

Concours Mathématiques et Physique



Session Juin 2011

Problème I	2,25 pts
Problème II	5,00 pts
Problème III	6,25 pts
Problème IV	6,50 pts

Instructions

- Cette épreuve comporte 11 pages.
- Tout résultat devra être écrit dans les cadres adéquats.
- En cas de besoin, le candidat peut utiliser les pages vierges à la fin du cahier.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.

Données relatives à l'ensemble du sujet

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

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

Numéro atomique de l'oxygène $Z = 8$.

Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : du molybdène $\text{Mo} = 95,94$ et du bore $\text{B} = 10,81$.

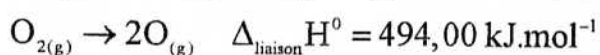
Propriétés physiques de quelques corps purs

formule	température standard de fusion (K)
Mo	2896
MoO ₃	1075

Grandeurs thermodynamiques standard supposées indépendantes de la température :

formule	enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	enthalpie standard de fusion $\Delta_{\text{fus}} H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	entropie molaire standard $S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
Mo _(sd)	0	37,48	28,70
MoO _{3(s)}	-745,10	48,70	77,70
O _{2(g)}	0	-	205,20

Enthalpie standard de vaporisation : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{Mo}) = 590,00 \text{ (kJ.mol}^{-1})$



Problème I : atomistique (2,25 pts)

1) Le molybdène Mo fait partie de la famille du chrome ($Z = 24$) et il appartient à la même période que le Xénon ($Z = 54$).

1-a) Donner sa configuration électronique dans son état fondamental. Justifier.

Le molybdène Mo appartient à la famille de chrome il possède le même nombre d'électrons de valence.

${}_{24}\text{Cr} : [\text{Ar}]_{18} 4s^1 3d^5$

Cr possède 6 électrons de valence. La couche de valence est $ns^1 (n-1) d^5$

Le Xénon $Z = 54$: couche de valence $5s^2 5p^6 \rightarrow$ Le molybdène Mo appartient à la 5^{ème} période $\rightarrow n = 5$

D'où Mo : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$

0,25

0,25

0,25

1-b) En déduire son numéro atomique.

Son numéro atomique : $Z = 42$

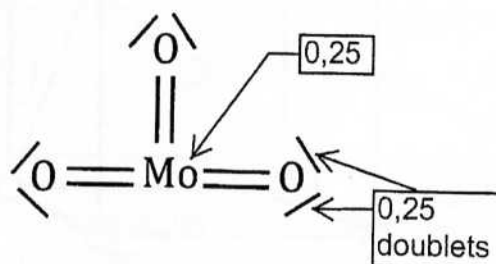
0,25

2) Déterminer le degré (nombre) d'oxydation du molybdène dans l'oxyde MoO_3 .

$n.o(\text{Mo}) + 3 \times (-II) = 0 \rightarrow n.o(\text{Mo}) = +VI$

0,25

3) Donner la représentation de Lewis de l'oxyde MoO_3 .



0,25

0,25
doublets

4) Prévoir la géométrie de cet oxyde à l'aide de la méthode VSEPR.

MoO_3 est de type $\text{AX}_3 \Rightarrow$ géométrie triangulaire.

0,25

0,25

Problème II : cristallographie (5,00 pts)

Le molybdène cristallise dans une structure cubique de masse volumique 10,20 g.cm⁻³. Le paramètre de la maille est a = 315,0 pm.

1) Déterminer le mode de réseau du molybdène.

$$\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Mo}) \times M_{\text{Mo}}}{N_A \times a^3}$$
$$n_{\text{atom}}(\text{Mo}) = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M_{\text{Mo}}}$$

0,25

0,25

$$n_{\text{atom}}(\text{Mo}) = \frac{10,20 \times 6,02 \times 10^{23} \times (315,0 \times 10^{-10})^3}{95,94} = 2$$

0,25

0,25

La structure du molybdène est cubique centré : **Mode (I).**

0,25

2) Représenter sur la même figure :
2-a) La maille, en perspective, et son contenu.
2-b) Le plan réticulaire de la famille (011) le plus proche après celui de l'origine.

plan (011)

0,25

0,25

forme géométrique (cube)

Mo

emplacements des atomes

0,25

3) Dessiner la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan (a,b).

