

**Concours Nationaux d'Entrée aux
Cycles de Formation d'Ingénieurs**

Session : **2011**

Concours : **Mathématiques & Physique**

Epreuve de : **Chimie**

Durée : **2 Heures**

Date : **Mardi 14 Juin 2011**

**Concours Nationaux d'Entrée aux
Cycles de Formation d'Ingénieurs**

Session : **2011**

Concours : **Mathématiques & Physique**

Epreuve de : **Chimie** Durée : **2 Heures**

Nom :

Prénom :

Date & lieu de naissance :

Établissement d'origine :

.....

N° C.I.N ou N° du passeport pour les étrangers :

| | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

Série :

| | | |
|--|--|--|
| | | |
|--|--|--|

Identifiant :

| | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|

Nombre de
cahiers remis

| |
|--|
| |
|--|

Ne rien écrire ici

Ne rien écrire ici

Nombre de
cahiers remis

| |
|--|
| |
|--|

Barème

| | |
|---------------------|----------|
| Problème I | 2,25 pts |
| Problème II | 5,00 pts |
| Problème III | 6,25 pts |
| Problème IV | 6,50 pts |

Instructions

- Cette épreuve comporte 11 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 parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

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

Numéro atomique de l'oxygène $Z = 8$.

Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}): du molybdène $\text{Mo} = 95,94$ et du bore $\text{B} = 10,81$.

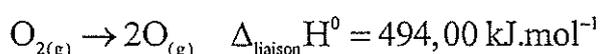
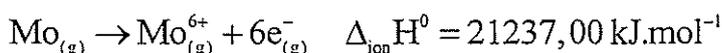
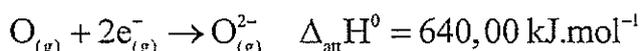
Propriétés physiques de quelques corps purs

| formule | température standard de fusion (K) |
|------------------|------------------------------------|
| Mo | 2896 |
| MoO ₃ | 1075 |

Grandeurs thermodynamiques standard supposées indépendantes de la température :

| formule | enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$ | enthalpie standard de fusion $\Delta_{\text{fus}} H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$ | entropie molaire standard $S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ |
|----------------------|--|--|--|
| Mo _(sd) | 0 | 37,48 | 28,70 |
| MoO _{3(sd)} | -745,10 | 48,70 | 77,70 |
| O _{2(g)} | 0 | - | 205,20 |

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



Problème I : atomistique (2,50 pts)

1) Le molybdène Mo fait partie de la famille du chrome ($Z = 24$) et il appartient à la même période que le Xénon ($Z = 54$).

1-a) Donner sa configuration électronique dans son état fondamental. Justifier.

1-b) En déduire son numéro atomique.

2) Déterminer le degré (nombre) d'oxydation du molybdène dans l'oxyde MoO_3 .

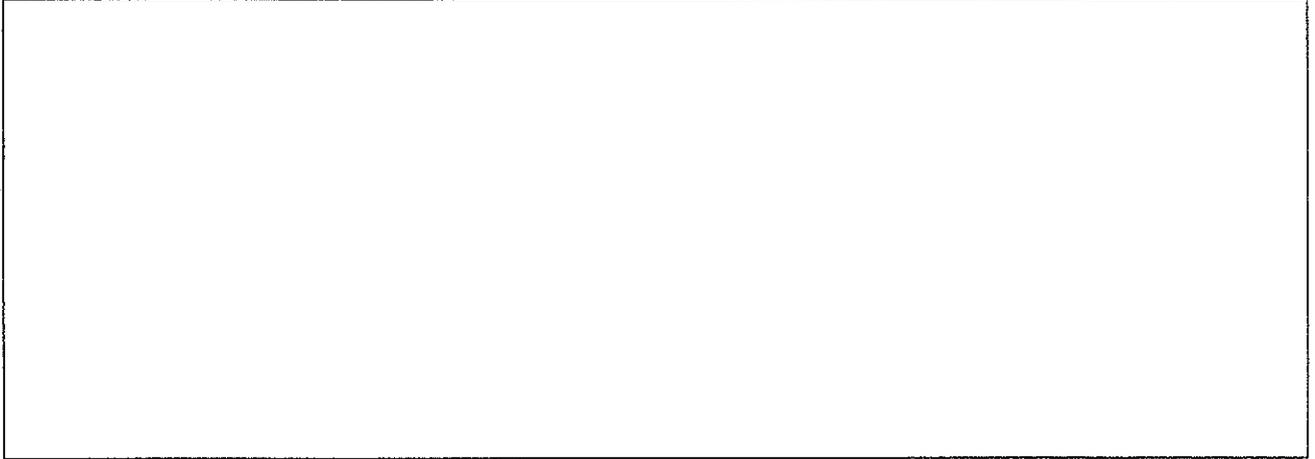
3) Donner la représentation de Lewis de l'oxyde MoO_3 .

