



Concours Mathématiques et Physique

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 6 juin 2006	Heure : 8 ^h	Durée : 2h	Nbre de pages : 6
	Problème I		Problème II
Barème/20	Partie A : 1,75	Partie B : 5,00	Partie C : 3,50
			Partie A : 4,75
			Partie B : 5,00

Cet énoncé comporte 4 pages de texte et deux 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 :

Numéro atomique du chrome (Cr) : $Z = 24$
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masses molaires atomiques en ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : W : 183,8 ; O : 16,0 ; Si : 28,1
Rayons ioniques en (Å) : $r_{\text{O}^{2-}} = 1,40$; $r_{\text{W}^{6+}} = 0,62$

Thermochimie:

A T=298 K

Composés	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{WO}_{3(\text{sd})}$	$\text{W}_{(\text{sd})}$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-842,7	0
$S^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	205,0	75,9	32,6

Problème I : (10,25 pts)

Partie A : (1,75 pts)

On considère les éléments chimiques : chrome « Cr », molybdène « Mo » et tungstène « W » appartenant respectivement au **même groupe** et à des périodes **successives et croissantes**.

A-1) Ecrire la configuration électronique du chrome.

A-1a) Encadrer les sous-couches de valence.

A-1b) Donner le nombre d'électrons de valence.

A-1c) A quelle période (ligne) appartient le chrome ?

A-2) Déduire le numéro atomique de chacun des éléments « Mo » et « W ».

Tournez la page S.V.P

A-3) Dans certains de ses composés, le tungstène présente les états d'oxydation (+IV) et (+VI), quelle est la formule de l'oxyde de tungstène correspondant à chaque état d'oxydation ?

Partie B : (5,00 pts)

Le tungstène cristallise dans le réseau cubique centré avec un paramètre de maille $a = 3,17 \text{ \AA}$.

B-1) Faire un schéma en perspective de la maille élémentaire et de son contenu.

B-2) Dessiner dans cette maille le plan réticulaire de la famille (110) le plus proche de l'origine.

B-3) Etablir l'expression puis calculer, la plus courte distance d_{w-w} entre deux atomes de tungstène.

B-4)

B-4a) Donner la définition de la coordinence (ou indice de coordination) d'un atome.

B-4b) Quelle est la coordinence de tungstène ?

B-5) Etablir l'expression puis calculer :

B-5a) la compacité du réseau du tungstène.

B-5b) la masse volumique du tungstène.

B-6)

B-6a) Préciser la position des sites octaédriques.

B-6b) Quel est le nombre de ces sites par maille élémentaire ?

B-6c) Représenter sur un autre schéma de la maille élémentaire le centre d'un seul site octaédrique et montrer par le calcul qu'il s'agit d'un site déformé.

B-7) Etablir l'expression puis calculer la valeur de l'angle de diffraction du premier ordre par la famille de plans (110), sachant que la longueur d'onde des rayons X utilisée est égale à $1,54 \text{ \AA}$.

Partie C : (3,50 pts)

L'oxyde de tungstène WO_3 cristallise dans le système cubique de paramètre « a_1 ». Les ions tungstène occupent les sommets du cube et les ions oxygène le milieu de chaque arête.

C-1)

C-1a) Faire un schéma en perspective de la maille élémentaire et de son contenu.

C-1b) Vérifier la formule chimique de l'oxyde de tungstène en déterminant le contenu de la maille.

C-2) Déterminer la coordinence de chaque ion en précisant la forme de son polyèdre de coordination.

C-3) En supposant qu'il y a contact anion-cation, établir l'expression puis calculer :

C-3a) Le paramètre « a_1 » de la maille.

C-3b) La compacité de l'oxyde de tungstène.

C-3c) La masse volumique de cet oxyde.

Problème II : (9,75pts)

Partie A : Diagramme d'Ellingham: (4,75 pts)

On se propose de construire le diagramme d'Ellingham du tungstène et d'étudier la réduction de son oxyde $WO_{3(sd)}$ par le dihydrogène dans l'intervalle de température allant de 500 à 1500 K.

A-1) Rappeler les approximations d'Ellingham.

A-2)

A-2a) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation du tungstène $W_{(sd)}$ en oxyde de tungstène (+VI) $WO_{3(sd)}$ pour une mole de dioxygène, équation notée (1).