0;1

0;1

1/2

0,25

forme géométrique (carré)

0;1

0;1

0,25

les côtes

4) Donner l'expression puis calculer :

4-a) la distance minimale entre deux atomes de molybdène ;

Les atomes du molybdène sont en contact le long de la grande diagonale du cube

$$2 \times d_{\text{Mo-Mo}} = a \times \sqrt{3}$$

$$d_{\text{Mo-Mo}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{2} \leftarrow 0,25$$

$$d_{\text{Mo-Mo}} = \frac{315,0 \times \sqrt{3}}{2} = 272,8 \text{ pm} \leftarrow 0,25$$

4-b) le rayon du molybdène ;

$$R_{\text{Mo}} = \frac{d_{\text{Mo-Mo}}}{2} \leftarrow 0,25$$

$$R_{\text{Mo}} = \frac{272,8}{2} = 136,4 \text{ pm} \leftarrow 0,25$$

4-c) la compacité du réseau.

$$\zeta = \frac{n_{\text{atom Mo}} \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_{\text{Mo}}^3}{a^3} \leftarrow 0,25$$

$$\zeta = \frac{2 \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_{\text{Mo}}^3}{\left(\frac{4 \times R_{\text{Mo}}}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \times \pi}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\sqrt{3} \times \pi}{8} = 0,68 \leftarrow 0,25$$

5) Calculer l'angle de diffraction, du premier ordre, des rayons X correspondant aux plans réticulaires (011) sachant que la longueur d'onde λ des rayons X utilisés est égale à 1,54 Å.

Relation de Bragg : $2 \times d_{hkl} \times \sin \theta_{hkl} = n_D \times \lambda \leftarrow 0,25$

$$\theta_{hkl} = \text{Arcsin} \left(\frac{\lambda \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \times a} \right) \leftarrow 0,25$$

Application numérique :

$$\theta_{011} = \text{Arcsin} \left(\frac{1,54 \times \sqrt{2}}{2 \times 3,15} \right) = 20^\circ \leftarrow 0,25$$

0,25 unité

Ou bien

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{315,0}{\sqrt{2}} = 222,7 \text{ pm} = 2,23 \text{ Å} \leftarrow 0,25$$

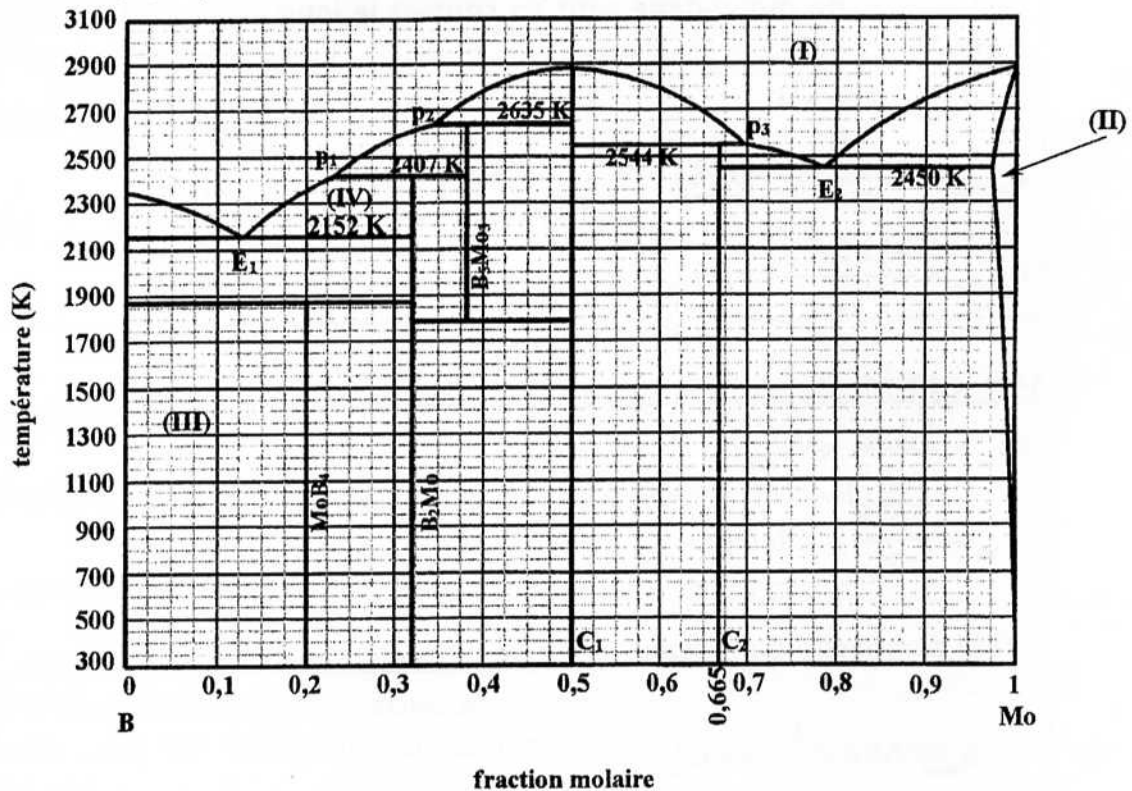
$$\theta_{hkl} = \text{Arcsin} \left(\frac{\lambda}{2 \times d_{hkl}} \right)$$