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

Problème II : cristallographie (5,00 pts)

Le molybdène cristallise dans une structure cubique de masse volumique $10,20 \text{ g.cm}^{-3}$. Le paramètre de la maille est $a = 315,0 \text{ pm}$.

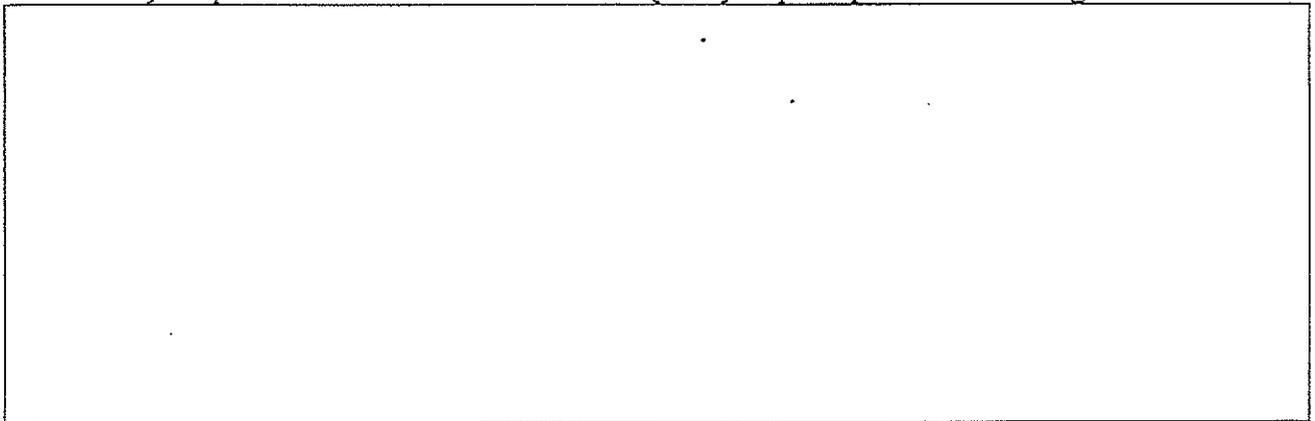
1) Déterminer le mode de réseau du molybdène.



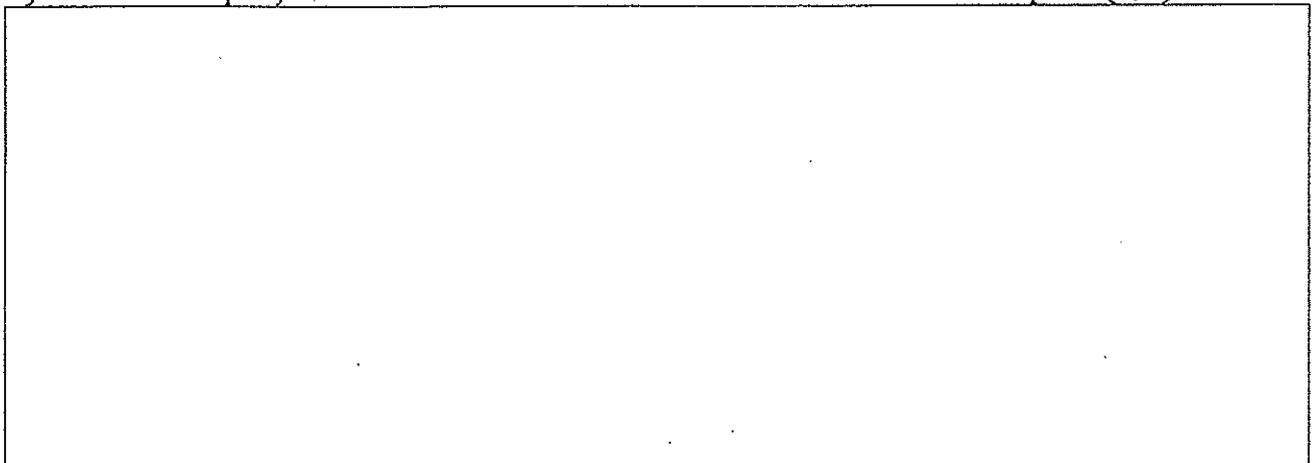
2) Représenter sur la même figure :

2-a) La maille, en perspective, et son contenu.

