

## Concours Technologie



Session Juin 2011

## Barème

Problème I	2,50 pts
Problème II	4,75 pts
Problème III	5,00 pts
Problème IV	7,75 pts

## Instructions

- Cette épreuve comporte 9 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 parfait  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

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

Numéros atomiques du molybdène Mo = 42 et de l'oxygène O = 8.

Masses molaires atomiques en  $(\text{g.mol}^{-1})$  : du molybdène Mo = 95,94 et du phosphore P = 30,97.

Température de fusion standard de Mo :  $\theta_{\text{fus}}^0 = 2623^\circ\text{C}$ .

Température de vaporisation standard de Mo :  $\theta_{\text{eb}}^0 = 4639^\circ\text{C}$ .

**Grandeurs thermodynamiques standard supposées indépendantes de la température :**

Enthalpie de fusion standard de Mo :  $\Delta_{\text{fus}}H^0 = 37,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Enthalpie de vaporisation standard de Mo :  $\Delta_{\text{vap}}H^0 = 590,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Potentiel chimique standard du molybdène solide :  $\mu_{\text{Mo}}^{0,\text{sd}} = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

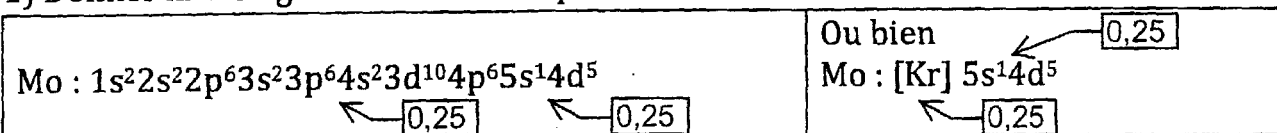
### Conversions :

Pression de référence :  $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

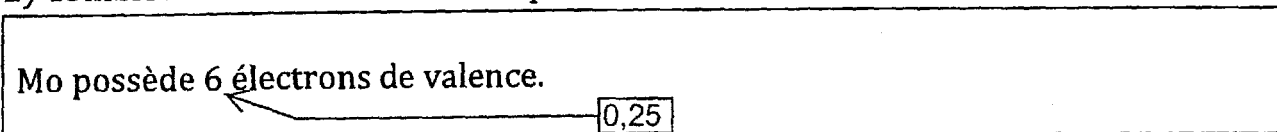
$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$ .

## Problème I : atomistique (2,5 pts)

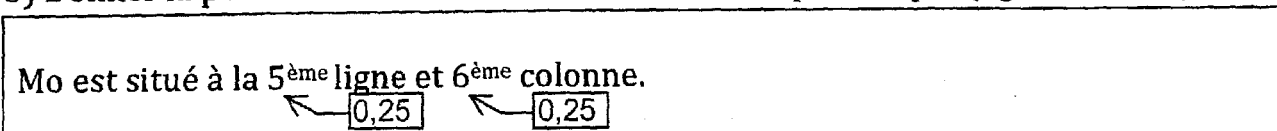
1) Donner la configuration électronique de l'atome Mo dans son état fondamental.



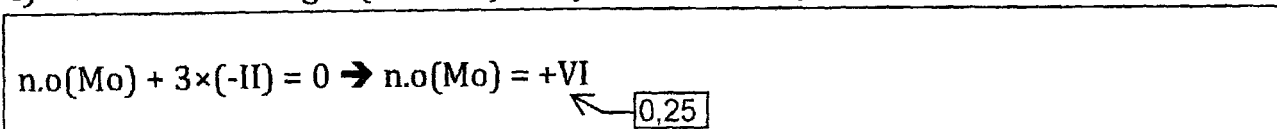
2) Combien d'électrons de valence possède-t-il ?