$$\theta_{011} = \text{Arcsin} \left(\frac{1,54}{2 \times 2,23} \right) = 20^\circ \leftarrow 0,25$$

0,25 unité

Problème III : diagramme binaire bore-molybdène (6,25 pts)

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre de phases solide-liquide du binaire bore(B)-molybdène(Mo).



1) Que peut-on dire de la solubilité du bore dans le molybdène à l'état solide? Justifier.

La présence d'une courbe de miscibilité solide-solide du côté molybdène montre que le bore est partiellement soluble dans le molybdène solide. ← 0,25
Ou bien : existence du domaine II, solution solide riche en Mo.

2)

2-a) Préciser les formules chimiques des composés définis C1 et C2.

Composé défini de formule $B_v Mo_u$

$$x_{Mo} = \frac{v}{u+v} \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-x_{Mo}}{x_{Mo}}$$

Pour C1 :

$$\frac{u}{v} = \frac{1-0,5}{0,5} = \frac{1}{1} \Rightarrow u=1 \text{ et } v=1$$

Le composé C1 a pour formule BMo.

← 0,25

Pour C2 :

$$\frac{u}{v} = \frac{1-0,665}{0,665} = \frac{1}{2} \Rightarrow u=1 \text{ et } v=2$$

Le composé C2 a pour formule BMo2.

← 0,25

2-b) Indiquer les natures de leurs fusions.

C_1 : à fusion congruente. \leftarrow 0,25

C_2 : à fusion non congruente. \leftarrow 0,25

3) Indexer les domaines numérotés de (I) à (IV).

