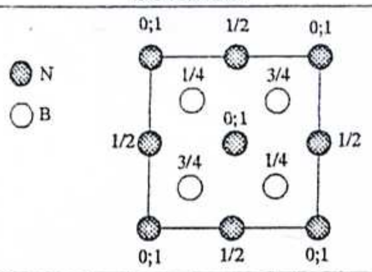
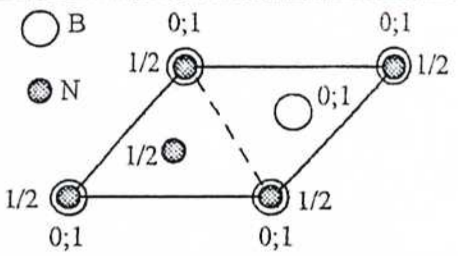
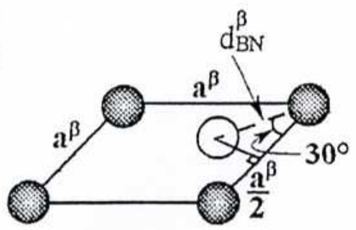
REPUBLIQUE TUNISIENNE
Ministère de l'Enseignement
Supérieur, de La Recherche Scientifique et de La
Technologie

الجمهورية التونسية
وزارة التعليم العالي
والبحث العلمي والتكنولوجيا

Concours Technologie
Correction de l'épreuve de Chimie

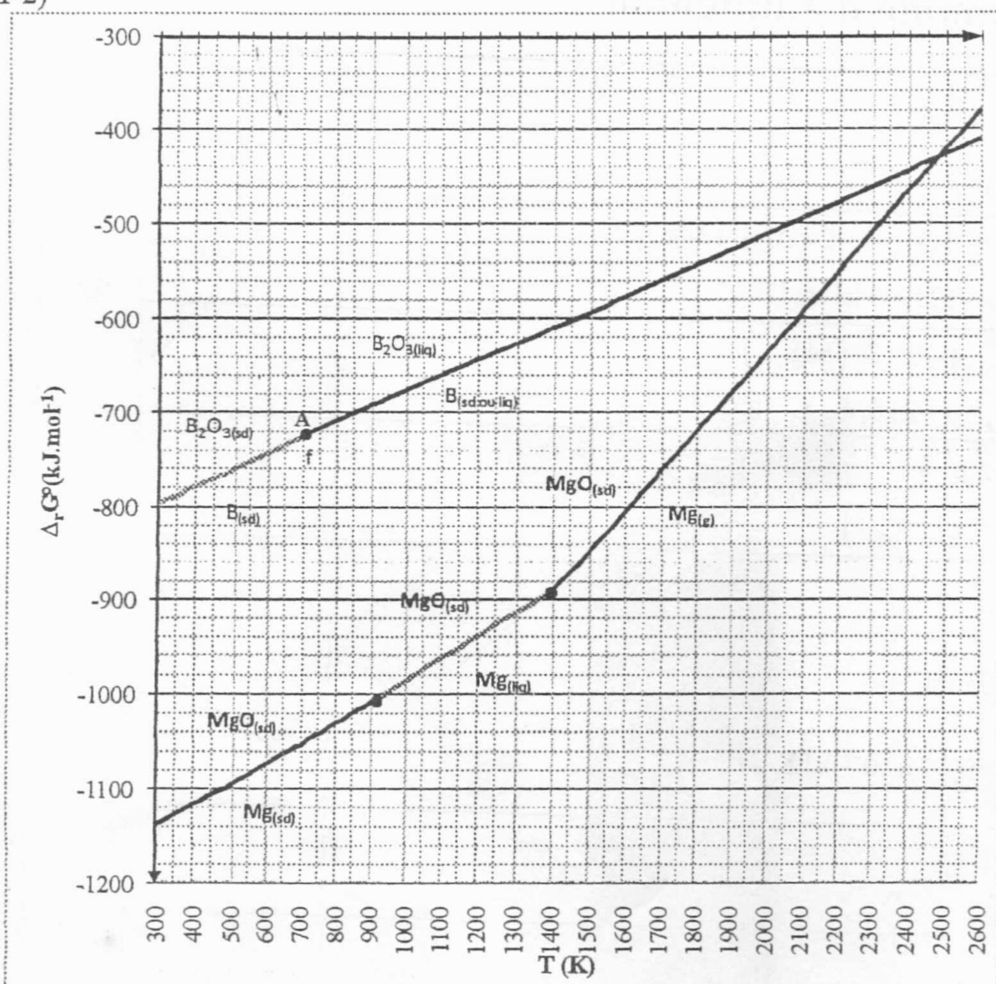
Problème I :