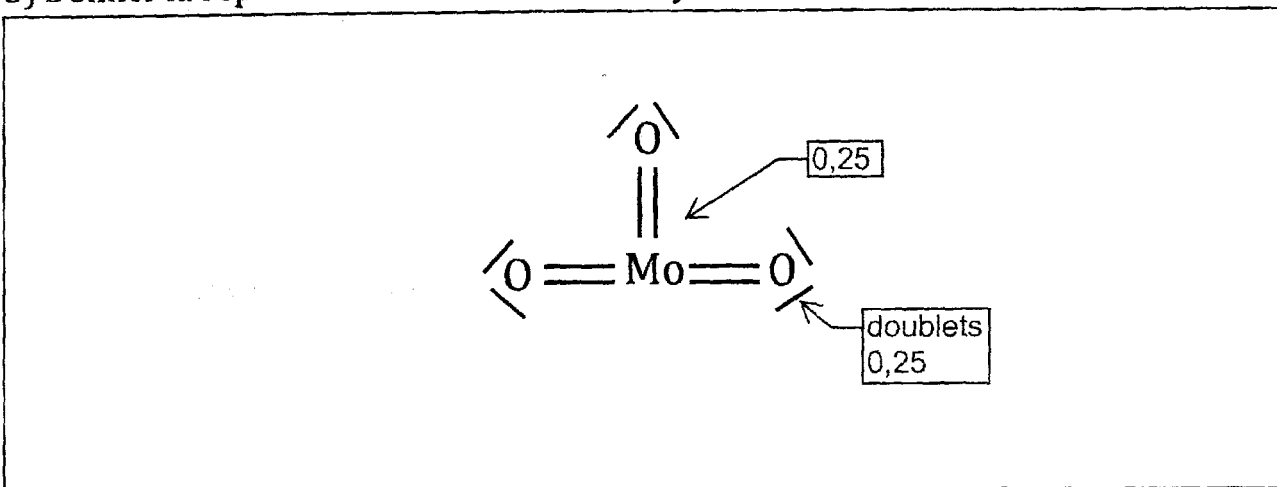
3) Donner la position de cet élément dans le tableau périodique (ligne, colonne).



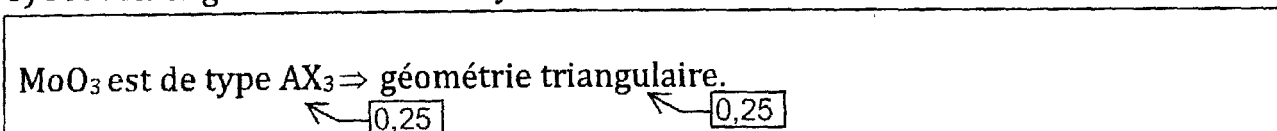
4) Déterminer le degré (nombre) d'oxydation du molybdène dans l'oxyde  $\text{MoO}_3$ .



5) Donner la représentation de Lewis de l'oxyde  $\text{MoO}_3$ .



