

DOCUMENT ANNEXE

Magnésium

Le magnésium doit son nom à la ville grecque de Magnesia. Cet élément existe en grande partie dans les profondeurs du manteau terrestre, mais on le trouve également dans l'eau de mer et dans de nombreux minéraux de la croûte terrestre.



Le magnésium a de nombreuses applications importantes. Les alliages de magnésium sont non seulement solides, mais aussi légers, et sont donc utilisés dans toute une série d'objets, des roues de voiture aux appareils photo.

Depuis des siècles, de nombreux minéraux de magnésium d'origine naturelle sont utilisés dans la médecine traditionnelle. Le carbonate de magnésium, ou magnésie, réagit avec l'acide de l'estomac pour calmer les indigestions.

Le chauffage de la magnésie produit de l'oxyde de magnésium, qui est l'un des ingrédients du ciment

Les composés de magnésium sont également utilisés dans les feux d'artifice, et ils brûlent à chaud avec une flamme blanche.



Les sels composés de magnésium, appelés sels d'Epsom, du nom de l'endroit en Angleterre où ils ont été exploités pour la première fois, agissent comme un relaxant musculaire. Le silicate de magnésium, connu sous le nom de talc, est un minéral mou utilisé dans les poudres corporelles.

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Notations :

- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- p_i^σ : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^φ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase φ .
- L'exposant * signifie corps pur.
- L'exposant $\ominus$ signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Pression atmosphérique : $p = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

- Le numéro atomique du magnésium est $Z=12$.
- Les masses atomiques en (g.mol^{-1}) : $\text{Mg} = 24,31$; $\text{Cu} = 63,55$.
- Capacités calorifiques molaires standard supposées indépendantes de la température : $C_p^\ominus (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
 $\text{Mg(sd)} = 24,87$; $\text{Mg(liq)} = 30,96$; $\text{Mg(vap)} = 20,8$.
- Enthalpie molaire standard de vaporisation du magnésium liquide : $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 127,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Conversion :

- $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

On suppose que

- Les gaz sont parfaits.
- Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.

