

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 : $C_p^\ominus (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
 $\text{Mg(sd)} = 24,87$; $\text{Mg(liq)} = 30,96$; $\text{Mg(vap)} = 20,8$.
- Point de fusion du magnésium : 650°C .
- Point d'ébullition du magnésium : 1090°C .
- Enthalpie molaire standard de fusion : $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus (\text{Mg, sd}) = 8,954 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Enthalpie molaire standard de vaporisation : $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus (\text{Mg, liq}) = 127,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

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.

Diagramme d'équilibre solide-liquide

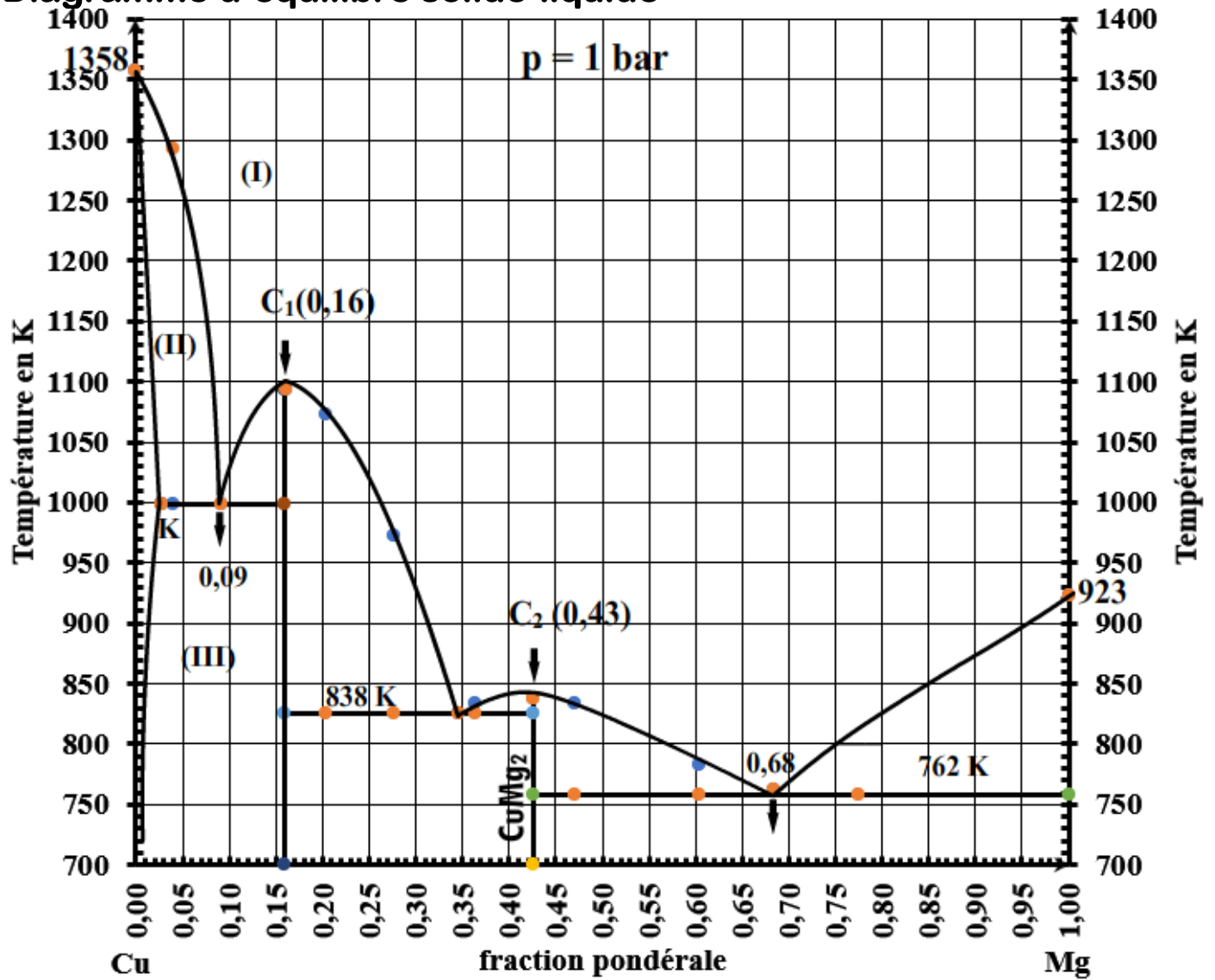


FIGURE 1

CONSIGNES

- Cette épreuve comporte un document réponses (8 pages) et un document annexe (3 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 Technologique

(DOCUMENT RÉPONSES)

Session Juin 2022

Page 1 sur 8

Problème : étude des propriétés physiques des éléments chimiques

Dans le tableau périodique des éléments chimiques, les propriétés de ces éléments varient selon des tendances périodiques.

1) Compléter le tableau ci-dessous en indiquant si la propriété (augmente ou diminue) lorsque le numéro atomique augmente dans une période.

Propriété	Variation
Électronégativité	
Énergie d'ionisation	
Rayon atomique	

2) Chacune des lettres suivantes correspondent à un élément du tableau périodique.

1																		18
	2												13	14	15	16	17	
A														L		Q	T	
	D	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12							Z