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

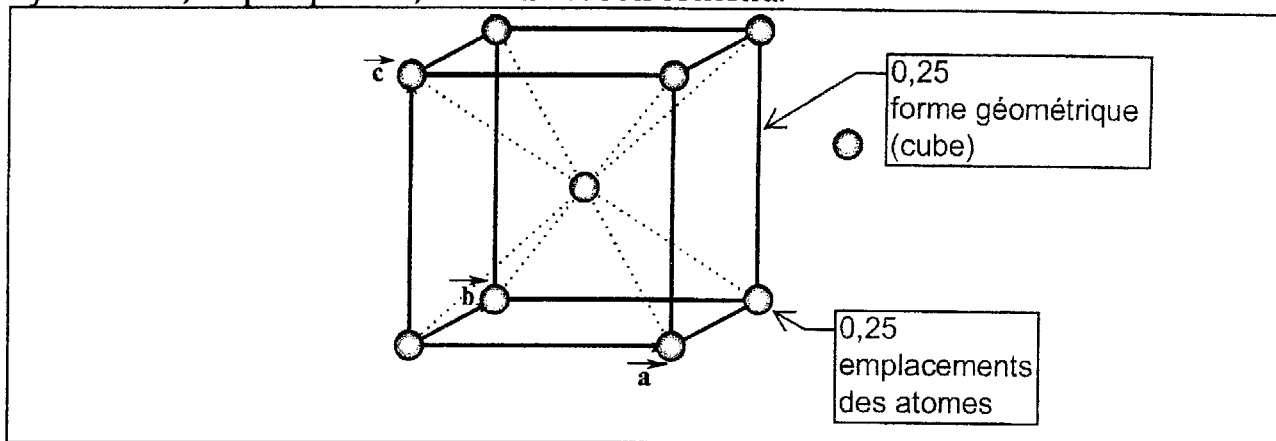


## Problème II : cristallographie (5,0 pts)

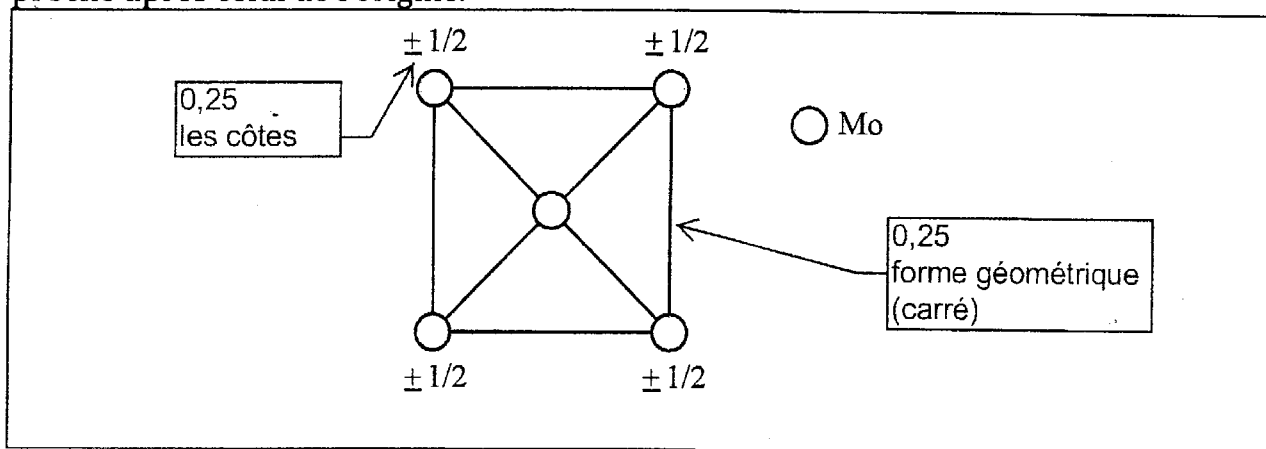
Le molybdène cristallise dans le système cubique de paramètre de maille  $a = 315,0 \text{ pm}$ .

Les coordonnées réduites des atomes dans la maille sont :  $(0,0,0)$  et  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ .

1) Dessiner, en perspective, la maille et son contenu.



2) Dessiner la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan (002) le plus proche après celui de l'origine.



3) Donner l'expression puis calculer :

3-a) la masse volumique du molybdène dans le système international ;

$\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Mo}) \times M_{\text{Mo}}}{N_A \times a^3}$	0,25
$\rho = \frac{2 \times 95,94 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times (315 \times 10^{-12})^3} = 10197,7 \text{ kg.m}^{-3}$	0,5 Si résultat juste dans le S. I.
<p>Ou bien</p> $\rho = 10,2 \text{ g.cm}^{-3}$	0,25 Si résultat juste dans le C.G.S.

3-b) le volume molaire du molybdène dans le système international ;

$$\rho = \frac{m_{\text{Mo}}}{V} = \frac{n_{\text{Mo}} \times M_{\text{Mo}}}{V} = \frac{M_{\text{Mo}}}{V_m}$$

$$V_m = \frac{M_{\text{Mo}}}{\rho} = \frac{95,94 \times 10^{-3}}{10197,7} = 9,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

0,25 0,25 0,25 unité

3-c) le rayon du molybdène ;

$$4 \times R_{\text{Mo}} = a \times \sqrt{3}$$

$$R_{\text{Mo}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} = \frac{315,0 \times \sqrt{3}}{4} = 136,4 \text{ pm}$$

0,25 0,25

3-d) la compacité du réseau.

$$\zeta = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \times R_{\text{Mo}}^3}{a^3}$$

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

0,25 0,25

4) Calculer l'angle de diffraction du premier ordre des rayons X correspondant aux plans réticulaires (002) sachant que la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X utilisés est égale à 1,54 Å.