Point de fusion, point d'ébullition et enthalpie standard de fusion

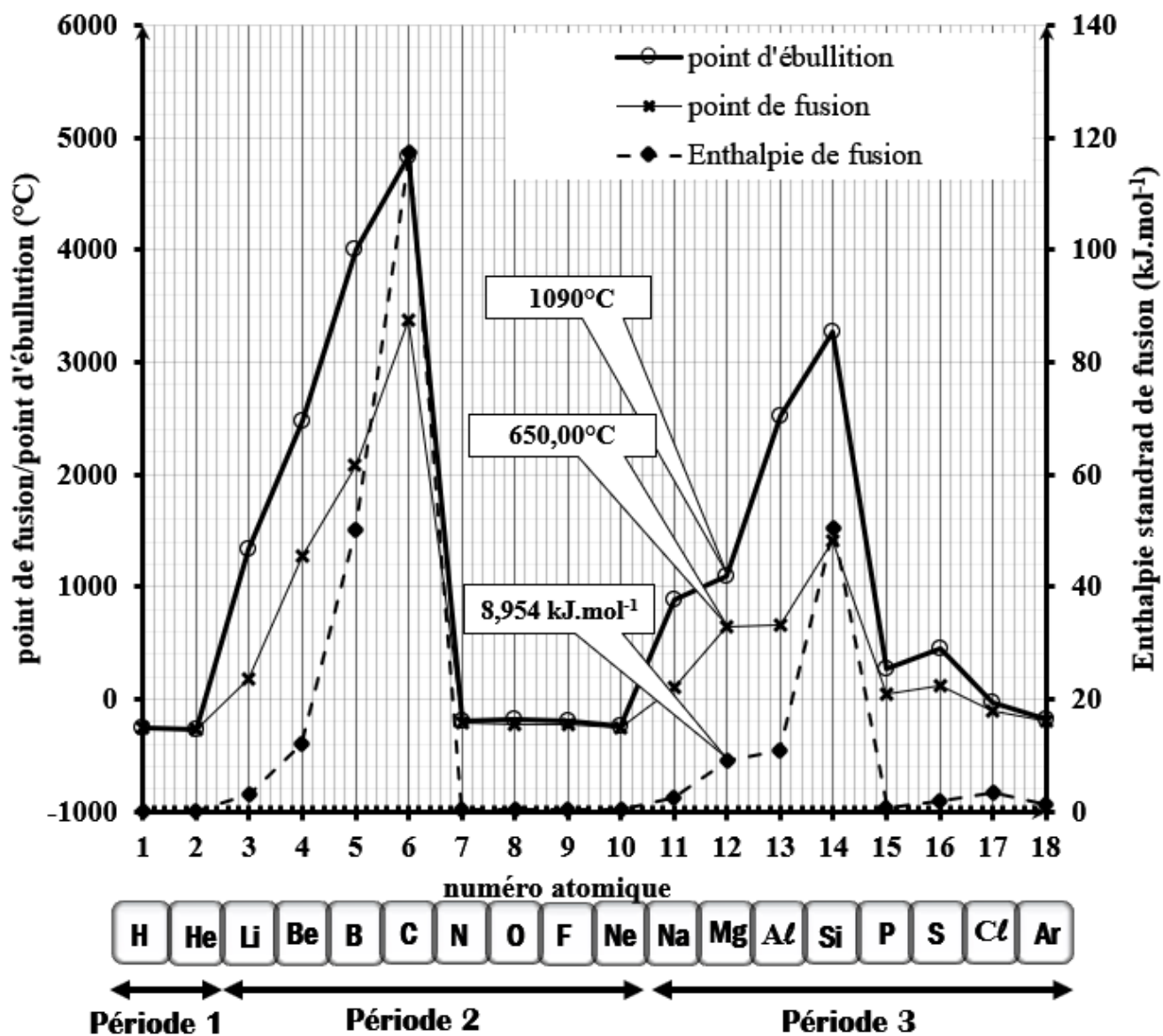


FIGURE 1

Diagramme d'équilibre solide-liquide

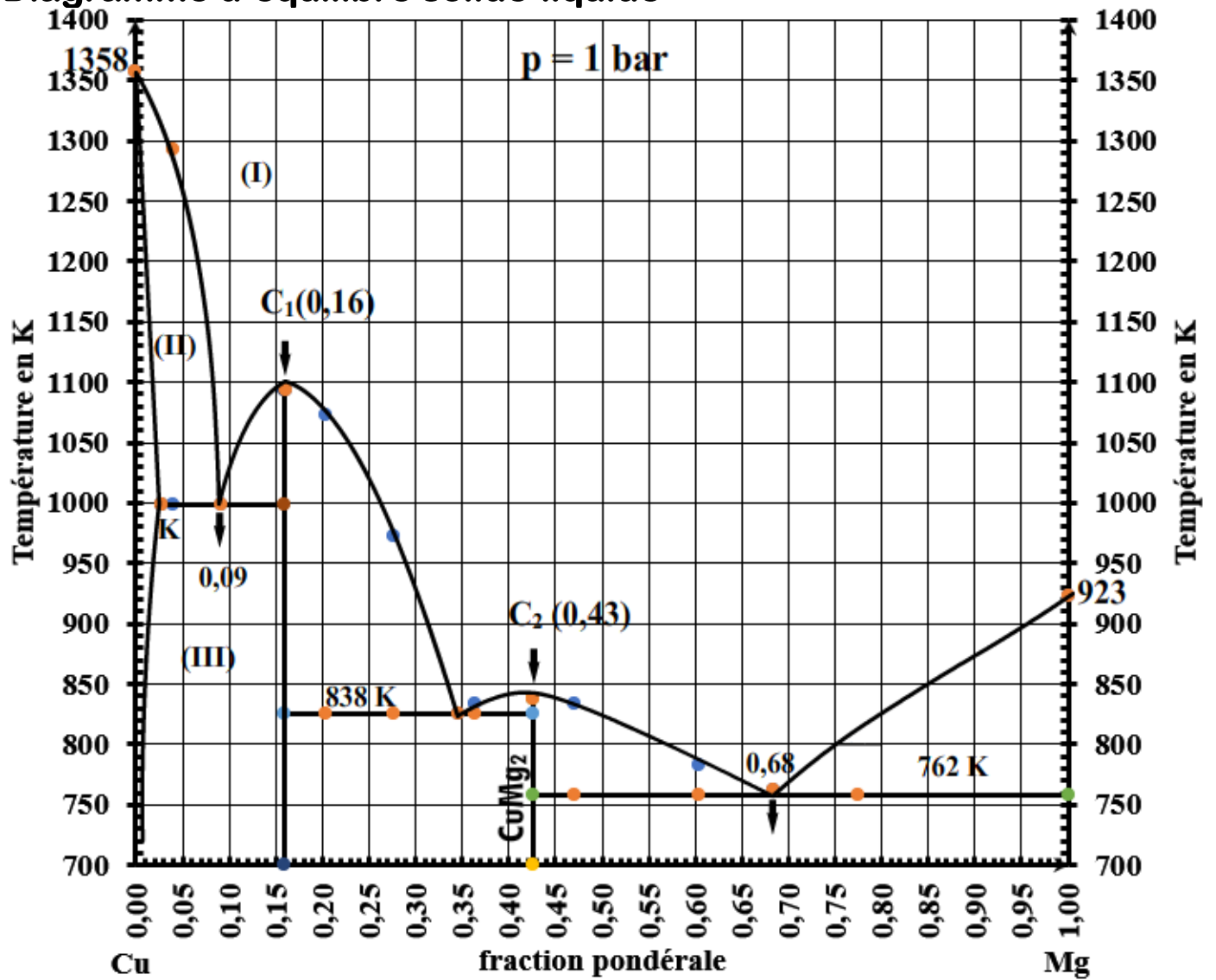


FIGURE 2

CONSIGNES

- Cette épreuve comporte un document réponses (8 pages) et un document annexe (4 pages).
- Il faut rendre seulement le **document réponses**.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- En cas de besoin utiliser la page vide en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Ne joindre aucun brouillon.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 8 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 8, 2 sur 8, ..., 8 sur 8.
--

Concours Mathématiques et Physique

(DOCUMENT RÉPONSES)

Session Juin 2022

Page 1 sur 8

Problème : étude des propriétés physiques des éléments chimiques

Considérons une partie du tableau périodique des éléments chimiques :

1																	18
H	2											13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

1) Quel est le point commun entre les éléments d'une même ligne du tableau périodique ?

2) Quel est le point commun entre les éléments d'une même colonne du tableau périodique ?

3) Hachurer en bleu la famille des alcalino-terreux et avec une autre couleur la famille des alcalins.

4) Décrire les tendances observées des rayons atomiques lorsqu'on :

- Descend dans une colonne dans le tableau périodique (du haut vers le bas).

- Passe d'une colonne à l'autre dans le tableau périodique (du gauche vers la droite).

5) Où se trouvent les métaux dans le tableau périodique des éléments chimiques ?

6) Représenter approximativement la frontière entre les métaux et les non-métaux sur la classification périodique des éléments chimiques.

7) La **figure 1 du document annexe**, représente les graphiques donnant le point de fusion, le point d'ébullition et l'enthalpie molaire standard de fusion en fonction du numéro atomique pour les 18 premiers éléments du tableau périodique.

7-a) Suggérer une raison pour toute similitude entre les courbes associées aux points de fusion et aux enthalpies molaires standard de fusion des éléments.

7-b) Dans quel groupe se trouvent les éléments aux sommets des graphiques correspondant à chacun des périodes 2 et 3 ?

7-c) Qu'est-ce que cela suggère sur les structures de ces éléments à l'état solide ?

7-d) Expliquer pourquoi, il y a généralement une plus grande différence entre les points de fusion et d'ébullition pour les métaux que pour les non-métaux ?

Problème : corps pur

1) Soit n moles d'un corps pur dans un état physique donné.