A-2b) Exprimer la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_1$ de cette réaction en fonction de la température.

A-3)

A-3a) Représenter le diagramme d'Ellingham indexé du couple $WO_{3(sd)}/W_{(sd)}$ dans l'intervalle d'étude (*document annexe 1 à rendre avec la copie*).

A-3b) Tracer, sur le même graphe le diagramme d'Ellingham indexé correspondant à la réaction :



$$\Delta_r G_2^\circ = -483,6 + 0,0889 \times T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

Où T désigne la température en kelvin.

A-4) On envisage la réduction de $WO_{3(sd)}$ en $W_{(sd)}$ par le dihydrogène $H_{2(g)}$ avec la formation de $H_2O_{(g)}$.

A-4a) Ecrire l'équation bilan de la réaction de réduction envisagée relative à une mole de $WO_{3(sd)}$, équation notée (3).

A-4b) Calculer la température d'inversion de l'équilibre (3) puis comparer la valeur trouvée à celle déduite graphiquement.

A-4c) Donner le domaine de température pour lequel l'oxyde de tungstène $WO_{3(sd)}$ est réductible par le dihydrogène.

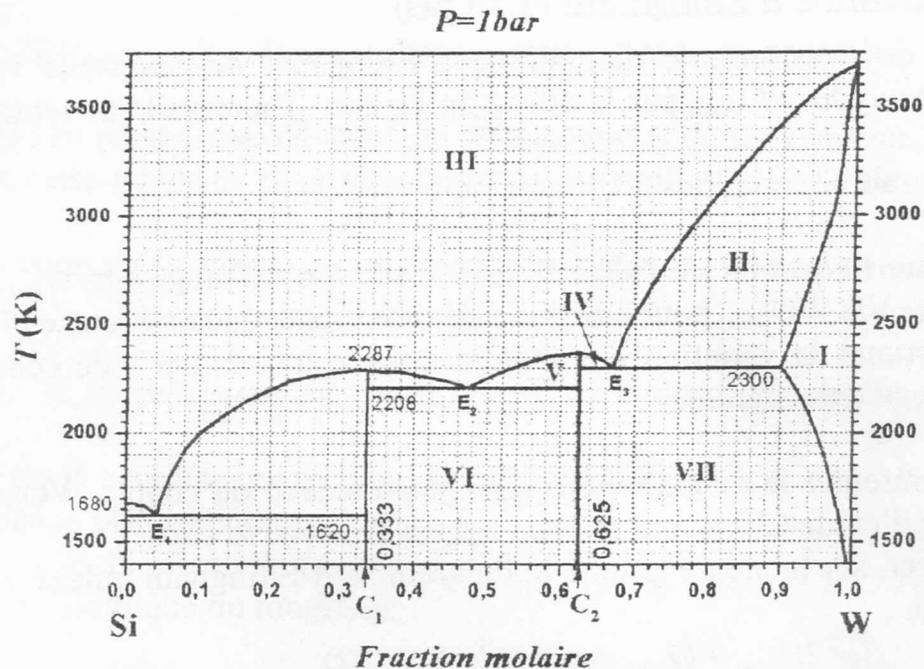
A-4d) On opère à la température de 1500 K, établir l'expression puis calculer la constante d'équilibre relative à la réaction (3).

A-4e) Dans un four maintenu à 1500 K, on introduit du dihydrogène sur l'oxyde de tungstène $WO_{3(sd)}$. La pression totale est de 1 bar, déterminer la pression partielle des différentes espèces gazeuses présentes à l'équilibre.

Tournez la page S.V.P

Partie B : Diagramme binaire : (5,00 pts)

Soit le diagramme d'équilibre liquide-solide du système silicium (Si)-tungstène (W) à pression constante ($P = 1 \text{ bar}$).



B-1) Déterminer la formule chimique de chacun des composés intermédiaires C_1 et C_2 et définir la (les) solution(s) solide(s) éventuelle(s).

B-2) Indiquer sur le diagramme (*annexe 2 à rendre avec la copie*) les phases en équilibre en présence dans chacun des sept domaines (notés I à VII).

B-3) On refroidit un mélange liquide de 2,80 g de silicium et 4,59 g de tungstène préalablement porté à 2400K, jusqu'à 2000K. Après filtration, on obtient un liquide L et un solide S.