2-b) Le plan réticulaire de la famille (011) le plus proche de l'origine.



3) Dessiner la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan (a,b).



4) Donner l'expression puis calculer :

4-a) la distance minimale entre deux atomes de molybdène ;

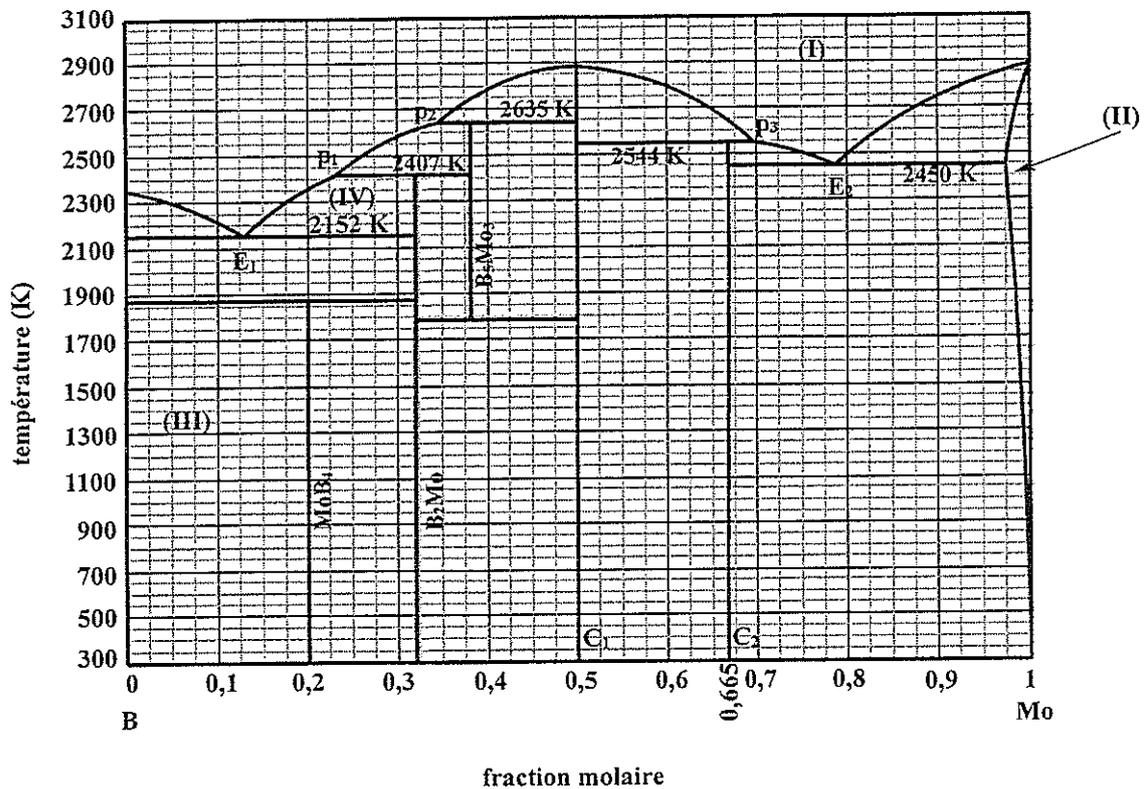
4-b) le rayon du molybdène ;

4-c) la compacité du réseau.

5) Calculer l'angle de diffraction, du premier ordre, des rayons X correspondant aux plans réticulaires (011) sachant que la longueur d'onde λ des rayons X utilisés est égale à $1,54 \text{ \AA}$.

Problème III : diagramme binaire bore-molybdène (6,25 pts)

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre de phases solide-liquide du binaire bore(B)-molybdène(Mo).



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

2)

2-a) Préciser les formules chimiques des composés définis C_1 et C_2 .

2-b) Indiquer les natures de leurs fusions.

3) Indexer les domaines numérotés de (I) à (IV).

Domaine (I) :

Domaine (II) :

Domaine (III) :

Domaine (IV) :

4) Écrire, les équations des équilibres obtenus à 2450 K et à 2544 K et donner les noms des transformations correspondantes.