1-a) Donner l'expression de définition de la capacité calorifique molaire d'un corps pur à pression constante C_p^* .

1-b) Qu'appelle-t-on la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une mole d'un corps pur d'un état physique à un autre.

2) Le graphique ci-contre représente l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue expérimentalement après chauffage du magnésium solide sous la pression 1 bar.

2-a) Que représentent les températures symbolisées par (i) et (ii) sur la figure ci-contre.

(i)

(ii)

2-b) Quelle est la valeur de chacune de ces températures ?

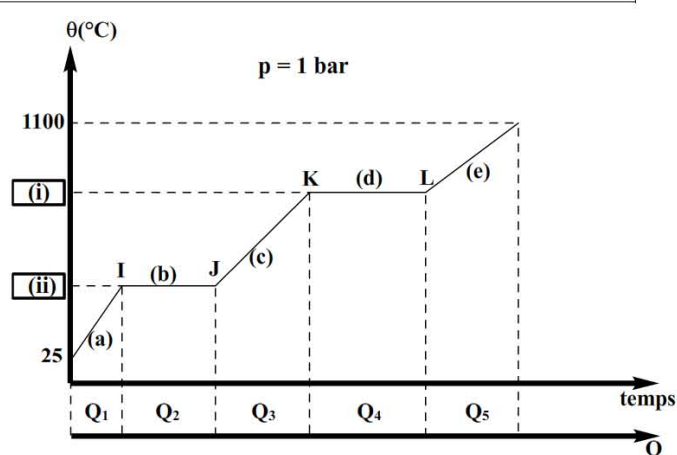
(i)

(ii)

2-c) Préciser les phases en présence sur les tronçons (b) et (d) de la courbe.

(b)

(d)



2-d) Que s'est-il passé à l'état microscopique pour que la température augmente au début de l'expérience puis après un certain temps elle demeure constante sur tout le palier IJ ?

2-e) Qu'appelle-t-on le potentiel chimique du magnésium relatif au tronçon :

(a) :

(e) :

2-f) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques du magnésium sur chacun des paliers IJ et KL ?

Sur le palier IJ,

Sur le palier KL,

2-g) À partir de la courbe d'analyse thermique (*page 3*), Quelles sont les informations qui pourront être utiles si nous souhaitons tracer le diagramme des phases $p = f(\theta)$ du magnésium pur ?

2-h) Donner l'expression puis calculer la quantité de chaleur nécessaire pour transformer 0,5 mol de magnésium de l'état solide à l'état vapeur, sur l'intervalle de température $[25-1100]^{\circ}\text{C}$ et sous la pression de 1 bar.

Problème : équilibre liquide-vapeur

Les températures et les enthalpies molaires standards de vaporisation du calcium liquide et du magnésium liquide sont :

	$\theta_{vap}^{\ominus}$	$\Delta_{vap} H_m^{\ominus}$
Unité	$^{\circ}\text{C}$	kJ.mol^{-1}
Mg	1090	127,4
Ca	1484	153,6

Considérons un mélange Mg-Ca liquide idéal, à l'équilibre avec leur phase vapeur supposée parfaite à la température 1350°C et sous une pression $p = 1 \text{ bar}$.

Établir l'expression puis calculer la composition à l'équilibre de :

1) la phase liquide x_{Ca} .

--	--

2) La phase vapeur y_{Ca} .

--	--

Problème : étude du binaire Cuivre Magnésium

Le diagramme de cristallisation du binaire cuivre (Cu) – magnésium (Mg), sous une pression de 1 bar, donné sur la figure 2 du document annexe, montre l'existence de deux composés définis.

1) Donner la fraction massique (pondérale) w_{Mg} de chacun de ces deux composés définis.

Pour le composé défini C₁ :

Pour le composé défini C₂ :

2) Déterminer la valeur de la fraction molaire x_{Mg} pour le composé défini C₁.

3) Dédurre la formule de ce composé solide.

4) Indiquer la nature de sa fusion.

5) Donner la nature des phases dans les domaines numérotés de (I) à (III) sur la figure 2 du document annexe.

6) Écrire l'équation de la transformation qui a lieu à la température 762 K.

7) Donner le nom de cette transformation.

8) On refroidit 60 g d'un mélange liquide contenant 85% massique de Mg de 950 K jusqu'à 800 K.

8-a) Préciser la température de début de solidification de ce mélange.

8-b) Déterminer la nature et les masses des phases présentes à 800 K.

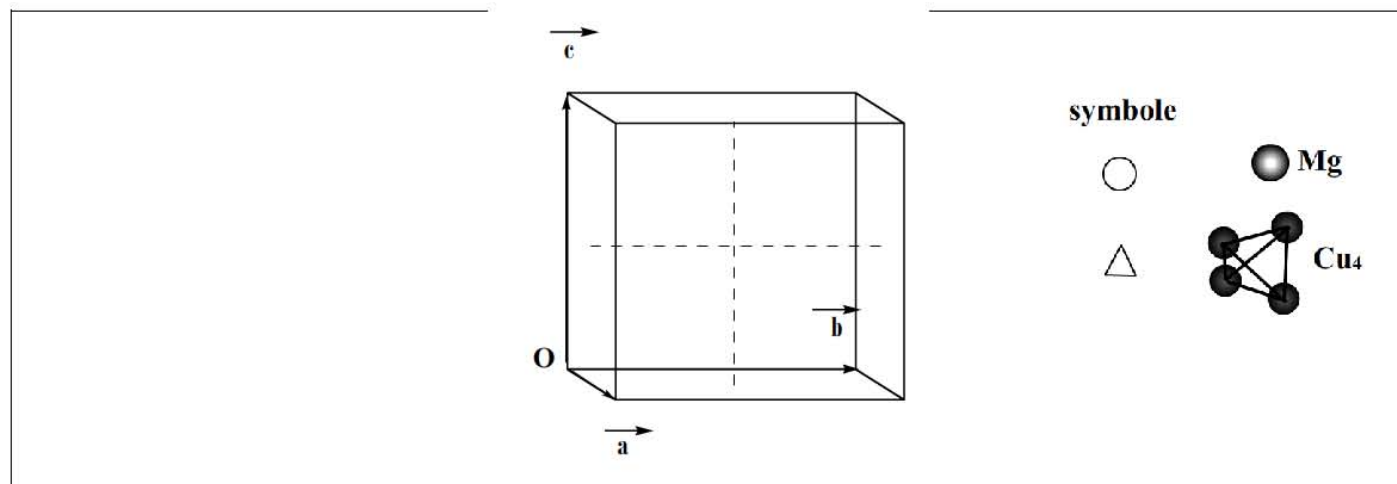
9) On introduit dans une enceinte maintenue à une température de 700 K, un solide dont la fraction pondérale en Mg est égale à 0,68 puis on chauffe le mélange jusqu'à la température de 950 K. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique. Préciser les températures des accidents thermiques.