Domaine (I) : liquide \leftarrow 0,25

Domaine (II) : S_β : solution solide de B dans Mo. \leftarrow 0,25

Domaine (III) : $B_{(sd)} + B_4Mo_{(sd)}$. \leftarrow 0,25

Domaine (IV) : liquide + $B_2Mo_{(sd)}$. \leftarrow 0,25

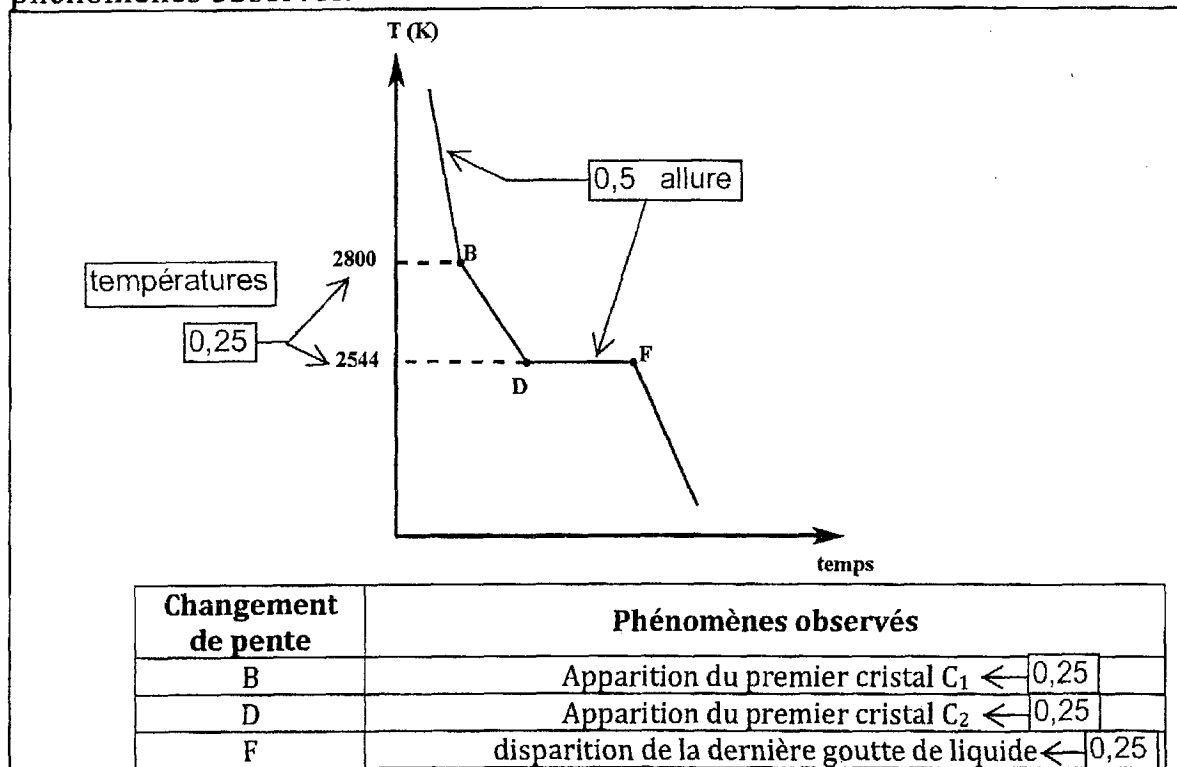
4) Écrire, les équations des équilibres obtenus à 2450 K et à 2544 K et donner les noms des transformations correspondantes.

À 2450 K : $liq (E_2) = C_{2(sd)} + S_\beta$: transformation eutectique.

À 2544 K : $C_{1(sd)} + liq (P_3) = C_{2(sd)}$: transformation péritectique.

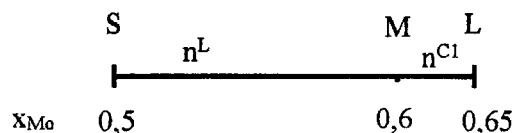
5) On refroidit 10 g d'un mélange M de composition 60% molaire en molybdène de 3000 K jusqu'à 2300 K.

5-a) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement (température en fonction du temps) pour ce mélange en indiquant pour chaque changement de pente les phénomènes observés.



5-b) Calculer la masse de chacune des phases présentes lorsque la température atteint 2700 K.

À l'échelle des fractions molaires :

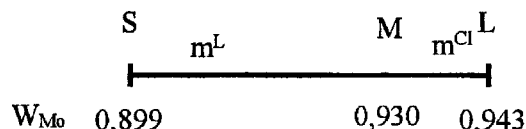


Conversion :

$$W_{Mo} = \frac{m_{Mo}}{m_B + m_{Mo}} = \frac{n_{Mo} \times M_{Mo}}{n_B \times M_B + n_{Mo} \times M_{Mo}}$$

$$W_{Mo} = \frac{n_{Mo}}{n_B \times \frac{M_B}{M_{Mo}} + n_{Mo}} = \frac{x_{Mo}}{x_B \times \frac{M_B}{M_{Mo}} + x_{Mo}} \leftarrow 0,25$$

À l'échelle des fractions massiques :



Calcul avec trois chiffres significatifs

Règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m^{Cl}}{m^L} = \frac{ML}{SM} = \frac{W_{Mo}^L - W_{Mo}^{glob}}{W_{Mo}^{glob} - W_{Mo}^{sd}} = \frac{0,943 - 0,930}{0,930 - 0,899} = 0,42 \\ m^L + m^{Cl} = 10 \text{ g} \leftarrow 0,25 \end{array} \right. \leftarrow 0,5$$

