



Concours Technologie

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 5 juin 2007	Heure : 8 ^h	Durée : 2h	Nbre de pages : 7
	Problème I	Problème II	Problème III
Barème/20	7 pts	6,5 pts	6,5 pts

Cet énoncé comporte 4 pages de texte et 3 pages de documents annexes à rendre avec la copie.

Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.

L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.

Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

DEBUT DE L'ENONCE

Données :

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

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Masses molaires atomiques ($\text{g}.\text{mol}^{-1}$) :

$M_B : 10,8$; $M_N : 14,0$; $M_O : 16,0$; $M_{Mg} : 24,3$; $M_{Bi} : 209,0$.



Données thermodynamiques à 298 K :

Espèces	$\Delta_f H^\circ_{298}$ ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	S°_{298} ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	T_{fus}^0 (K)	$\Delta_{fus} H^\circ$ ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	T_{vap}^0 (K)	$\Delta_{vap} H^\circ$ ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,0				
$\text{B}_{(sd)}$			2313		2800	
$\text{B}_2\text{O}_{3(sd)}$			723		2520	
$\text{Mg}_{(sd)}$	0	32,7	923	9,2	1393	131,8
$\text{MgO}_{(sd)}$	-601,5	27,0	3075	7,7		

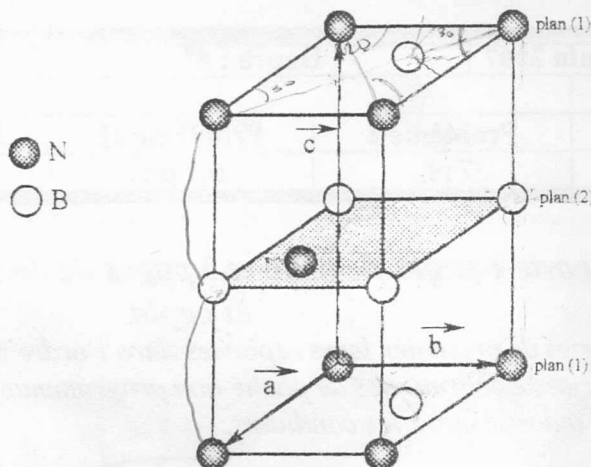
Conversion :

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

Problème I : Cristallographie

Tout comme le carbone, le nitrure de bore **BN** (substance synthétique) existe sous deux variétés allotropiques α et β :

- La première α (**borazon**) est semblable au diamant et cristallise dans le système cubique avec un paramètre $a^\alpha = 361,4 \text{ pm}$.
- La seconde β (**graphite blanc**) est analogue au graphite et cristallise dans le système hexagonal de paramètres $a^\beta = 255,3 \text{ pm}$ et $c^\beta = 668,0 \text{ pm}$ dont la structure correspondante est représentée dans la figure ci-dessous :



Représentation en perspective
d'une maille de BN hexagonal.

I-1) Remplir le tableau fourni en **annexe I**, en justifiant vos réponses.

Problème II : Diagramme d'Ellingham

On se propose d'étudier la réduction de l'oxyde de bore B_2O_3 par le magnésium Mg dans l'intervalle de température allant de $300K$ à $2600K$.

Le diagramme d'Ellingham du couple B_2O_3/B est représenté en **annexe II** (document à rendre avec la copie).

Etude du diagramme d'Ellingham de Mg :

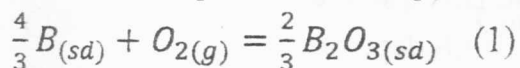
II-1) En considérant les différents états physiques possibles du magnésium et de l'oxyde de magnésium, dans l'intervalle de température $[300K, 2600K]$, établir les expressions de l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du magnésium en oxyde de magnésium rapporté à une mole de dioxygène pour chaque domaine considéré.

II-2) Représenter et indexer le diagramme d'Ellingham du couple MgO/Mg dans l'intervalle d'étude (sur le même graphe de l'**annexe II**).