Problème : cristallographie

Le solide **C₁** cité dans le problème précédent, cristallise dans un système cubique de paramètre $a = 703,01$ pm.

- Les atomes de magnésium ont une structure identique à celle du carbone diamant.
- Les sites tétraédriques qui ne sont pas occupés par les atomes de Mg sont occupés par un assemblage d'atomes Cu₄ (4 atomes de cuivre tangents assemblés en tétraèdre).

1) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu. On symbolise le centre de gravité du tétraèdre formé par les quatre atomes de cuivre par un triangle et les atomes de magnésium par un cercle.



2) Quel est l'axe de symétrie de plus haut ordre caractérisant cette structure. Donner sa position.

3) En se limitant à une seule maille :

3-a) Représenter les rangées $\begin{bmatrix} \bar{1}11 \end{bmatrix}$ et $\begin{bmatrix} \bar{1}\bar{1}1 \end{bmatrix}$. Justifier la réponse.

--	--

3-b) Donner les indices de Miller correspondant au plan contenant les rangées $\begin{bmatrix} \bar{1}11 \end{bmatrix}$ et $\begin{bmatrix} \bar{1}\bar{1}1 \end{bmatrix}$.

--

3-c) Représenter la trace des atomes sur ce plan en précisant la longueur de chacune de ces arêtes.

4) Déterminer la formule traduisant le contenu de la maille.

5) Dédurre le nombre d'unités formulaires C_1 par maille.

6) On réalise la diffraction de rayons X sur une poudre du cristal C_1 à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un tube à RX de longueur d'onde λ .

Le tableau ci-contre donne les angles de diffraction de premier ordre ainsi que les indices de Miller des plans qui diffractent ces rayons X.

6-a) Déterminer la longueur d'onde λ du RX.

6-b) Quel est le mode de réseau ? Justifier la réponse.

h	k	l	$2\theta^\circ$
1	1	1	21,87
2	2	0	36,09
3	1	1	42,63
2	2	2	44,581
4	0	0	51,98
3	3	1	57,011
4	2	2	64,891
5	1	1	69,371
4	4	0	76,581
5	3	1	80,782
6	2	0	87,73
5	3	3	91,871
6	2	2	93,161
4	4	4	98,731
5	5	1	102,913
6	4	2	110,049
7	3	1	114,612

7) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de ce composé.

FIN DE L'ÉPREUVE

CONSIGNES

- Cette épreuve comporte un document réponses (8 pages) et un document annexe (4 pages).
- Il faut rendre seulement le **document réponses**.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- En cas de besoin utiliser la page vide en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Ne joindre aucun brouillon.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 8 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 8, 2 sur 8, ..., 8 sur 8.
--

Concours Mathématiques et Physique

(DOCUMENT RÉPONSES)

Session Juin 2022

Page 1 sur 8

Problème : étude des propriétés physiques des éléments chimiques

Considérons une partie du tableau périodique des éléments chimiques :

1	2											13	14	15	16	17	18
H												B	C	N	O	F	He
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

1) Quel est le point commun entre les éléments d'une même ligne du tableau périodique ?

Même couche de valence

2) Quel est le point commun entre les éléments d'une même colonne du tableau périodique ?

Même nombre d'électrons de valence

3) Hachurer en bleu la famille des alcalino-terreux et avec une autre couleur la famille des alcalins.

Les alcalins : Li, Na, K, Rb, Cs.

Les alcalino-terreux : Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

4) Décrire les tendances observées des rayons atomiques lorsqu'on :

- Descend dans une colonne dans le tableau périodique (du haut vers le bas).

Le rayon atomique augmente

- Passe d'une colonne à l'autre dans le tableau périodique (du gauche vers la droite).

Le rayon atomique diminue

5) Où se trouvent les métaux dans le tableau périodique des éléments chimiques ?

Les métaux se trouvent dans les parties : gauche et centrale du tableau périodique.

Le bloc s sauf H, bloc d et f et une partie du bloc p

6) Représenter approximativement la frontière entre les métaux et les non-métaux sur la classification périodique des éléments chimiques.

La frontière entre métaux et non-métaux est une frontière « oblique » comme le montre la séparation métal-non-métal sur la classification ci-dessus.

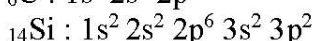
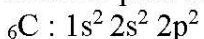
7) La **figure 1 du document annexe**, représente les graphiques donnant le point de fusion, le point d'ébullition et l'enthalpie molaire standard de fusion en fonction du numéro atomique pour les 18 premiers éléments du tableau périodique.

7-a) Suggérer une raison pour toute similitude entre les courbes associées aux points de fusion et aux enthalpies molaires standard de fusion des éléments.

La température à laquelle une substance fond est évidemment liée à la quantité de chaleur nécessaire pour la faire fondre. Cela explique pourquoi le graphique de l'enthalpie de fusion est similaire à celui du point de fusion.

7-b) Dans quel groupe se trouvent les éléments aux sommets des graphiques correspondant à chacun des périodes 2 et 3 ?

Les éléments situés aux sommets de chaque graphique sont le carbone pour la période 2 et le silicium pour la période 3 :



Le nombre d'électrons de valence pour ces deux éléments : $N_V = 4 \rightarrow$ font partie du groupe 14.
(Voir tableau périodique ci-dessus)

7-c) Qu'est-ce que cela suggère sur les structures de ces éléments à l'état solide ?