Questions	borazon	graphite blanc	
I-1) Projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan de base $(\vec{a}, \vec{b})$:			0,5
I-2a) Nombre de groupements formulaires BN par maille	$n_{atom}(N) = 8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2} = 4$ $n_{atom}(B) = 4$ $n_{gf} = 4(BN)$	$n_{atom}(N) = 8\times\frac{1}{8}+1 = 2$ $n_{atom}(B) = 4\times\frac{1}{4}+2\times\frac{1}{2} = 2$ $n_{gf} = 2(BN)$	1
I-2b) Coordinence de chacun des atomes.	- La coordinence de B = 4, car chaque atome B est entouré de 4 atomes N. - La coordinence de N = 4, car chaque atome N est entouré de 4 atomes B.	- La coordinence de B = 3, car chaque atome B est entouré de 3 atomes N. - La coordinence de N =3, car chaque atome N est entouré de 3 atomes B.	1
I-2c) Forme du polyèdre de coordination.	Tétraédrique	Triangulaire	**0,5**
I-2d) Expression de la plus courte distance B-N.	Les atomes B et N sont tangents suivant la grande diagonale du petit cube d'arête $\frac{a^\alpha}{2}$: $d^\alpha_{B-N} = \frac{a^\alpha\times\sqrt{3}}{4}$	 $d^\beta_{B-N} = \frac{a^\beta}{2\times\cos(30°)} = \frac{a^\beta}{\sqrt{3}}$	1
Application numérique :	$d^\alpha_{B-N} = \frac{361,4\times\sqrt{3}}{4} = 156,5$ pm	$d^\beta_{B-N} = \frac{255,3}{\sqrt{3}} = 147,4$ pm	1
I-2e) Expression de la masse volumique :	$\rho^\alpha = \frac{n_{gf}\times M_{BN}}{N_A\times(a^\alpha)^3}$	$\rho^\beta = \frac{n_{gf}\times M_{BN}}{N_A\times(a^\beta)^2\times c^\beta\times\frac{\sqrt{3}}{2}}$	1
Application numérique :	$\rho^\alpha = \frac{4\times24,8}{6,023\times10^{23}\times(361,4\times10^{-10})^3} = 3,5\,g.cm^{-3}$	$\rho^\beta = \frac{2\times24,8}{6,023\times10^{23}\times(255,3\times10^{-10})^2\times688\times10^{-10}\times\frac{\sqrt{3}}{2}} = 2,1\,g.cm^{-3}$	1

Problème II : Diagramme d'Ellingham

II-1) **Pour** $T \in [300K, 923K]$: $2Mg_{(sd)} + O_{2(g)} = 2MgO_{(sd)}$ (a)		
$\Delta_r H^0_a = 2 \times \Delta_f H^0(MgO_{(sd)}) - \Delta_f H^0(O_{2(g)}) - 2 \times \Delta_f H^0(Mg_{(sd)})$ $\Delta_r H^0_a = 2 \times (-601,5) - 0 - 2 \times 0 = -1203,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$		0,5
$\Delta_r S^0_a = 2 \times S^0(MgO_{(sd)}) - S^0(O_{2(g)}) - 2 \times S^0(Mg_{(sd)})$ $\Delta_r S^0_a = 2 \times 27,0 - 205,0 - 2 \times 32,7 = -216,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$		
$\Delta_r G^0_a = \Delta_r H^0_a - T \times \Delta_r S^0_a \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$ $\Delta_r G^0_a = -1203,0 + T \times 0,2164 \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$		
Pour $T = 923K$: $Mg_{(sd)} = Mg_{(liq)}$ (b) $\Delta_r H^0_b = \Delta_{fus} H^0(Mg_{(sd)}) = 9,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r S^0_b = \dfrac{\Delta_{fus} H^0(Mg_{(sd)})}{T_{fus}(Mg_{(sd)})} = \dfrac{9,2}{923} = 9,97 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$		0,25
Pour $T \in [923K, 1393K]$: $2Mg_{(liq)} + O_{2(g)} = 2MgO_{(sd)}$ (c)		
$(c) = (a) - 2 \times (b)$ $\Delta_r H^0_c = \Delta_r H^0_a - 2 \times \Delta_r H^0_b$ $\Delta_r H^0_c = -1203 - 2 \times 9,2 = -1221,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$		0,5
$\Delta_r S^0_c = \Delta_r S^0_a - 2 \times \Delta_r S^0_b$ $\Delta_r S^0_c = -0,2164 - 2 \times 9,97 \times 10^{-3} = -0,2363 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$		
$\Delta_r G^0_c = -1221,4 + T \times 0,2363 \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$		
Pour $T = 1393K$: $Mg_{(liq)} = Mg_{(g)}$ (d) $\Delta_r H^0_d = \Delta_{vap} H^0(Mg_{(liq)}) = 131,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r S^0_d = \dfrac{\Delta_{vap} H^0(Mg_{(liq)})}{T_{vap}(Mg_{(liq)})} = \dfrac{131,8}{1393} = 94,62 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$		0,25
Pour $T \in [1393K, 2600K]$: $2Mg_{(g)} + O_{2(g)} = 2MgO_{(sd)}$ (e)		
$(e) = (c) - 2 \times (d)$ $\Delta_r H^0_e = \Delta_r H^0_c - 2 \times \Delta_r H^0_d$ $\Delta_r H^0_e = -1221,4 - 2 \times 131,8 = -1485 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r S^0_e = \Delta_r S^0_c - 2 \times \Delta_r S^0_d$ $\Delta_r S^0_e = -0,2363 - 2 \times 94,62 \times 10^{-3} = -0,426 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$		0,5
$\Delta_r G^0_e = -1485 + T \times 0,426 \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$		