				G										J			R	
B																		
	E																	

2-a) Identifier la famille qui regroupe les éléments suivants :

A et B :

D et E :

T et R :

2-b) Identifier le(s) élément(s) qui sont de bons conducteurs, malléables, ductiles et ont un point de fusion élevé (variables). Justifier la réponse.

2-c) Identifier le(s) élément(s) qui sont cassants, non malléables et ont des points de fusion et d'ébullition très élevés. Justifier la réponse.

2-d) Identifier le(s) élément(s) qui ne conduisent pas l'électricité à l'état solide ou liquide et ont une faible dureté mécanique et un faible point de fusion. Justifier la réponse.

2-e) Classer les éléments (cristaux) A, L et Z par point de fusion croissante.

2-f) Quels sont parmi A, D, Q, T et R, les pairs d'éléments susceptibles de donner des cristaux ioniques de formule **MX** ?

2-g) Quels sont parmi les éléments suivants A, B, D, E ceux qui sont plus susceptibles de donner des oxydes ioniques de formule chimique **M₂O** ?

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 ?

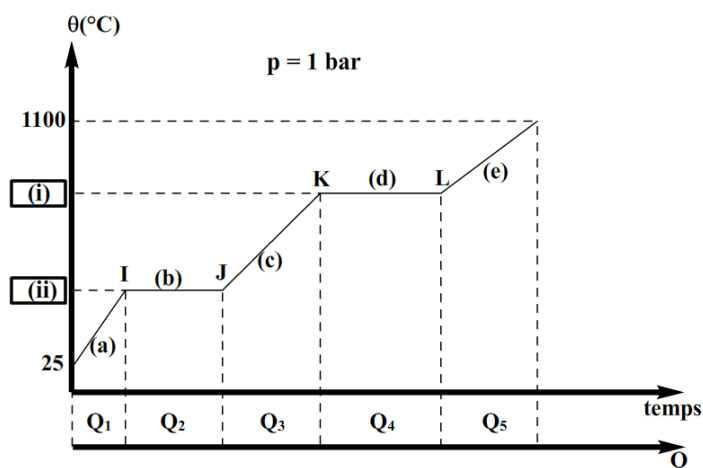
(i)

(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] °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	°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 $p = 1$ 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 1 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 C_1 :

Pour le composé défini C_2 :

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

3) Dédire 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 1.

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.