Les éléments dont les points de fusion et les enthalpies de fusion sont les plus élevés ont des structures avec des liaisons fortes entre leurs atomes. Cela suggère des structures covalentes géantes pour les éléments du groupe 14.

7-d) Expliquer pourquoi, il y a généralement une plus grande différence entre les points de fusion et d'ébullition pour les métaux que pour les non-métaux ?

La liaison métallique persiste à l'état liquide et doit être surmontée pour qu'un métal se vaporise. Cependant, la plupart des non-métaux fondent pour donner des atomes ou des molécules relativement libres qui nécessitent peu d'énergie supplémentaire pour se vaporiser.

Problème : corps pur

1) Soit n moles d'un corps pur dans un état physique donné.

1-a) Donner l'expression de définition de la capacité calorifique molaire d'un corps pur à pression constante C_p^* .

La capacité calorifique molaire à pression constante C_p^* est définie par l'expression suivante :

$$C_p^* = \frac{1}{n} \times \left(\frac{\partial H^*}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_m^*}{\partial T} \right)_p$$

C_p^* dépend de l'état physique du corps pur et de la température.

1-b) Qu'appelle-t-on la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une mole d'un corps pur d'un état physique à un autre.

La chaleur latente.

2) Le graphique ci-contre représente l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue expérimentalement après chauffage du magnésium solide sous la pression 1 bar.

2-a) Que représentent les températures symbolisées par (i) et (ii) sur la figure ci-contre.

(i) La température de vaporisation standard

(ii) La température de fusion standard

2-b) Quelle est la valeur de chacune de ces températures ?

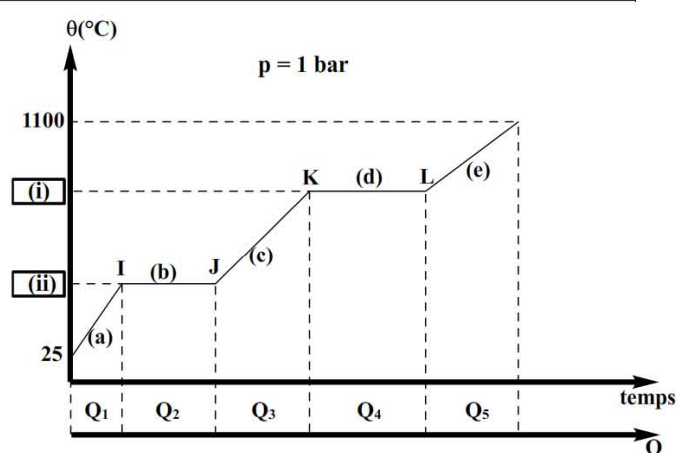
(i) 1090 °C

(ii) 650 °C

2-c) Préciser les phases en présence sur les tronçons (b) et (d) de la courbe.

(b) Mg(sd) et Mg(liq)

(d) Mg(liq) et Mg(vap)



2-d) Que s'est-il passé à l'état microscopique pour que la température augmente au début de l'expérience puis après un certain temps elle demeure constante sur tout le palier IJ ?

À l'état solide, les atomes de magnésium sont régulièrement disposés dans le réseau cristallin et vibrent autour de leurs positions moyenne.

Lorsqu'on fournit de l'énergie thermique ou chaleur au solide, celle-ci est transformée en énergie cinétique, l'agitation des molécules croît, la température s'élève et les forces intermoléculaires s'affaiblissent.

Lorsque la température de fusion est atteinte, toute l'énergie thermique fournie est utilisée pour vaincre les forces intermoléculaires, l'agitation thermique atteint son maximum et la température reste constante.

2-e) Qu'appelle-t-on le potentiel chimique du magnésium relatif au tronçon :

(a) : Potentiel **chimique standard** du magnésium solide $\mu_{(T)}^{\ominus}(Mg, sd)$

(c) : Potentiel **chimique standard** du magnésium vapeur $\mu_{(T)}^{\ominus}(Mg, vap)$

2-f) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques du magnésium sur chacun des paliers IJ et KL ?

Sur le palier IJ, on a un équilibre solide-liquide : $\mu_{(T_{fus})}^{\ominus}(Mg, sd) = \mu_{(T_{fus})}^{\ominus}(Mg, liq)$

Sur le palier KL, on a un équilibre liquide-vapeur : $\mu_{(T_{vap})}^{\ominus}(Mg, liq) = \mu_{(T_{vap})}^{\ominus}(Mg, vap)$

2-g) À partir de la courbe d'analyse thermique (**page 3**), Quelles sont les informations qui pourront être utiles si nous souhaitons tracer le diagramme des phases $p = f(\theta)$ du magnésium pur ?

Les coordonnées du point de fusion ($\theta_{fus}^{\ominus}, p^{\ominus}$) et du point d'ébullition ($\theta_{eb}^{\ominus}, p^{\ominus}$).

2-h) Donner l'expression puis calculer la quantité de chaleur nécessaire pour transformer 0,5 mol de magnésium de l'état solide à l'état vapeur, sur l'intervalle de température $[25-1100]^{\circ}C$ et sous la pression de 1 bar.

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

$$Q = 0,5 \times C_p^{\ominus}(Mg, sd) \times (650 - 25) + 0,5 \times \Delta_{fus} H_m^{\ominus}(Mg, sd) \\ + 0,5 \times C_p^{\ominus}(Mg, liq) \times (1090 - 650) + 0,5 \times \Delta_{vap} H_m^{\ominus}(Mg, liq) \\ + 0,5 \times C_p^{\ominus}(Mg, vap) \times (1100 - 1090)$$

Application numérique :

$$Q = 0,5 \times 24,87 \times 10^{-3} \times (650 - 25) + 0,5 \times 8,954 \\ + 0,5 \times 30,96 \times 10^{-3} \times (1090 - 650) + 0,5 \times 127,4 + 0,5 \times 20,8 \times 10^{-3} \times (1100 - 1090) \\ = 82,86 \text{ kJ}$$

Problème : équilibre liquide-vapeur

Les températures et les enthalpies molaires standards de vaporisation du calcium liquide et du magnésium liquide sont :

	$\theta_{vap}^{\ominus}$	$\Delta_{vap} H_m^{\ominus}$
Unité	$^{\circ}C$	kJ.mol^{-1}
Mg	1090	127,4
Ca	1484	153,6

Considérons un mélange Mg-Ca liquide idéal, à l'équilibre avec leur phase vapeur supposée parfaite à la température $1350^{\circ}C$ et sous une pression $p = 1 \text{ bar}$.