II-2)



allure 0,5

index 0,25

II-3) La lecture du diagramme montre que le magnésium est capable de réduire l'oxyde de bore en bore de 300K à **2480K** car dans cet intervalle les droites d'Ellingham du couple MgO/Mg sont au dessous de celles du couple B_2O_3/B. 0,5

II-4a)

Pour $T \in [1400K, 2600K]$:

$$2Mg_{(g)} + O_{2(g)} = 2MgO_{(sd)} \quad (e)$$

$$\frac{4}{3}B_{(sd\ ou\ liq)} + O_{2(g)} = \frac{2}{3}B_2O_{3(liq)} \quad (2)$$

$$2Mg_{(g)} + \frac{2}{3}B_2O_{3(liq)} = \frac{4}{3}B_{(sd\ ou\ liq)} + 2MgO_{(sd)}$$

D'après l'énoncé « la réaction de réduction **d'une mole** d'oxyde de bore B_2O_3 »

$$3Mg_{(g)} + B_2O_{3(liq)} = 2B_{(sd\ ou\ liq)} + 3MgO_{(sd)} \quad (I)$$

0,5

II-4b) d'après la question précédente : $(I) = \frac{3}{2} \times [(e) - (2)]$

$$\Delta_r G_I^0 = \frac{3}{2} \times \left[\Delta_r G_e^0 - \Delta_r G_2^0\right]$$

$$\Delta_r G_I^0 = \frac{3}{2} \times \left[(-1485 + 0,426 \times T) - (-840,1 + 0,166 \times T)\right]$$

$$\Delta_r G_I^0 = -967,35 + 0,39 \times T \left(kJ.mol^{-1}\right)$$

0,5

II-4c) $\Delta_r G_I = \Delta_r G_I^0 + R \times T \times Ln\left(\frac{P^0}{P_{Mg}}\right)^3$ $\Delta_r G_I = (-967,35 + 0,39 \times T) + R \times T \times Ln\left(\frac{P^0}{P_{Mg}}\right)^3$ A l'équilibre $\Delta_r G_I = 0$ et $T = T_{eq}$ $\Delta_r G_I = (-967,35 + 0,39 \times T_{eq}) + R \times T_{eq} \times Ln\left(\frac{P^0}{P_{Mg}}\right)^3 = 0$ $T_{eq} = \frac{967,35}{0,39 + R \times Ln\left(\frac{P^0}{P_{Mg}}\right)^3}$		0,5
Application numérique : D'après l'énoncé $P = P_{Mg} = 1$ bar. $T_{eq} = \frac{967,35}{0,39} = 2480,4K$		0,25
II-4d) Si on fixe P_{Mg} à 1 bar, l'équilibre ne peut exister qu'à $T = T_{eq}$. Pour $T < T_{eq}$: $\Delta_r G_I < 0$ et la réaction se produit spontanément dans le sens directe. Pour $T > T_{eq}$: $\Delta_r G_I > 0$ et la réaction se produit dans le sens inverse (réduction de MgO par B).		0,5
II-4e) $\Delta_r G_I^0 = -R \times T \times Ln(K_T^0)$ $K_T^0 = Exp\left(-\frac{\Delta_r G_I^0}{R \times T}\right) = Exp\left(-\frac{-967,35 + 0,39 \times T}{R \times T}\right)$		0,5
Application numérique : A 1500K, $K_T^0 = Exp\left(\frac{967,35 - 0,39 \times 1500}{8,314 \times 10^{-3} \times 1500}\right) = 2,07 \times 10^{13} >> 1$		0,25
Conclusion : Réaction pratiquement totale.		0,25