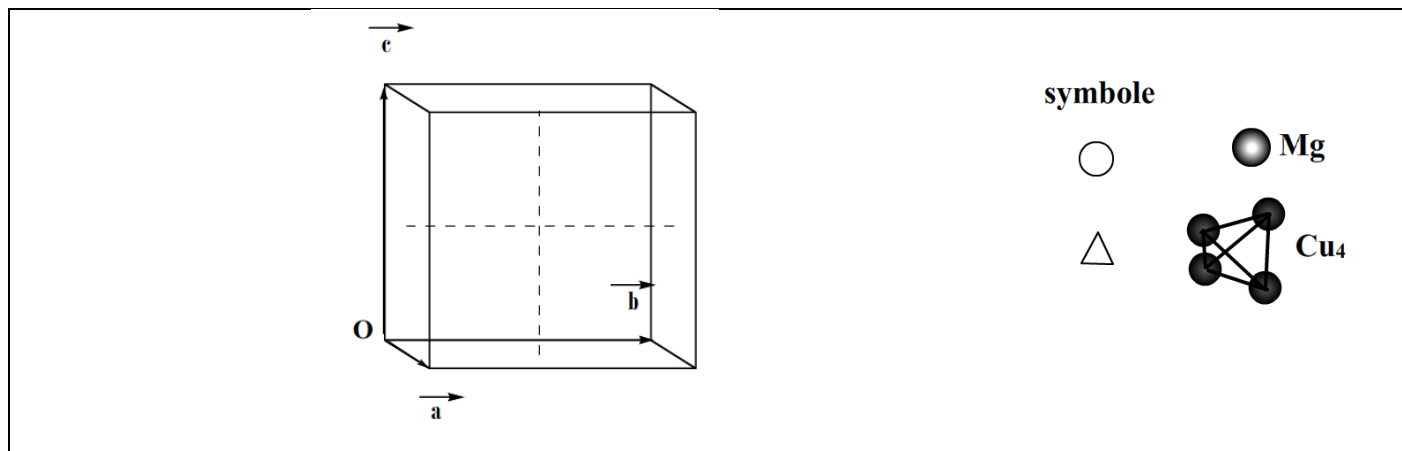
9) On introduit dans une enceinte maintenue à une température de 700 K, un solide dont la fraction pondérale en Mg est égale 0,68 puis on chauffe le mélange jusqu'à la température de 950 K. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique. Préciser les températures des accidents thermiques.

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) Représenter le contenu de la maille ci-dessous. 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 $\begin{bmatrix} \bar{1} \bar{1} 1 \end{bmatrix}$ et $\begin{bmatrix} \bar{1} 1 1 \end{bmatrix}$. Justifier la réponse.

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

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 (3 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 Technologique

(DOCUMENT RÉPONSES)

Session Juin 2022

Page 1 sur 8

Problème : étude des propriétés physiques des éléments chimiques

Dans le tableau périodique des éléments chimiques, les propriétés de ces éléments varient selon des tendances périodiques.

1) Compléter le tableau ci-dessous en indiquant si la propriété (augmente ou diminue) lorsque le numéro atomique augmente dans une période.

Propriété	Variation
Électronégativité	Augmente
Énergie d'ionisation	Augmente
Rayon atomique	Diminue

2) Chacune des lettres suivantes correspondent à un élément du tableau périodique.

1																		18
	2												13	14	15	16	17	
A														L		Q	T	
	D	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12							Z
				G										J			R	
B																		
	E																	

2-a) Identifier la famille qui regroupe les éléments suivants :

A et B : famille des métaux alcalins
D et E : famille des métaux alcalino-terreux
T et R : famille des halogènes

2-b) Identifier le(s) élément(s) qui sont de bons conducteurs, malléables, ductiles et ont un point de fusion élevé (variables). Justifier la réponse.

A, B, D, E, G (cristaux métalliques)

2-c) Identifier le(s) élément(s) qui sont cassants, non malléables et ont des points de fusion et d'ébullition très élevés. Justifier la réponse.