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

Ou bien

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$d_{002} = \frac{315}{2} = 157,5 \text{ pm} = 1,58 \text{ Å}$$

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

**Application numérique :**

$$\theta_{002} = \text{Arcsin} \left( \frac{1,54 \times 2}{2 \times 3,15} \right)$$

$$\theta_{002} = \text{Arcsin} \left( \frac{1,54}{3,15} \right) = 29^\circ$$

0,25 0,25 unité

**Application numérique :**

$$\theta_{hkl} = \text{Arcsin} \left( \frac{1,54}{2 \times 1,58} \right) = 29^\circ$$

0,25 0,25 unité

### Problème III : corps pur (5,0 pts)

On supposera que :

- Les enthalpies et les entropies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.
- Les gaz sont parfaits et les liquides et les solides sont purs.

#### 1) Généralités

1-a) Rappeler l'expression reliant l'enthalpie libre  $G$  à l'enthalpie  $H$  et l'entropie  $S$ .

$$G = H - T \times S$$

0,25

1-b) En déduire l'expression de l'enthalpie libre molaire standard de fusion  $\Delta_{\text{fus}} G^0$  d'un corps pur en fonction de la température  $T$ .

$$\Delta_{\text{fus}} G^0 = \Delta_{\text{fus}} H^0 - T \times \Delta_{\text{fus}} S^0$$

0,5

1-c) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un corps pur, noté  $\mu^{\text{pur}}$  à partir de l'enthalpie libre  $G$  d'un système constitué de  $n$  moles de ce corps.

$$\mu^{\text{pur}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \frac{G}{n} = G_m$$

0,5

1-d) En déduire l'expression de l'enthalpie libre molaire standard de fusion  $\Delta_{\text{fus}} G^0$  d'un corps pur, en fonction des potentiels chimiques standard.

$$\Delta_{\text{fus}} G^0 = \mu^{0,\text{liq}}(T) - \mu^{0,\text{sd}}(T)$$

0,5

1-e) Donner l'expression reliant l'entropie molaire standard de fusion d'un corps pur  $\Delta_{\text{fus}} S^0$  à sa température standard de fusion.

À la température standard de fusion :

$$\Delta_{\text{fus}} S^0 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{T_{\text{fus}}^0}$$

0,5

## 2) Applications au cas du molybdène :

2-a) Donner l'expression du potentiel chimique standard du molybdène liquide  $\mu_{\text{Mo}}^{0,\text{liq}}$  en fonction de la température et de son enthalpie standard de fusion  $\Delta_{\text{fus}}H^0$ .

$$\Delta_{\text{fus}}G^0 = \mu_{\text{Mo}}^{0,\text{liq}} - \mu_{\text{Mo}}^{0,\text{sd}} = \Delta_{\text{fus}}H^0 - T \times \Delta_{\text{fus}}S^0$$

$$\mu_{\text{Mo}}^{0,\text{sd}}(T) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \leftarrow 0,5$$

$$\mu_{\text{Mo}}^{0,\text{liq}} = \Delta_{\text{fus}}H^0 \times \left(1 - \frac{T}{T_{\text{fus}}^0}\right) \quad \leftarrow 0,25$$

2-b) Calculer sa valeur à 4800°C.

$$\mu_{\text{Mo}}^{0,\text{liq}} = 37,48 \times \left(1 - \frac{(4800 + 273)}{(2623 + 273)}\right) = -28,17 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \leftarrow 0,25$$

2-c) Établir la relation donnant la pression  $p^*$  de vapeur de l'équilibre liquide-vapeur du molybdène en fonction de la température  $T$  et les potentiels chimiques standard.