Problème III : Diagramme binaire

III-1) Les segments verticaux présentent des composés définis.		0,5
III-2) Dans le cas général un composé défini de formule $(Bi_2O_3)_u(B_2O_3)_v$ $x_{B_2O_3} = \frac{v}{u+v}$ $x_{B_2O_3} \times (u+v) = v$ $\frac{u}{v} = \frac{1 - x_{B_2O_3}}{x_{B_2O_3}}$		0,5

Composé défini	u/v	Formule	
C_1 (7,7%)	$\frac{u}{v}=\frac{1-0,077}{0,077}=11,99\approx\frac{12}{1}$	$(Bi_2O_3)_{12}(B_2O_3)_1\equiv Bi_{24}B_2O_{39}$	0,75
C_2 (33,3%)	$\frac{u}{v}=\frac{1-0,33}{0,33}=2,03\approx\frac{2}{1}$	$(Bi_2O_3)_2(B_2O_3)_1\equiv Bi_4B_2O_9$	
C_3 (62,5%)	$\frac{u}{v}=\frac{1-0,625}{0,625}=0,6\approx\frac{3}{5}$	$(Bi_2O_3)_3(B_2O_3)_5\equiv Bi_3B\ O_{12}$	

III-3)

Composé C_1 à fusion non congruente. 0,25

Composés C_2 et C_3 à fusion congruente. 0,25

III-4)

Domaine	Phase présente
(I)	Liquide
(II)	Liquide + $Bi_2O_{3(sd)}$
(III)	$C_{1(sd)}+C_{2(sd)}$
(IV)	Liquide $+C_{3(sd)}$

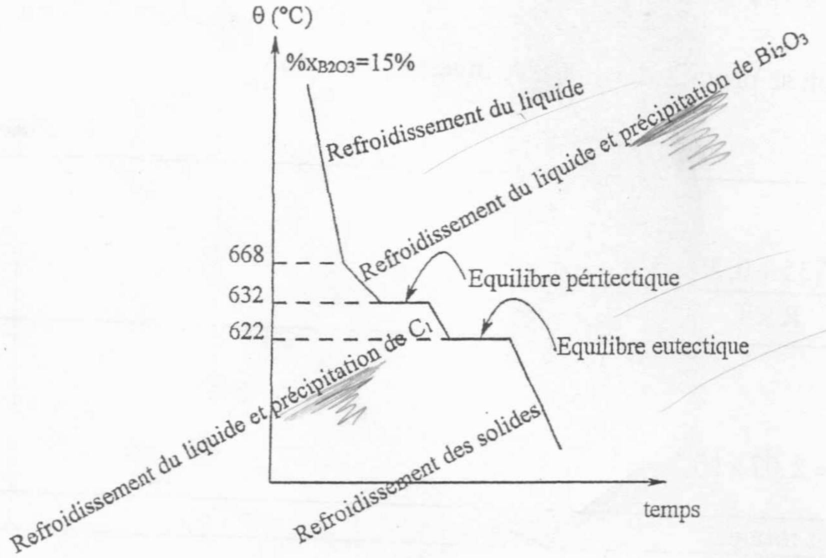
1

III-5)

A 632°C : $\text{Liquide(P)}+Bi_2O_{3(sd)}=C_{1(sd)}$: **transformation péritectique** 0,5

A 646°C : Liquide (E_2) = $C_{2(sd)}+C_{3(sd)}$: **transformation eutectique**. 0,5

III-6a)



0,5

0,5

0,5

III-6b)

Pour récupérer le maximum de Bi_2O_3 solide il faut amener le mélange à une température $\theta=(632+\varepsilon)$°C avec $\varepsilon<<1$ 0,5

III-6c)

D'après la règle des segments inverses :

$$\begin{cases}\frac{n^L}{n^{sd}}=\frac{SM}{MP}=\frac{(\%x_{B_2O_3})_M-(\%x_{B_2O_3})_S}{(\%x_{B_2O_3})_P-(\%x_{B_2O_3})_M}=\frac{15-0}{17,5-15}=6\\ n^L+n^{sd}=10\text{ mol}\end{cases}$$

$$\begin{cases}n^L=8,57\text{ mol}\\ n^{sd}=1,43\text{ mol}\end{cases}$$

$m_{Bi_2O_3}=n_{sd}\times M_{Bi_2O_3}=1,43\times 446=666,38$ g

0,5