On trouve

$$m^{Cl} = 2,96 \text{ g} \leftarrow 0,25$$

$$m^L = 7,04 \text{ g} \leftarrow 0,25$$

Calcul avec deux chiffres significatifs

Règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m^{Cl}}{m^L} = \frac{0,94 - 0,93}{0,93 - 0,90} = 0,33 \leftarrow 0,5 \\ m^L + m^{Cl} = 10 \text{ g} \leftarrow 0,25 \end{array} \right.$$

On trouve

$$m^{Cl} = 2,5 \text{ g} \leftarrow 0,25$$

$$m^L = 7,5 \text{ g} \leftarrow 0,25$$

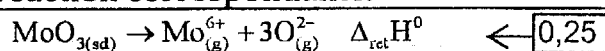
Problème IV: diagramme d'Ellingham (6,50 pts)

Dans ce problème, on étudie les diagrammes d'Ellingham pour une mole de dioxygène et on suppose que :

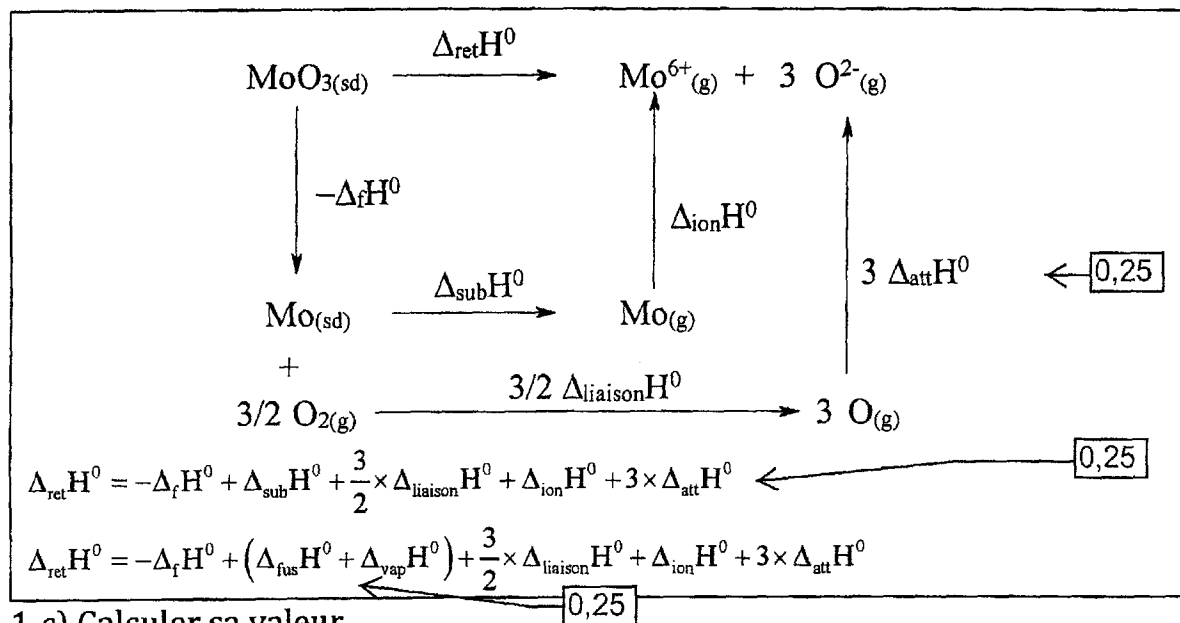
- L'enthalpie standard et l'entropie standard des réactions considérées, ne dépendent pas de la température en dehors de tout changement de phase.
- Tous les gaz sont supposés parfaits.
- Aucune miscibilité n'est observée à l'état solide et à l'état liquide.

1) Préliminaires

1-a) L'enthalpie réticulaire de l'oxyde MoO_3 est l'enthalpie de la réaction au cours de laquelle une mole d'oxyde solide est dissociée en ses ions constitutifs à l'état gazeux, sans interaction les uns avec les autres. Donner l'équation de la réaction correspondante.