À 2450 K :

À 2544 K :

5) On refroidit 10 g d'un mélange M de composition 60% molaire en molybdène de 3000 K jusqu'à 2300 K.

5-a) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement (température en fonction du temps) pour ce mélange en indiquant pour chaque changement de pente les phénomènes observés.

5-b) Calculer la masse de chacune des phases présentes lorsque la température atteint 2700 K.

Problème IV: diagramme d'Ellingham (6,50 pts)

Dans ce problème, on étudie les diagrammes d'Ellingham pour une mole de dioxygène et on suppose que :

- L'enthalpie standard et l'entropie standard des réactions considérées, ne dépendent pas de la température en dehors de tout changement de phase.
- Tous les gaz sont supposés parfaits.
- Aucune miscibilité n'est observée à l'état solide et à l'état liquide.

1) Préliminaires

1-a) L'enthalpie réticulaire de l'oxyde MoO_3 est l'enthalpie de la réaction au cours de laquelle une mole d'oxyde solide est dissociée en ses ions constitutifs à l'état gazeux, sans interaction les uns avec les autres. Donner l'équation de la réaction correspondante.

1-b) Construire un cycle permettant le calcul de l'enthalpie réticulaire de l'oxyde MoO_3 .

1-c) Calculer sa valeur.

2). Étude du diagramme d'Ellingham

2-a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'obtention de l'oxyde MoO_3 à partir du métal Mo et d'une mole de $\text{O}_{2(g)}$ pour des températures comprises entre :

- 600 K et 1075 K équation (A)

- 1075 K et 1400 K équation (B)

2-b) Donner les expressions des constantes d'équilibre correspondantes en fonction de la pression de dioxygène à l'équilibre $(p_{\text{O}_2})_{\text{eq}}$.

2-c) Dans chacun des deux domaines de température, donner l'expression numérique de $\Delta_r G^0 = f(T)$ dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

2-d) Donner la relation liant $\Delta_r G^0$ et la pression du dioxygène à l'équilibre $(p_{O_2})_{eq}$.

2-e) Donner l'expression de l'enthalpie libre $\Delta_r G_{(A)}$ de la réaction (A) à la température T, en fonction de R, T, p_{O_2} et $(p_{O_2})_{eq}$.

2-f) Donner la relation liant l'affinité chimique de la réaction (A) à son enthalpie libre $\Delta_r G_{(A)}$.

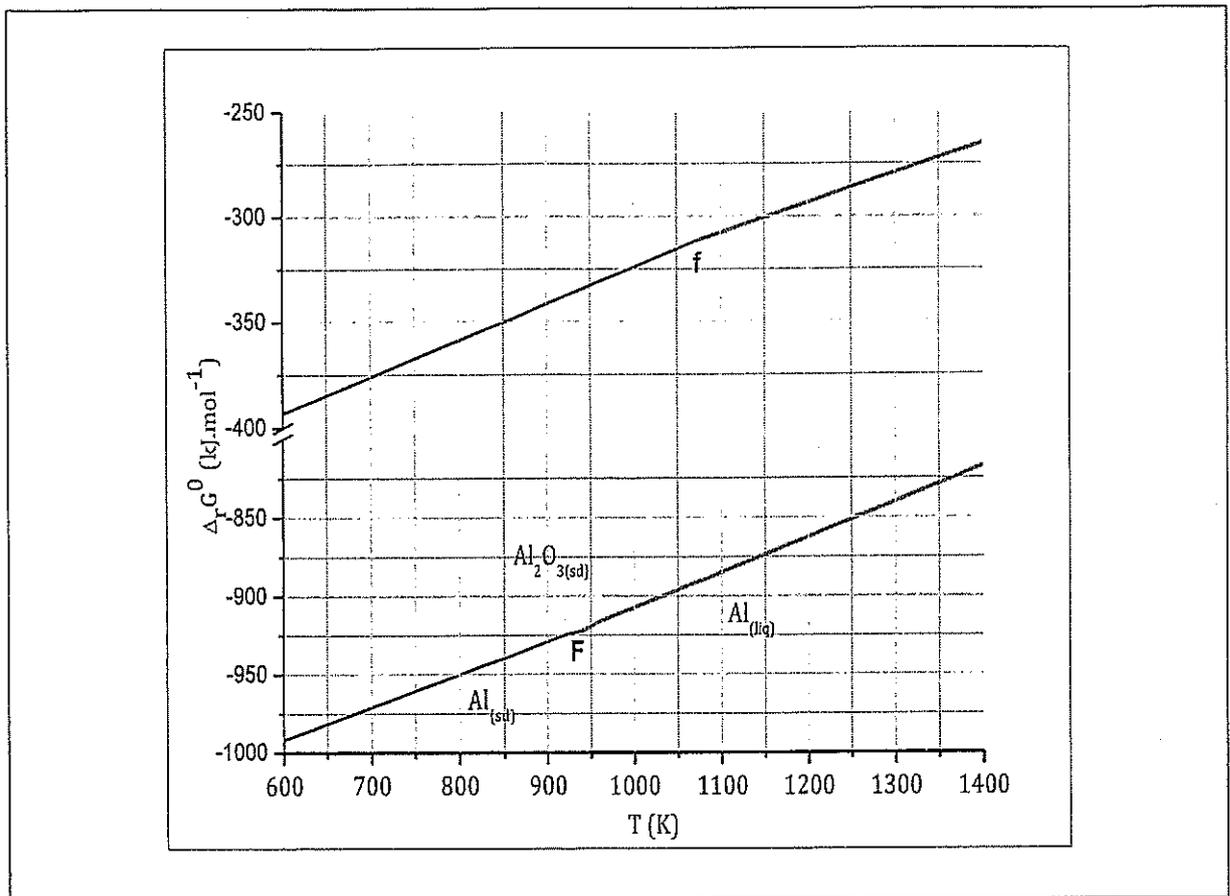
2-g) Calculer, à 800 K, la pression de corrosion sèche du molybdène (pression du dioxygène à laquelle l'équilibre (A) est réalisé).

