'eau du borax est $s = 176 \text{ g.L}^{-1}$. Pour dissoudre $m = 20 \text{ g}$, il faut un volume minimal d'eau tel que : $s = \frac{m}{V_{\min}}$ soit $V_{\min} = \frac{m}{s} = \underline{\underline{0,11 \text{ L}}}$.

1.4 La zone de virage de l'hélianthine se situe à un pH compris entre 3,1 et 4,4.

On note n la quantité initiale de borax, C la concentration molaire d'acide chlorhydrique, et V le volume d'acide ajouté.

Dressons le tableau d'avancement de la réaction en jeu :

(mol)	$Na_2B_4O_7, 10H_2O$	$+ 2HCl$	$= 4H_3BO_3$	$+ 2NaCl$	$+ 5H_2O$
Etat initial	$n = m/M = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	CV	0	0	excès
Etat final	$n - \xi$	$CV - 2\xi$	4ξ	2ξ	excès

Au moment du changement de couleur, on a $\left[H_3O^+\right] = c^0 10^{-pH} = \frac{CV-2}{V+V_{\min}}$ avec $pH \sim 4$.

Or, le borax est le réactif limitant (acide chlorhydrique ajouté en excès pour transformer tout le borax en acide borique) donc $\xi = n$.

$$\text{On a donc } \frac{CV-2n}{V+V_{\min}} = c^0 10^{-pH} \text{ soit } V = \frac{2n+c^0 V_{\min} 10^{-pH}}{C-c^0 10^{-pH}} = 11 \text{ mL}$$

Donc un volume total $V_{\text{tot}} = 121 \text{ mL}$.

1.5 On refroidit la solution pour diminuer la solubilité de l'acide borique et donc le faire précipiter en plus grande quantité afin de limiter les pertes de matière.

1.6 Les différentes étapes d'une filtration sur Büchner sont :

- Fixer la fiole à vide à l'aide d'une pince à trois doigts et mettre en place l'entonnoir Büchner
- Placer un disque de papier filtre de taille adaptée dans l'entonnoir Büchner
- Humidifier le papier filtre avec un peu de solvant pour qu'il adhère correctement à la paroi
- Relier le tuyau de la trompe à eau à la fiole à vide
- Verser la solution contenant le précipité dans l'entonnoir
- Mettre l'aspiration en route en ouvrant le robinet d'eau avec un débit important
- Rincer le contenant (ici erlenmeyer) avec les eaux-mères pour récupérer un maximum de produit
- Couper l'aspiration sans couper l'eau (déconnecter le tuyau) et ajouter du solvant de lavage ; triturer le solide
- Remettre l'aspiration ; répéter l'opération de lavage si nécessaire
- Couper l'aspiration en déconnectant le tuyau
- Couper l'eau

1.7 A 10°C, on lit sur la courbe que la solubilité de l'acide borique est d'environ $s' = 33 \text{ g.L}^{-1}$. Alors la masse restant en solution est au minimum de : $m_{\text{dissoute}} = s' * V_{\text{tot}} = 4 \text{ g}$.

Par conséquent, la masse maximale de précipité récupérée est :

$$m_{\text{précipité}} = m_{\text{totale}} - m_{\text{dissoute}} = 4nM_{\text{acide borique}} - m_{\text{dissoute}} = 8,9 \text{ g}$$

D'où un rendement maximal égal à : $r_{\text{max}} = \frac{m_{\text{précipité}}}{m_{\text{totale}}} = 0,69 = 69\%$

1.8 Lors de la recristallisation, on se situe au reflux de l'eau, soit une température d'environ 100°C. A cette température, la solubilité de l'acide borique est d'environ 150 g.L⁻¹. Pour dissoudre totalement les 8,9 g d'acide borique, il faut alors un volume minimum d'eau :

$$V_{\text{eau}} = \frac{8,9}{150} = 59 \text{ mL}$$

1.9 L'objectif d'une recristallisation est d'éliminer les impuretés d'un produit solide. Pour cela, on ajoute un minimum de solvant de façon à avoir dissolution complète du solide lorsque le reflux est atteint, puis on laisse refroidir lentement le tout afin que le produit cristallise sans emprisonner les impuretés qui resteront en solution. Le solvant de recristallisation doit être tel que les impuretés et le produit à purifier soient solubles à chaud, tandis qu'à froid le produit précipite alors que les impuretés restent en solution (leur limite de solubilité n'est pas atteinte). De plus, le solvant doit être de préférence non toxique, peu onéreux et inerte chimiquement. Enfin, sa température d'ébullition doit être inférieure à la température de fusion du produit.

2. Le bore dans l'industrie du verre

- 2.1 Dans la sassolite, la cohésion de l'acide borique est assurée par des interactions faibles : interactions de Van der Waals (ici London puisqu'il s'agit d'un composé apolaire) et liaisons hydrogène.
- 2.2 Pour que deux solides soient totalement miscibles, il faut qu'ils cristallisent dans des structures similaires. Or le trioxyde de bore est amorphe, tandis que l'acide borique possède une structure cristalline triclinique, ce qui explique leur non-miscibilité à l'état solide.
- 2.3 Enthalpie de réaction de la décomposition de l'acide borique à 25°C :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(B_2O_{3(s)}) + 3\Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)}) - 2\Delta_f H^\circ(H_3BO_{3(s)}) = 189,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Entropie de réaction :

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(B_2O_{3(s)}) + 3S^\circ(H_2O_{(g)}) - 2S^\circ(H_3BO_{3(s)}) = 440,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Alors la constante d'équilibre est :

$$K^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT}} = 6 \cdot 10^{-11} \ll 1$$

Ainsi, à 25°C, la décomposition de l'acide borique est très peu avancée car thermodynamiquement défavorisée.