1-b) Construire un cycle permettant le calcul de l'enthalpie réticulaire de l'oxyde MoO_3 .



1-c) Calculer sa valeur.

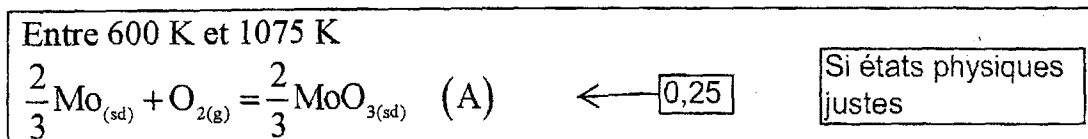
Application numérique

$$\Delta_{\text{ret}}H^0 = 745,1 + (37,48 + 590) + \frac{3}{2} \times 494 + 21237 + 3 \times 640 = 25270,58 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

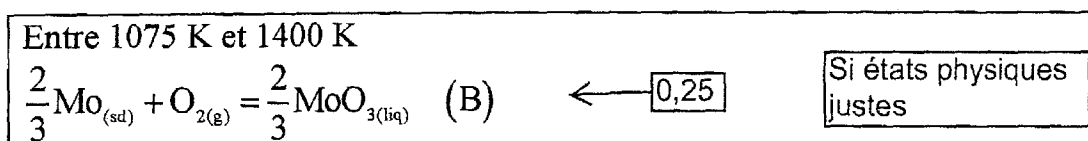
2). Étude du diagramme d'Ellingham

2-a) Écrire l'équation-bilan de la réaction d'obtention de l'oxyde MoO_3 à partir du métal Mo et d'une mole de $\text{O}_{2(g)}$ pour des températures comprises entre :

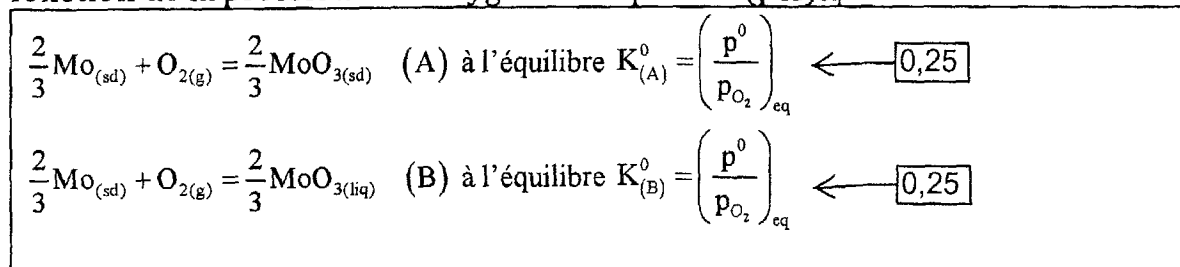
- 600 K et 1075 K équation (A)



- 1075 K et 1400 K équation (B)

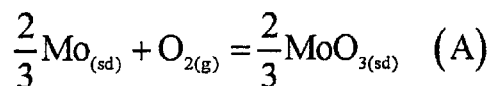


2-b) Donner les expressions des constantes d'équilibre correspondantes en fonction de la pression de dioxygène à l'équilibre $(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}}$.



2-c) Dans chacun des deux domaines de température, donner l'expression numérique de $\Delta_r G^0 = f(T)$ dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Entre 600 K et 1075 K



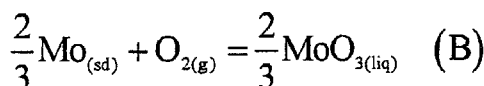
$$\Delta_r G_{(\text{A})}^0 = \Delta_r H_{(\text{A})}^0 - T \times \Delta_r S_{(\text{A})}^0 \leftarrow [0,25]$$

$$\Delta_r G_{(\text{A})}^0 = \left(\frac{2}{3} \times \Delta_f H_{\text{MoO}_{3(\text{sd})}}^0 - \frac{2}{3} \times \Delta_f H_{\text{Mo}_{(\text{sd})}}^0 - \Delta_f H_{\text{O}_{2(\text{g})}}^0 \right) - T \times \left(\frac{2}{3} \times S_{\text{MoO}_{3(\text{sd})}}^0 - \frac{2}{3} \times S_{\text{Mo}_{(\text{sd})}}^0 - S_{\text{O}_{2(\text{g})}}^0 \right)$$