2-h) A 800 K, on impose une pression de dioxygène supérieure à la pression de corrosion.

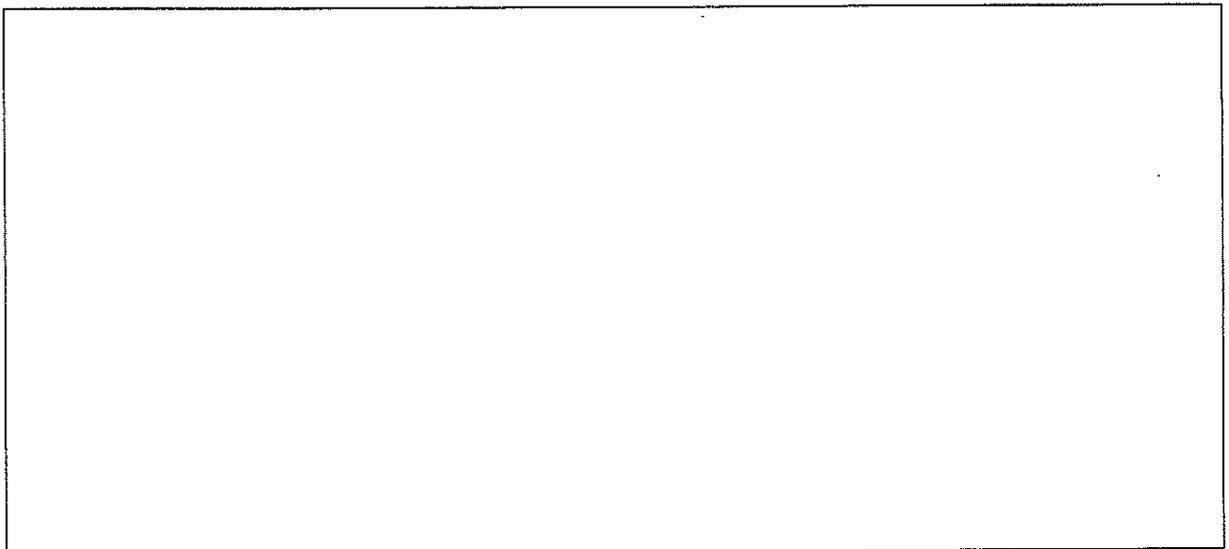
i) Quel est le sens d'évolution de la réaction d'équation-bilan (A) ?

ii) Quelle est l'espèce stable du molybdène à cette température et sous cette pression ?

2-i) En déduire les domaines d'existence des différentes espèces du molybdène et les indiquer sur le diagramme.



2-j) Donner les équations des réactions de réduction de l'oxyde de molybdène MoO_3 par l'aluminium.



FIN DE L'ÉPREUVE