Exploitation des diagrammes d'Ellingham de Mg et de B :

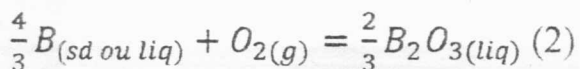
Les enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G_i^0$ relatives à l'oxydation du bore en oxyde de bore B_2O_3 pour une mole de dioxygène, s'expriment, selon le domaine de température, à l'aide des relations suivantes :

- Pour $T \in [300 \text{ K}; 723 \text{ K}]$:



$$\Delta_r G_1^0 = -848,7 + 0,177 \times T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

- Pour $T \in [723 \text{ K}; 2600 \text{ K}]$:



$$\Delta_r G_2^0 = -840,1 + 0,166 \times T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

L'expression de $\Delta_r G_2^0$ est valable même à la fusion du bore (2313 K).

II-3) En vous basant sur les diagrammes obtenus, donner l'intervalle de température $[T_1, T_2]$ pour lequel la réduction de l'oxyde de bore B_2O_3 en bore **B** par le magnésium est possible sous la pression de un bar.

II-4) On envisage la réduction de B_2O_3 en bore **B** par le magnésium **Mg**, dans l'intervalle de température $[1400\text{K}, 2600\text{K}]$. *Les phases en présence sont non miscibles, les activités des phases condensées sont prises égales à 1.*

II-4a) Ecrire la réaction de réduction d'une mole d'oxyde de bore B_2O_3 en bore **B** par le magnésium **Mg**, équation notée (I).

II-4b) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard relative à cette réaction.

II-4c) Calculer la température d'équilibre « $T_{\text{équilibre}}$ » de cette réaction sous la pression de un bar.

II-4d) Que peut-on dire de la réaction lorsque $T < T_{\text{équilibre}}$ et $T > T_{\text{équilibre}}$ sous la pression de un bar ?

II-4e) On opère à la température de 1500 K, Donner l'expression puis calculer la constante d'équilibre relative à la réaction (I). Conclure.

Problème III : Diagramme binaire

Une portion du diagramme isobare d'équilibre binaire liquide-solide entre le B_2O_3 et le Bi_2O_3 est donnée à la **page 4**.

III-1) Que représentent les segments verticaux situés à C_1 (7,7%), C_2 (33,3%) et C_3 (62,5%) ?

III-2) Déterminer les formules chimiques des composés correspondants.

III-3) Préciser leur(s) type(s) de fusion.

III-4) Donner la nature des phases en présence dans les domaines (I), (II), (III) et (IV).

III-5) Expliciter les équilibres (nom et équation) ayant lieu sur les paliers de températures suivantes : 632°C et 646°C.

III-6) Un mélange solide, constitué de B_2O_3 et de Bi_2O_3 de composition molaire 15% en B_2O_3 renfermant au total 10 moles, est refroidi de 800°C à 500°C .

III-6a) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement (température en fonction du temps) pour ce mélange en donnant pour chaque portion de la courbe les phénomènes observés.

III-6b) A quelle température faut-il amener le mélange considéré, pris initialement à l'état liquide si on veut récupérer le maximum de Bi_2O_3 solide ?

III-6c) Calculer à cette température la masse de Bi_2O_3 déposée.