2.4 Calculons la variance du système à l'équilibre.

Paramètres intensifs X : $x(H_3BO_3)$, $x(B_2O_3)$, $P(H_2O)$, P_{totale} , T

Relations entre ces paramètres Y : $x(H_3BO_3) = 1$, $x(B_2O_3) = 1$, $P(H_2O) = P_{\text{totale}}$, $K^\circ = Q_{\text{éq}}$

D'où $v = X - Y = 5 - 4 = 1$

Le système dispose d'un seul degré de liberté. En particulier, si la pression partielle de H_2O est fixée, la température l'est également.

2.5 $A = RT \ln \ln \frac{K^\circ}{Q}$. Si l'équilibre était atteint on aurait $A = 0$ soit $Q = K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}}$

$$\left(\frac{P_{H_2O}}{P^\circ}\right)^3 = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}} P_{H_2O} = P^\circ e^{-\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{3RT}} = 236 \text{ bar}$$

Ici, on est dans une atmosphère humide, c'est-à-dire qu'il y a un équilibre liquide-vapeur pour l'eau. A 350°C, d'après la formule de Clapeyron, la pression partielle en eau est donc fixée à 191 bar, soit

une valeur inférieure à celle d'équilibre. Alors : $A = RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}(\text{éq})}{P_{H_2O}}\right)^3 > 0$: la transformation se déroule dans le sens direct jusqu'à épuisement du réactif. Le taux de transformation est donc de 1.

2.6 Ils ne sont pas miscibles à l'état solide (diagramme à eutectique).

2.7 Les variétés allotropiques correspondent aux différentes phases solides du composé (arrangement des atomes différent à l'état solide).

2.8 1 : $SiO_2(s) + B_2O_3(s)$; 2 : $SiO_2(s) + \text{liquide}$ (SiO_2 et B_2O_3 miscibles à l'état liquide) ; 3 : $B_2O_3(s) + \text{liquide}$; 4 : liquide

2.9 Pour $\omega(B_2O_3) = 10\%$ la fusion complète se fait environ à 1350°C. Dans le four, la température de 650°C correspond à une liquéfaction partielle du mélange (le borax est liquéfié, la silice est partiellement solide), et la valeur maximale permet la fusion totale du mélange.

2.10 A 650°C, pour une composition massique globale de 10% en B_2O_3 , la règle de l'horizontale nous permet de lire : $\omega(SiO_2, \text{liq}) = 0,25$.

On utilise le théorème des moments chimiques :

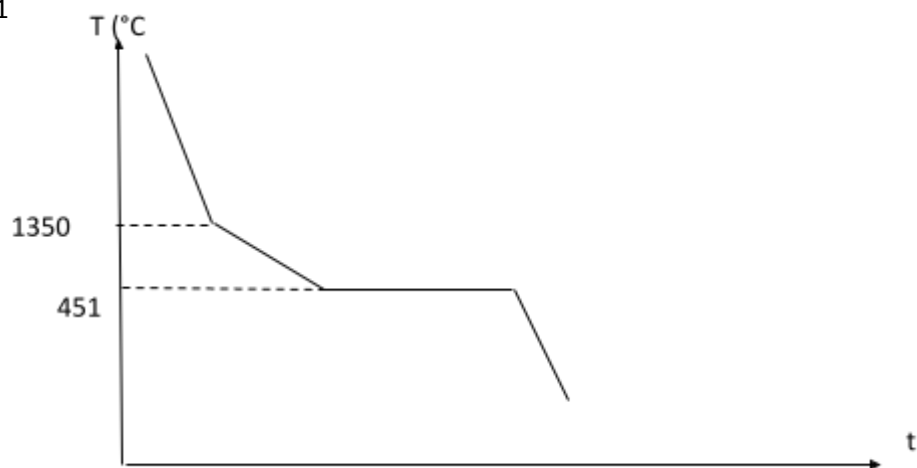
$$m_{\text{liq}}(0,90 - 0,25) = m_{\text{sol}} (1 - 0,90)$$

Or par conservation de la matière $m_{\text{liq}} + m_{\text{sol}} = 80 \text{ kg}$.

La résolution conduit à $m_{\text{liq}} = 11 \text{ kg}$ et $m_{\text{sol}} = 69 \text{ kg}$.

Alors $m(\text{SiO}_2, \text{liq}) = \omega(\text{SiO}_2, \text{liq}) \times m_{\text{liq}} = 2,75 \text{ kg}$; $m(\text{SiO}_2, \text{sol}) = 69 \text{ kg}$; $m(\text{B}_2\text{O}_3, \text{liq}) = 8,25 \text{ kg}$

2.11



Première portion de courbe : $v' = 2$

Deuxième portion de courbe : $v' = 1$

Palier : $v' = 0$

Dernière portion de courbe : $v' = 1$

2.12 Pour empêcher la cristallisation, l'état cristallin étant thermodynamiquement stable (un refroidissement très rapide permet de « figer » l'état amorphe).