B-3a) Le point M représente ce mélange à $T = 2000\text{K}$:

- i) Représenter sa position sur le diagramme (*annexe 2 à rendre avec la copie*).
- ii) Quelle est la nature du solide S ?
- iii) Déterminer la fraction molaire du silicium dans le liquide L notée x_{Si}^{L} .
- iv) Calculer à cette température, la quantité de matière du liquide L.
- v) Déduire à cette température, la quantité de matière du solide S.

B-3b) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement relative à la température en fonction du temps pour ce mélange de 2400K à 1500K.

Donner pour chaque tronçon de la courbe et pour chaque rupture (ou changement) de pente :

- Les phases en présence.
- La transformation correspondante.

FIN DE L'ENONCE

FIN DE L'EPREUVE

NE RIEN ECRIRE ICI

DOCUMENT ANNEXE 2

Ne rien écrire ici

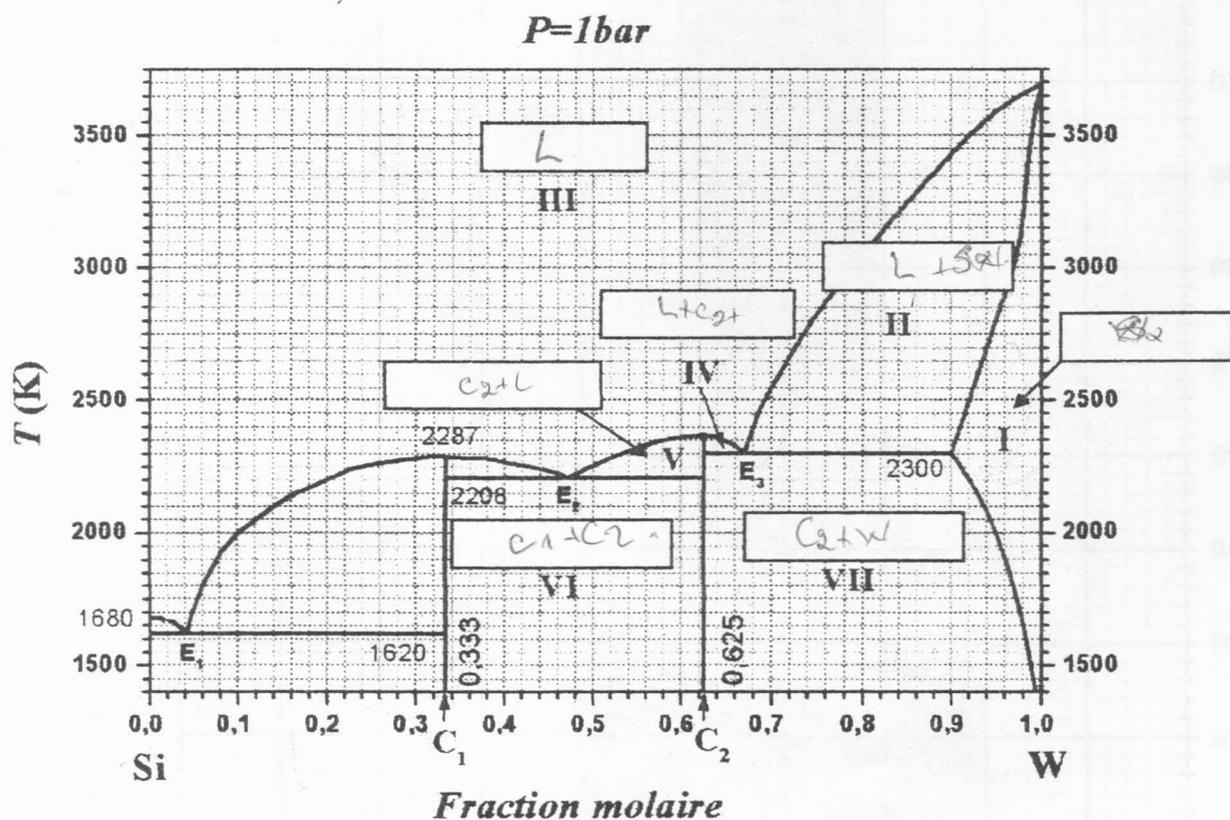


Diagramme d'équilibre liquide solide du système silicium - tungstène