$$\Delta_r G_{(\text{A})}^0 = \left(\frac{2}{3} \times (-745,1) \right) - T \times \left(\frac{2}{3} \times 46,3 - \frac{2}{3} \times 28,7 - 205,2 \right) \times 10^{-3}$$

$$\Delta_r G_{(\text{A})}^0 = -496,73 + 0,173 \times T \quad (\text{kJ.mol}^{-1}) \leftarrow [0,25]$$

Entre 1075 K et 1400 K



$$\Delta_r G_{(\text{B})}^0 = \left(\Delta_r H_{(\text{A})}^0 + \frac{2}{3} \times \Delta_{\text{fus}} H_{\text{MoO}_{3(\text{sd})}}^0 \right) - T \times \left(\Delta_r S_{(\text{A})}^0 + \frac{2}{3} \times \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{MoO}_{3(\text{sd})}}^0}{T_{\text{fus}}^0} \right)$$

$$\Delta_r G_{(\text{B})}^0 = \left(-496,73 + \frac{2}{3} \times 48,70 \right) - T \times \left(-0,173 + \frac{2}{3} \times \frac{48,7}{(1075)} \right)$$

$$\Delta_r G_{(\text{B})}^0 = -464,26 + 0,143 \times T \quad (\text{kJ.mol}^{-1}) \leftarrow [0,25]$$

2-d) Donner la relation liant $\Delta_r G^0$ et la pression du dioxygène à l'équilibre $(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}}$.

$$\Delta_r G^0 = -R \times T \times \ln(K_T^0) = R \times T \times \ln\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}\right)_{\text{eq}} \leftarrow [0,25]$$

2-e) Donner l'expression de l'enthalpie libre $\Delta_r G_{(\text{A})}$ de la réaction (A) à la température T, en fonction de R, T, p_{O_2} et $(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}}$.

$$\Delta_r G_{(\text{A})} = \Delta_r G_{\text{A}}^0 + R \times T \times \ln(Q) = R \times T \times \ln\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}\right)_{\text{eq}} - R \times T \times \ln\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}\right)$$

$$\Delta_r G_{(\text{A})} = R \times T \times \ln\left(\frac{(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}}}{p_{\text{O}_2}}\right) \leftarrow [0,25]$$

2-f) Donner la relation liant l'affinité chimique de la réaction (A) à son enthalpie libre $\Delta_r G_{(A)}$.

$$A = -\Delta_r G_{(A)} = -R \times T \times \ln \left(\frac{(p_{O_2})_{eq}}{p_{O_2}} \right) = R \times T \times \ln \left(\frac{p_{O_2}}{(p_{O_2})_{eq}} \right) \leftarrow 0,25$$

2-g) Calculer, à 800 K, la pression de corrosion sèche du molybdène (pression du dioxygène à laquelle l'équilibre (A) est réalisé).

$$\text{A } 800 \text{ K, } \Delta_r G_{(A)}^0 = -496,73 + 0,173 \times 800 = -358,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En plus

$$\Delta_r G_{(A)}^0 = R \times T \times \ln \left(\frac{p_{O_2(s)}}{p^0} \right)_{eq}$$

$$(p_{O_2(s)})_{eq} = p^0 \times \exp \left(\frac{\Delta_r G_{(A)}^0}{R \times T} \right)$$

$$(p_{O_2(s)})_{eq} = 1 \times \exp \left(\frac{-358,33}{8,314 \times 10^{-3} \times 800} \right) = 4,0 \times 10^{-24} \dots \text{bar} \leftarrow 0,25$$

2-h) À 800 K, on impose une pression de dioxygène supérieure à la pression de corrosion.

i) Quel est le sens d'évolution de la réaction d'équation-bilan (A) ?

$$p_{O_2} > (p_{O_2})_{eq} \Rightarrow \Delta_r G_{(A)} < \Delta_r G_{(A)}^0 \Rightarrow \Pi < K_{(A)}^0 \leftarrow 0,25$$

$$A = -\Delta_r G > 0, \text{ la réaction évolue dans le sens direct. } \leftarrow 0,25$$