Établir l'expression puis calculer la composition à l'équilibre de :

1) la phase liquide x_{Ca} .

$\begin{cases} p_{Mg} = x_{Mg} \times p_{Mg}^{\sigma} & (1) \\ p_{Ca} = x_{Ca} \times p_{Ca}^{\sigma} & (2) \\ x_{Mg} + x_{Ca} = 1 & (3) \\ y_{Mg} + y_{Ca} = 1 & (4) \end{cases}$ (1) + (2) $\Rightarrow p = p_{Mg} + p_{Ca} = x_{Mg} \times p_{Mg}^{\sigma} + x_{Ca} \times p_{Ca}^{\sigma}$ De (3) $\Rightarrow p = (1 - x_{Ca}) \times p_{Mg}^{\sigma} + x_{Ca} \times p_{Ca}^{\sigma}$ $p = p_{Mg}^{\sigma} + x_{Ca} \times (p_{Ca}^{\sigma} - p_{Mg}^{\sigma}) \Rightarrow x_{Ca} = \frac{p - p_{Mg}^{\sigma}}{p_{Ca}^{\sigma} - p_{Mg}^{\sigma}}$ Détermination de la pression de vapeur saturante des corps purs : De la relation de Clapeyron : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{T \times (V_m^{*,vap} - V_m^{*,liq})}$	Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température. $\Rightarrow \begin{cases} V_m^{*,vap} \gg V_m^{*,liq} \Rightarrow V_m^{*,vap} - V_m^{*,liq} = V_m^{*,vap} \\ V_m^{*,vap} = \frac{R \times T}{p} \end{cases}$ Relation de Clausius-Clapeyron : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{R \times T^2} \times p$ $\Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{R \times T^2} \times dT$ Intégration : $\int_{p^{\ominus}}^{p^{\sigma}} \frac{dp}{p} = \int_{T_{vap,i}}^T \frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{R \times T^2} \times dT \quad \Rightarrow$ $Ln\left(\frac{p_i^{\sigma}}{p^{\ominus}}\right) = \frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{R} \times \left(\frac{1}{T_{vap,i}^{\ominus}} - \frac{1}{T}\right)$ $p_i^{\sigma} = p^{\ominus} \times \exp\left[\frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{R} \times \left(\frac{1}{T_{vap,i}^{\ominus}} - \frac{1}{T}\right)\right]$
Pour le magnésium pur : $p_{Mg}^{\sigma} = 1 \times \exp\left[\frac{127,4}{8,314 \times 10^{-3}} \times \left(\frac{1}{(1090 + 273)} - \frac{1}{(1350 + 273)}\right)\right] = 6,06 \text{ bar}$ Pour le calcium pur : $p_{Ca}^{\sigma} = 1 \times \exp\left[\frac{153,6}{8,314 \times 10^{-3}} \times \left(\frac{1}{(1484 + 273)} - \frac{1}{(1350 + 273)}\right)\right] = 0,42 \text{ bar}$ $x_{Ca} = \frac{1 - 6,06}{0,42 - 6,06} = 0,90$	

2) La phase vapeur y_{Ca} .

$\begin{cases} p_{Mg} = x_{Mg} \times p_{Mg}^{\sigma} = y_{Mg} \times p & (1) \\ p_{Ca} = x_{Ca} \times p_{Ca}^{\sigma} = y_{Ca} \times p & (2) \\ x_{Mg} + x_{Ca} = 1 & (3) \\ y_{Mg} + y_{Ca} = 1 & (4) \end{cases}$	$y_{Ca} = \frac{p_{Ca}}{p} = \frac{x_{Ca} \times p_{Ca}^{\sigma}}{p}$ $y_{Ca} = \frac{0,90 \times 0,42}{1} = 0,38$
--	--

Problème : étude du binaire Cuivre Magnésium

Le diagramme de cristallisation du binaire cuivre (Cu) – magnésium (Mg), sous une pression de 1 bar, donné sur la **figure 2 du document annexe**, montre l'existence de deux composés définis.

1) Donner la fraction massique (pondérale) w_{Mg} de chacun de ces deux composés définis.

Pour le composé défini C₁ : $w_{Mg} = 0,16$ Pour le composé défini C₂ : $w_{Mg} = 0,43$

2) Déterminer la valeur de la fraction molaire x_{Mg} pour le composé défini C₁.

$$w_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{m_{Mg} + m_{Cu}} = 0,16$$

$$\text{Pour 1 g de mélange} \rightarrow m_{Mg} = 0,16 \text{ g} \rightarrow n_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{M_{Mg}} = \frac{0,16 \text{ g}}{24,31 \text{ g.mol}^{-1}} = 6,58 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\rightarrow m_{Cu} = 0,84 \text{ g} \rightarrow n_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{0,84 \text{ g}}{63,55 \text{ g.mol}^{-1}} = 13,22 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{Mg} = \frac{n_{Mg}}{n_{Mg} + n_{Cu}} = \frac{6,58 \times 10^{-3}}{6,58 \times 10^{-3} + 13,22 \times 10^{-3}} = 0,33$$

3) Dédurre la formule de ce composé solide.

La formule du composé défini C₁ : Mg_uCu_v

$$x_{Mg} = \frac{u}{v+u} = 0,33 \rightarrow u = 0,33 \times (v+u) \rightarrow u \times (1-0,33) = 0,33 \times v \rightarrow \frac{u}{v} = \frac{0,33}{0,67} = \frac{1}{2}$$

La formule : MgCu₂

4) Indiquer la nature de sa fusion.