A l'équilibre  $\mu_{\text{Mo}}^{\text{vap}} = \mu_{\text{Mo}}^{\text{liq}} \quad \leftarrow 0,25$

$$\mu_{\text{Mo}}^{\text{vap}} = \mu_{\text{Mo}}^{0,\text{vap}}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad \leftarrow 0,25$$

$$\mu_{\text{Mo}}^{\text{liq}} \approx \mu_{\text{Mo}}^{0,\text{liq}}(T) \quad \leftarrow 0,25$$

$$\mu_{\text{Mo}}^{0,\text{vap}}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p^*}{p^0}\right) = \mu_{\text{Mo}}^{0,\text{liq}}(T)$$

$$\ln\left(\frac{p^*}{p^0}\right) = \left(\frac{\mu_{\text{Mo}}^{0,\text{liq}}(T) - \mu_{\text{Mo}}^{0,\text{vap}}(T)}{R \times T}\right)$$

$$p^*(T) = p^0 \times \exp\left(\frac{\mu_{\text{Mo}}^{0,\text{liq}}(T) - \mu_{\text{Mo}}^{0,\text{vap}}(T)}{R \times T}\right) \quad \leftarrow 0,25$$

2-d) Calculer la valeur de  $p^*$  à 4800°C, sachant que  $\mu_{\text{Mo}}^{0,\text{vap}} = -47,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à cette température.

$$p^*(T) = 1 \times \exp\left(\frac{(-28,17 + 47,54) \times 10^3}{8,314 \times (4800 + 273)}\right) = 1,58 \text{ bar}$$