L et J : (cristaux covalents)

2-d) Identifier le(s) élément(s) qui ne conduisent pas l'électricité à l'état solide ou liquide et ont une faible dureté mécanique et un faible point de fusion. Justifier la réponse.

Q, T, R et Z (cristaux moléculaire)

2-e) Classer les éléments (cristaux) A, L et Z par point de fusion croissante.

$Z < A < L$

2-f) Quels sont parmi A, D, Q, T et R, les paires d'éléments susceptibles de donner des cristaux ioniques de formule **MX** ?

A et T
A et R
D et Q

2-g) Quels sont parmi les éléments suivants A, B, D, E ceux qui sont plus susceptibles de donner des oxydes ioniques de formule chimique **M₂O** ?

A₂O
B₂O

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 ou enthalpie molaire de changement d'état d'un corps pur.

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 ?

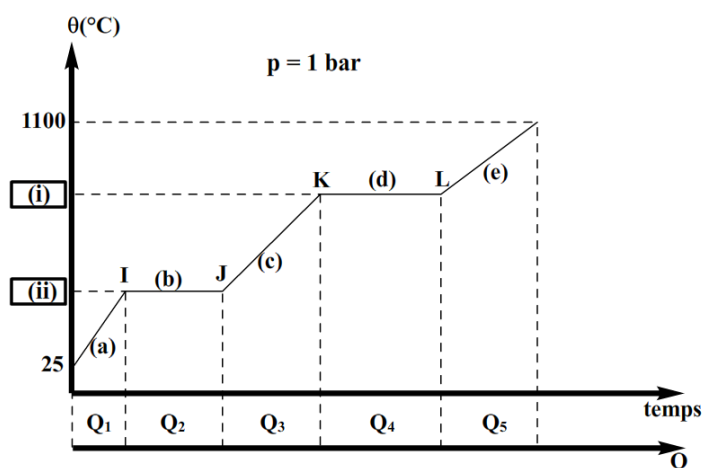
(i) 1090 °C

(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'affaiblit.

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 $\mu_{(T)}^{\ominus}(Mg, sd)$

(e) : 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] °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	°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 $p = 1$ 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 : $\int_{p^\ominus}^{p^\sigma} \frac{dp}{p} = \int_{T_{vap,i}^\ominus}^T \frac{\Delta_{vap} H_m^\ominus}{R \times T^2} \times dT \quad \Rightarrow$ $Ln\left(\frac{p_i^\sigma}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{vap} H_m^\ominus}{R} \times \left(\frac{1}{T_{vap,i}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)$ $p_i^\sigma = p^\ominus \times \exp\left[\frac{\Delta_{vap} H_m^\ominus}{R} \times \left(\frac{1}{T_{vap,i}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)\right]$
---	---

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 1 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 1.

(I) liquide

(II) solide α : solution solide de Mg dans Cu + 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

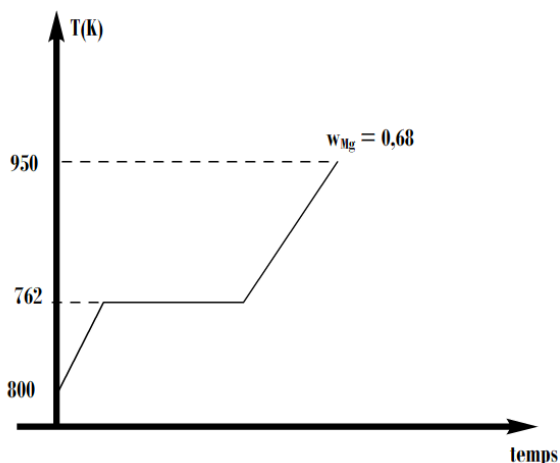
8-b) Déterminer la nature et les masses des phases présentes à 800 K.