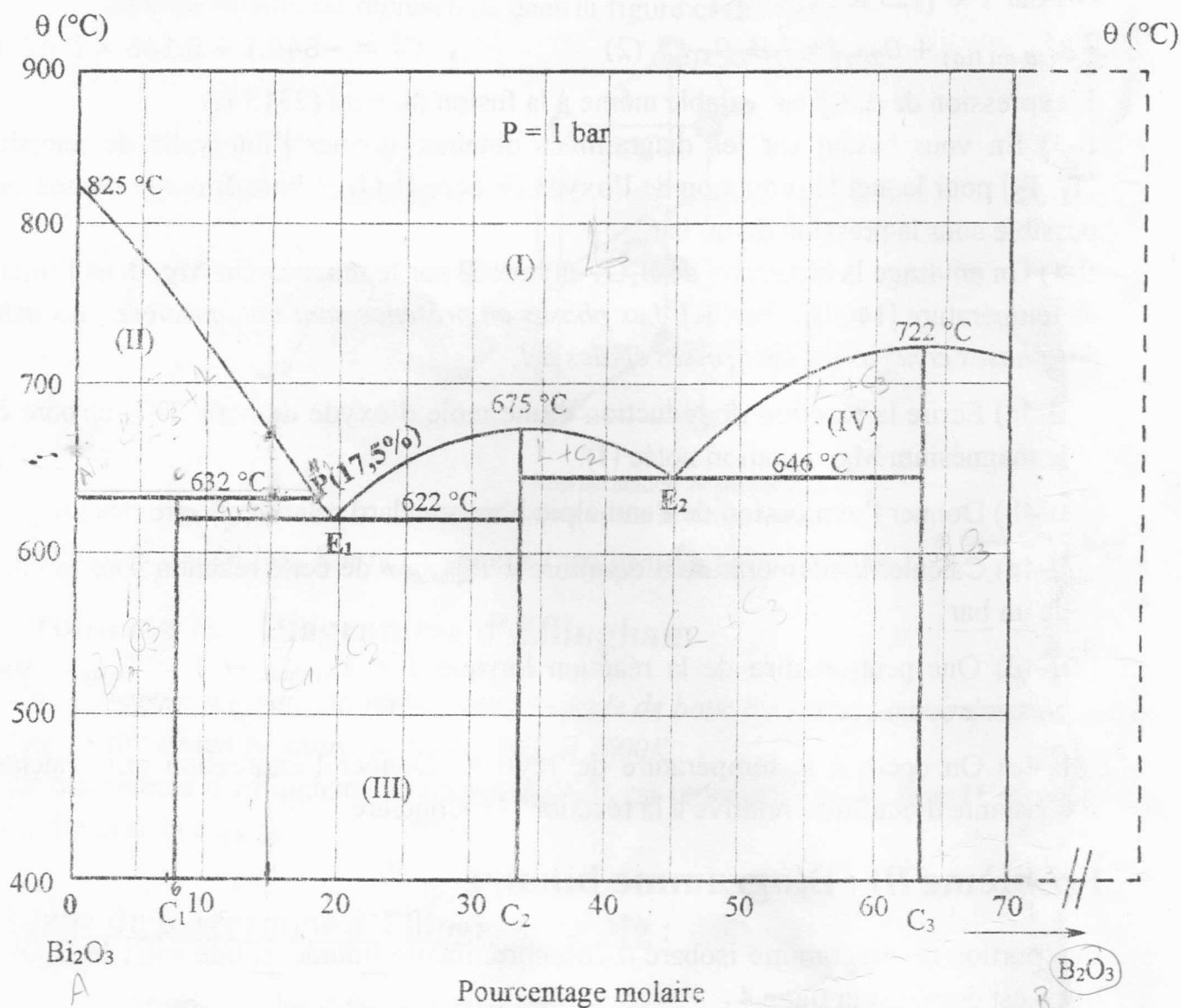


Diagramme binaire $Bi_2O_3 - B_2O_3$

FIN DE L'ENONCE

FIN DE L'EPREUVE

Ne rien
écrire ici

Session : Concours :

Epreuve de :

Nom : Prénom (s) :

Institution d'origine :

Identifiant :

Série :

DOCUMENT ANNEXE I (A RENDRE AVEC LA COPIE)

Ne rien
écrire ici

Questions	Borazon	Graphite blanc
I-1) Projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) :		
I-2a) Nombre de groupements formulaires BN par maille :		
I-2b) Coordinence de chacun des atomes :		
I-2c) Forme du polyèdre de coordination :		

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ECRIRE ICI

Questions	Borazon	Graphite blanc
I-2d) Expression de la plus courte distance B-N :		
Application numérique :	$d_{B-N}^{\alpha} =$	$d_{B-N}^{\beta} =$
I-2e) Expression de la masse volumique :		
Application numérique :	$\rho^{\alpha} =$	$\rho^{\beta} =$

Ne rien
écrire ici

Session : Concours :

Epreuve de :

Nom : Prénom (s) :

Institution d'origine :