0,25 unité J.mol<sup>-1</sup>

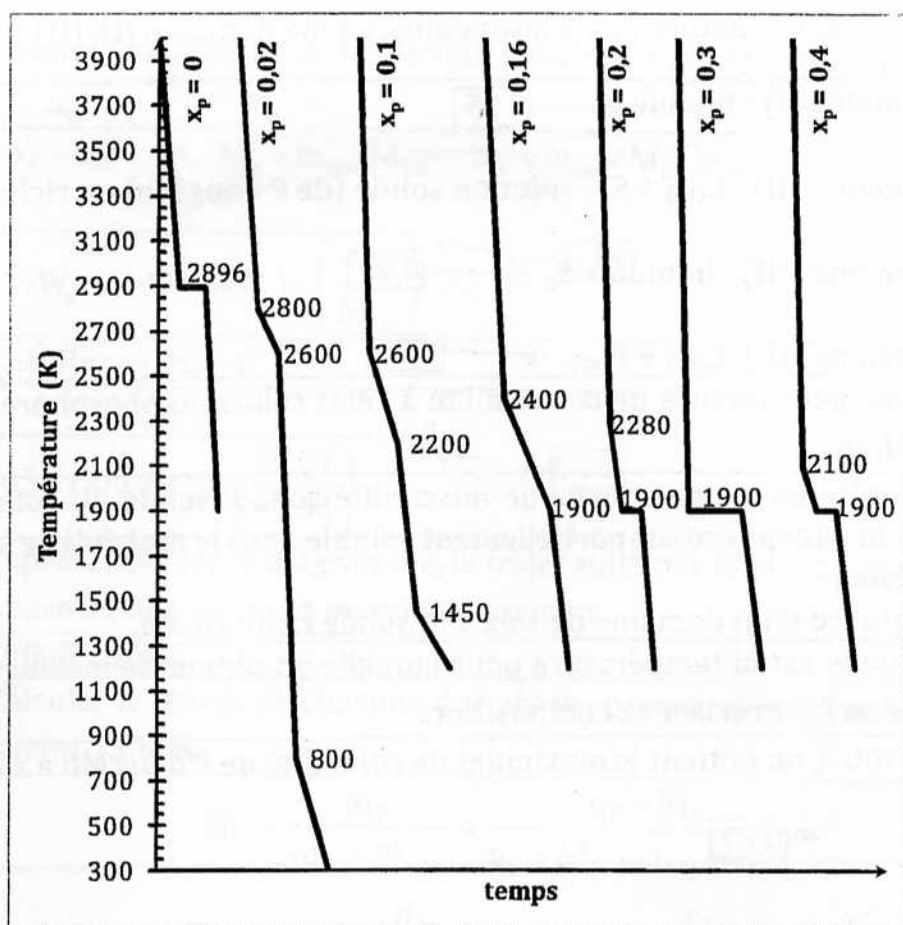
0,25

0,25 unité Kelvin

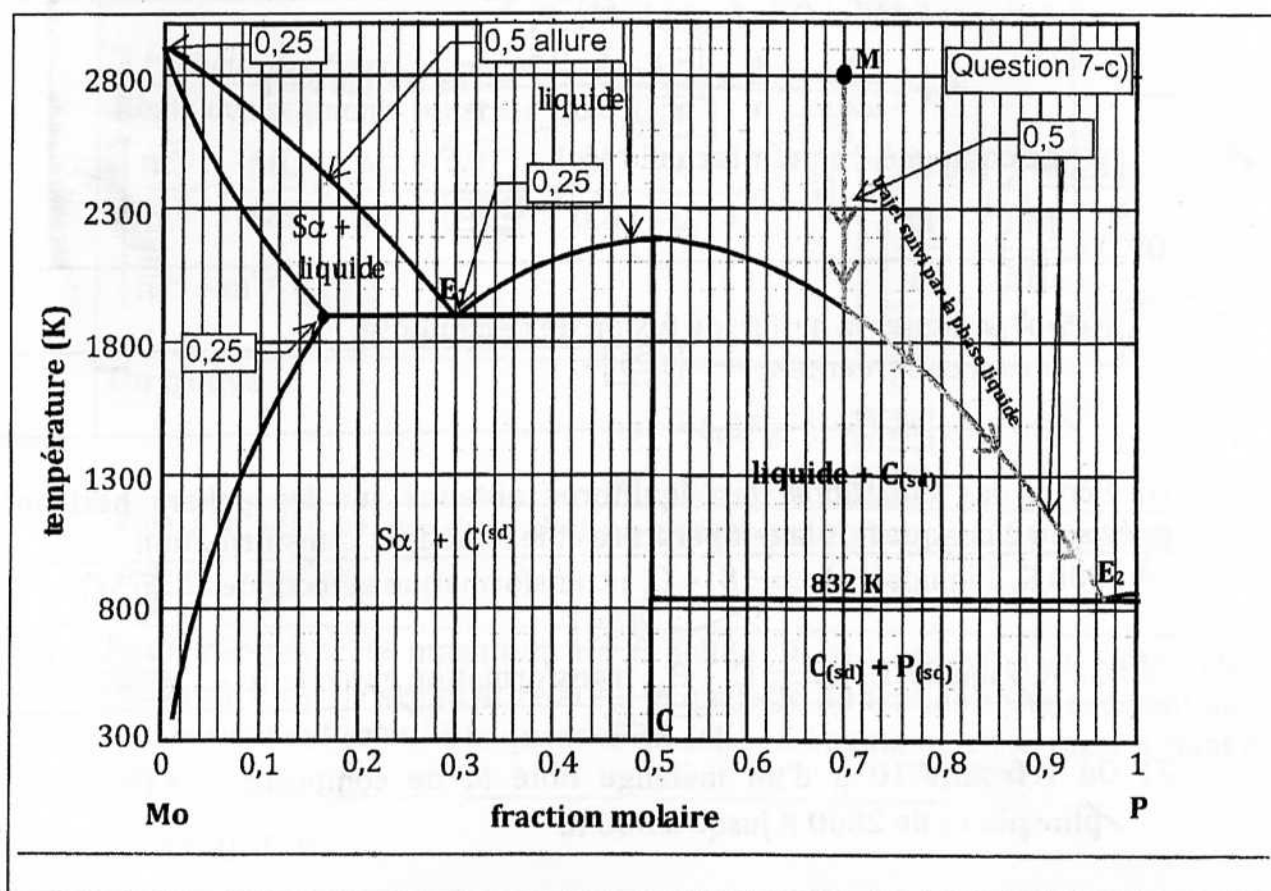
## Problème IV : diagramme binaire (7,5 pts)

On se propose de compléter le diagramme solide-liquide du système molybdène (Mo) – phosphore (P), sous une pression constante ( $p = 1 \text{ bar}$ ).

On donne ci-dessous les courbes d'analyse thermique de refroidissement de sept mélanges, initialement liquides pour des fractions molaires en phosphore comprises entre 0 et 0,4.



1) Compléter le diagramme ci-dessous.





2) Préciser la nature des phases dans chaque domaine (I), (II), (III) et (IV).