Ou bien

D'après 2-f)

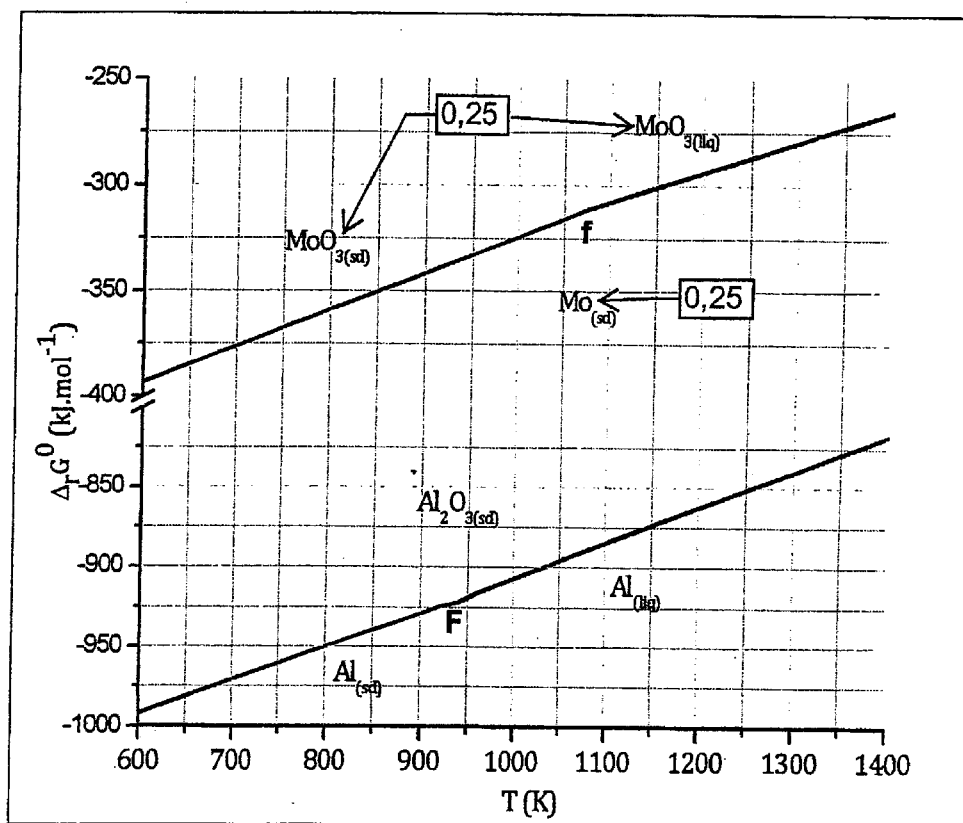
$$p_{O_2} > (p_{O_2})_{eq} \Rightarrow A > 0 \leftarrow 0,25$$

$$\rightarrow \text{la réaction évolue dans le sens direct.} \leftarrow 0,25$$

ii) Quelle est l'espèce stable du molybdène à cette température et sous cette pression ?

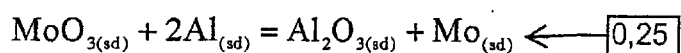
$$\text{À cette température et sous cette pression l'espèce stable est l'oxyde } MoO_{3(sd)} \leftarrow 0,25$$

2-i) En déduire les domaines d'existence des différentes espèces du molybdène et les indiquer sur le diagramme.

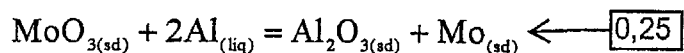


2-j) Donner les équations des réactions de réduction de l'oxyde de molybdène MoO_3 par l'aluminium.

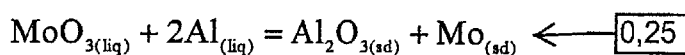
Entre 600 K et $T_{\text{fus}}(\text{Al}) = 933 \text{ K}$



Entre $T_{\text{fus}}(\text{Al}) = 933 \text{ K}$ et 1075 K



Entre 1075 K et 1400 K



FIN DE L'ÉPREUVE