Fusion congruente.

5) Donner la nature des phases dans les domaines numérotés de (I) à (III) sur la figure 2 du document annexe.

(I) liquide

(II) solide α : solution solide de Mg dans Cu et liquide.

(III) solide α et composé défini C₁

6) Écrire l'équation de la transformation qui a lieu à la température 762 K.

Liquide (w_{Mg} = 0,68) = CuMg₂(sd) + Mg(sd)

7) Donner le nom de cette transformation.

Transformation eutectique.

8) On refroidit 60 g d'un mélange liquide contenant 85% massique de Mg de 950 K jusqu'à 800 K.

8-a) Préciser la température de début de solidification de ce mélange.

D'après le diagramme la température de début de solidification : 850 K

8-b) Déterminer la nature et les masses des phases présentes à 800 K.

À 800 K, les phases présentes sont : liquide et Mg(sd).

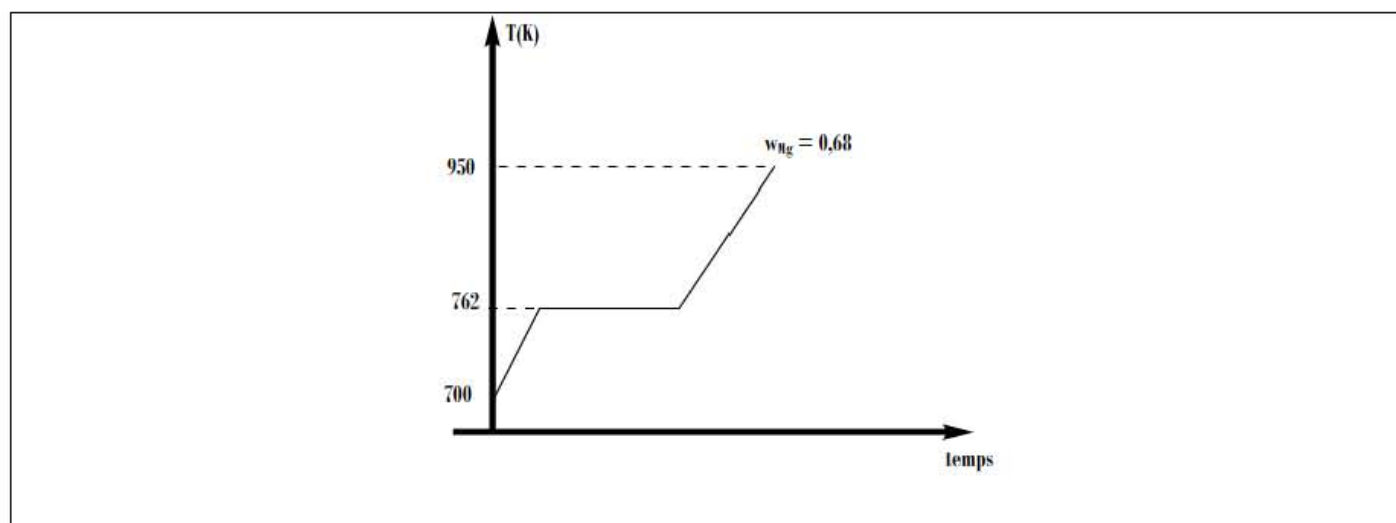
$$\begin{cases} \frac{m^{liq}}{m^{sd}} = \frac{1-0,85}{0,85-0,75} = \frac{0,15}{0,1} = 1,5 \\ m^{liq} + m^{sd} = 60 \text{ g} \end{cases} \rightarrow$$

$$\begin{cases} m^{liq} = 1,5 \times m^{sd} \\ m^{liq} + m^{sd} = 60 \text{ g} \end{cases}$$

$$m^{sd}_{Mg} = \frac{60}{2,5} = 24 \text{ g}$$

$$m^{liq} = 60 - 24 = 36 \text{ g}$$

9) On introduit dans une enceinte maintenue à une température de 700 K, un solide dont la fraction pondérale en Mg est égale à 0,68 puis on chauffe le mélange jusqu'à la température de 950 K. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique. Préciser le(s) température(s) de(s) accident(s) thermique(s).

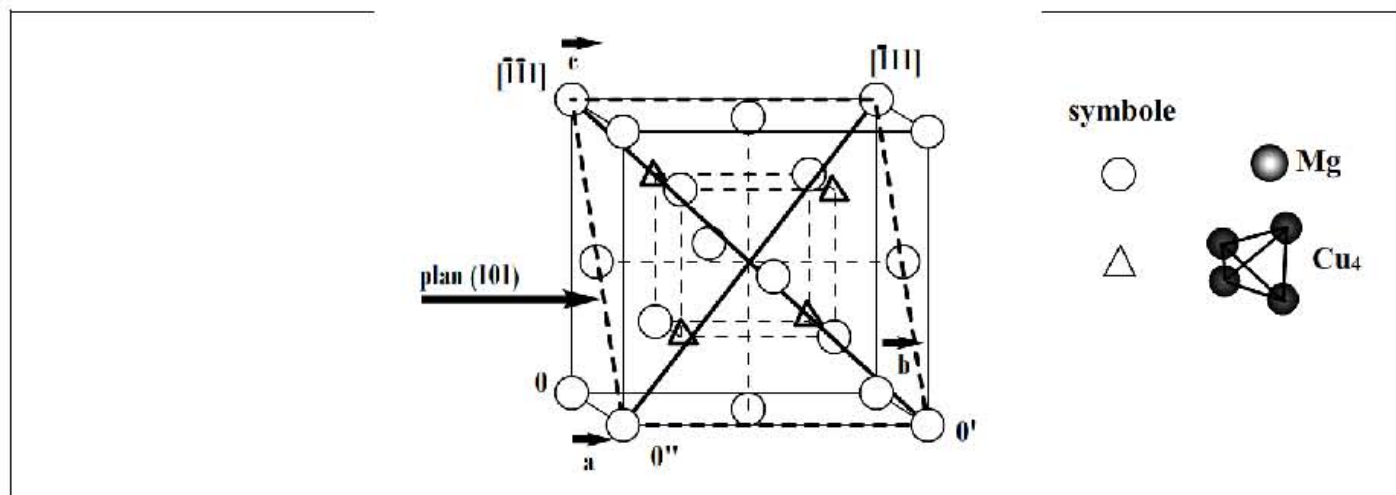


Problème : cristallographie

Le solide C_1 cité dans le problème précédent, cristallise dans un système cubique de paramètre $a = 703,01$ pm.