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

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

$$\begin{cases} m^{liq} = 1,5 \times m^{sd} \\ m^{liq} + m^{sd} = 60 \text{ g} \end{cases} \rightarrow \begin{aligned} m^{sd} &= \frac{60}{2,5} = 24 \text{ g} \\ m^{liq} &= 60 - 24 = 36 \text{ g} \end{aligned}$$

9) On introduit dans une enceinte maintenue à une température de 700 K, un solide dont la fraction pondérale en Mg est égale 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).

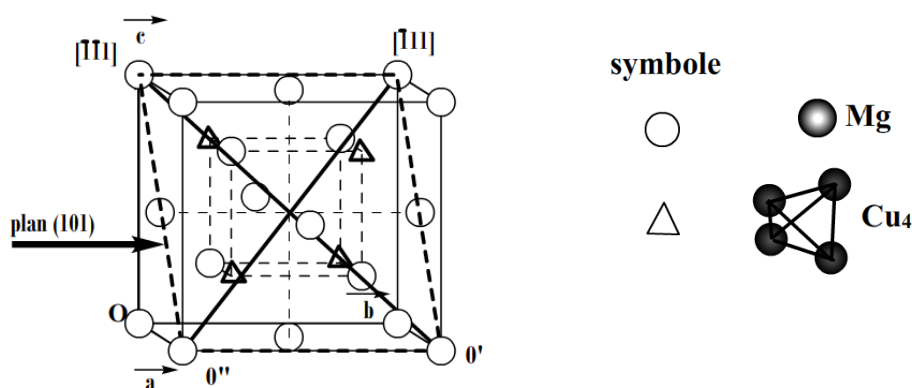


Problème : cristallographie

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) Représenter le contenu de la maille ci-dessous. 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 $[\bar{1}\bar{1}1]$ et $[\bar{1}1\bar{1}]$. Justifier la réponse.

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

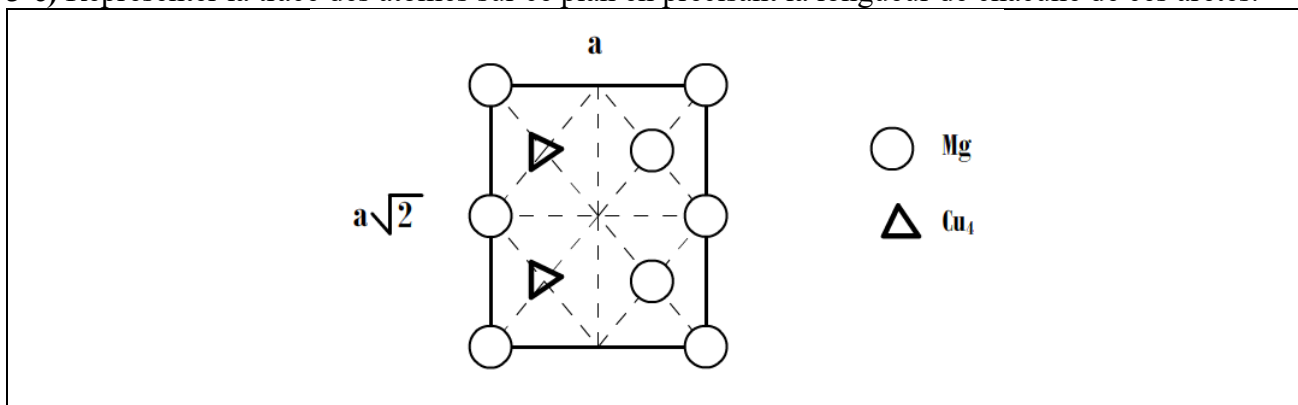
La rangée $[\bar{1}1\bar{1}]$: $\vec{r}_2 = -\vec{a} + \vec{b} - \vec{c}$

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

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'unité formulaire C_1 par maille.

Le nombre d'unités formulaires : $8 \times (MgCu_2)$

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 Braag : $2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$ (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.

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