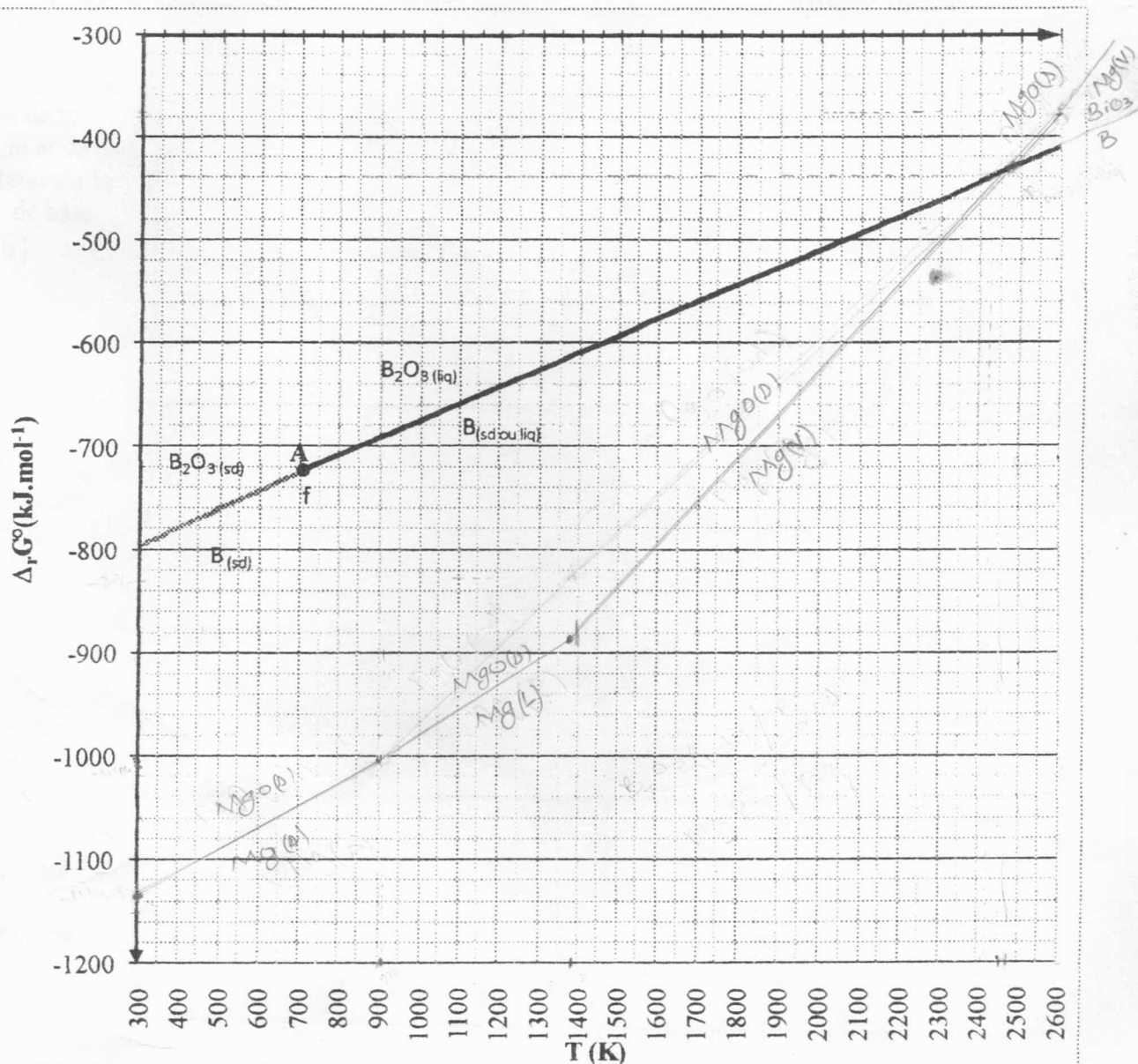
Identifiant :

Série :

NaO / Na
 $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_4$
 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na} \rightarrow$

Ne rien
écrire ici

DOCUMENT ANNEXE II



(A RENDRE AVEC LA COPIE)