Domaine (I) : liquide  $\leftarrow$  0,25

Domaine (II) :  $C_{(sd)} + S_\alpha$  : solution solide (de P dans Mo) ou riche en Mo.  $\leftarrow$  0,25

Domaine (III) : liquide +  $S_\alpha$   $\leftarrow$  0,25

Domaine (IV) :  $C_{(sd)} + P_{(sd)}$   $\leftarrow$  0,25

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

La présence d'une courbe de miscibilité solide -solide du côté molybdène montre que le phosphore est partiellement soluble dans le molybdène solide.  $\leftarrow$  0,25

Ou bien  
existence d'un domaine de solution solide riche en Mo.

4) Quelle est la température pour laquelle on obtient le mélange solide Mo-P le plus riche en P ? Préciser sa composition.

À 1900 K on obtient le maximum de solubilité de P dans Mo à  $x_P = 0,16$ .

0,25

0,25

5)

5-a) Préciser la formule chimique du composé défini C.

Composé défini C de formule  $Mo_uP_v$

$$x_{C2} = \frac{v}{u+v} \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-x_{C2}}{x_{C2}} = \frac{1-0,5}{0,5} = 1 \Rightarrow u=1 \text{ et } v=1$$

Le composé C a pour formule MoP.

0,25

5-b) Indiquer la nature de fusion de ce composé.

fusion congruente.  $\leftarrow$  0,25

6) Écrire les équations des équilibres obtenus sur les paliers horizontaux en précisant à chaque fois la température et le nom de la transformation.

À 1900 K, Liquide( $E_1$ )  $\rightleftharpoons$   $S_\alpha + C_1$  : transformation eutectique  $\leftarrow$  0,25

0,25

À 832 K, Liquide( $E_2$ )  $\rightleftharpoons$   $C_1 + P_s$  : transformation eutectique  $\leftarrow$  0,25

0,25

7) On refroidit 10 g d'un mélange noté M de composition 43% massique en phosphore de 2800 K jusqu'à 500 K.

7-a) Donner l'expression de la fraction molaire du phosphore au point M.

$$x_p = \frac{n_p}{n_p + n_{Mo}} = \frac{m_p/M_p}{m_p/M_p + m_{Mo}/M_{Mo}} = \frac{m_p}{m_p + m_{Mo} \times M_p/M_{Mo}}$$

$$x_p = \frac{\%W_p}{\%W_p + (100 - \%W_p) \times \left(\frac{M_p}{M_{Mo}}\right)}$$

7-b) Calculer sa valeur.

$$x_p = \frac{43}{43 + (100 - 43) \times \left(\frac{30,97}{95,94}\right)} = 0,7$$

7-c) Représenter sur le diagramme, le trajet suivi par le point représentatif de la phase liquide au cours du refroidissement.

**voir diagramme**

7-d) Calculer la masse de chacune des phases présentes lorsque la température atteint 1300 K.

$$W_p = \frac{m_p}{m_p + m_{Mo}} = \frac{n_p \times M_p}{n_p \times M_p + n_{Mo} \times M_{Mo}}$$

$$W_p = \frac{n_p}{n_p + n_{Mo} \times \frac{M_{Mo}}{M_p}} = \frac{x_p}{x_p + x_{Mo} \times \frac{M_{Mo}}{M_p}}$$

À l'échelle des fractions massiques :

Règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m^{C_1}}{m^L} = \frac{ML}{SM} = \frac{W_p^L - W_p^{glob}}{W_p^{glob} - W_p^{sd}} = \frac{0,7 - 0,43}{0,43 - 0,24} = 1,42 \\ m^L + m^{C_1} = 10 \text{ g} \end{array} \right.$$

Ou bien

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m^L}{m^{C_1}} = \frac{SM}{ML} = 0,70 \\ m^L + m^{C_1} = 10 \text{ g} \end{array} \right.$$

On trouve

$$m^{C_1} = 5,87 \text{ g}$$

$$m^L = 4,13 \text{ g}$$

7-e) À quelle température doit-on opérer pour récupérer le maximum de C solide ? Justifier.

Pour récupérer le maximum de C solide, il faut opérer à la température (832 + ε) K car le segment relatif à la quantité du liquide reste constant alors que le segment relatif à la quantité du solide C augmente en se rapprochant de 832 K.

**FIN DE L'ÉPREUVE**