- Les atomes de magnésium ont une structure identique à celle du carbone diamant.
- Les sites tétraédriques qui ne sont pas occupés par les atomes de Mg sont occupés par un assemblage d'atomes Cu_4 (4 atomes de cuivre tangents assemblés en tétraèdre).

1) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu. On symbolise le centre de gravité du tétraèdre formé par les quatre atomes de cuivre par un triangle et les atomes de magnésium par un cercle.



2) Quel est l'axe de symétrie de plus haut ordre caractérisant cette structure. Donner sa position.

L'axe de symétrie A_3 . C'est la grande diagonale de la maille

3) En se limitant à une seule maille :

3-a) Représenter les rangées $[\bar{1}11]$ et $[\bar{1}\bar{1}1]$. Justifier la réponse.

La rangée $[\bar{1}11]$: $\vec{r}_1 = -\vec{a} - \vec{b} + \vec{c}$

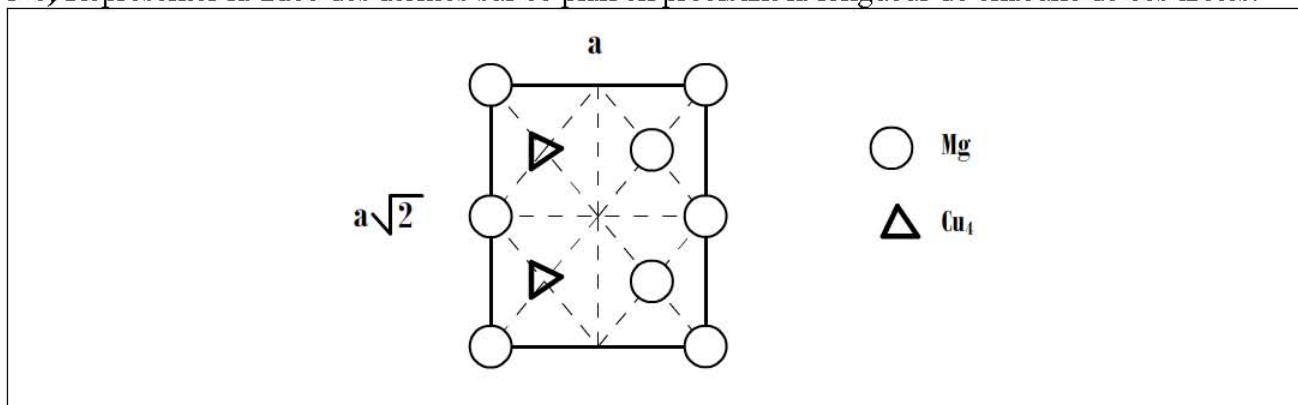
La rangée $[\bar{1}\bar{1}1]$: $\vec{r}_2 = -\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$

3-b) Donner les indices de Miller correspondant au plan contenant les rangées $[\bar{1}11]$ et $[\bar{1}\bar{1}1]$.

Le plan coupe l'axe des x en 1, l'axe des y à l'infini et l'axe des z en 1

C'est le plan (101)

3-c) Représenter la trace des atomes sur ce plan en précisant la longueur de chacune de ces arêtes.



4) Déterminer la formule traduisant le contenu de la maille.

$$n_{atom}(Mg) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$$

$$n_{atom}(Cu) = 4 \times 4 = 16$$

La formule cristallographique : Mg_8Cu_{16}

5) Dédurre le nombre d'unités formulaires C_1 par maille.

Le nombre d'unité formulaire : $8 \times (MgCu_2)$

6) On réalise la diffraction de rayons X sur une poudre du cristal C_1 à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un tube à RX de longueur d'onde λ .

Le tableau ci-contre donne les angles de diffraction de premier ordre ainsi que les indices de Miller des plans qui diffractent ces rayons X.

6-a) Déterminer la longueur d'onde λ du RX.

La relation de Bragg : $2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$ (1),

diffraction de premier ordre $n_D = 1$

Pour un cristal cubique : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ (2)

(2) dans (1) $\rightarrow \lambda = 2 \times \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \times \sin(\theta_{hkl})$

Pour n'importe quel plan réticulaire de la liste on applique :
Par exemple pour le plan (111)

$$\lambda = 2 \times \frac{703,01}{\sqrt{3}} \times \sin\left(\frac{21,87}{2}\right) = 154 \text{ pm}$$

6-b) Quel est le mode de réseau ? Justifier la réponse.

Le mode de réseau est F, car seuls les plans dont les indices de Miller sont de même parité diffractent.

h	k	l	$2\theta^\circ$
1	1	1	21,87
2	2	0	36,09
3	1	1	42,63
2	2	2	44,581
4	0	0	51,98
3	3	1	57,011
4	2	2	64,891
5	1	1	69,371
4	4	0	76,581
5	3	1	80,782
6	2	0	87,73
5	3	3	91,871
6	2	2	93,161
4	4	4	98,731
5	5	1	102,913
6	4	2	110,049
7	3	1	114,612

7) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de ce composé.

$$\text{La masse volumique s'écrit : } \rho = \frac{n_{atom}(Mg) \times M_{Mg} + n_{atom}(Cu) \times M_{Cu}}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{8 \times 24,31 + 16 \times 63,55}{6,02 \times 10^{23} \times (703,01 \times 10^{-10})^3} = 5,79 \text{ g.cm}^{-3}$$

FIN DE L'ÉPREUVE