



Concours Mathématiques et Physique
Correction de l'épreuve de Chimie



Problème 1 : (10,25 pts)

Partie A : (1,75 pts)

A-1) et A-1a)

${}_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	0,25 pt
---	---------

A-1b)

Le nombre d'électrons de valence : 6	0,25 pt
--------------------------------------	---------

A-1c)

Le chrome appartient à la 4 ^{ème} période.	0,25 pt
---	---------

A-2)

D'après l'énoncé : Cr, Mo et W appartiennent au même groupe et à des périodes successives et croissantes :			0,25 pt 0,25 pt
élément	période	Numéro atomique Z	
Cr	4 ^{ème}	Z=24	
Mo	5 ^{ème}	Z=24+8+10=42	
W	6 ^{ème}	Z=42+8+10+14=74	

A-3)

L'oxyde correspondant à W(+IV) est WO ₂ .	0,25 pt
--	---------

L'oxyde correspondant à W(+VI) est WO ₃ .	0,25 pt
--	---------

Partie B : (5,00 pts)

B-1) et B-2)

	0,5 pt maille + 0,25 pt plan
--	--

B-3)

<p>Dans cette structure, il y a tangence entre les atomes de « W » sur la grande diagonale du cube :</p> $a\sqrt{3} = 4 \times r_W \quad (1)$ <p>La distance la plus courte entre deux atomes de W est : $d_{W-W} = 2 \times r_W \quad (2)$</p> <p>D'où, $a\sqrt{3} = 2 \times d_{W-W}$</p> $d_{W-W} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$	0,25 pt
---	---------

Application numérique :	0,25 pt
$d_{W-W} = \frac{3,17 \times \sqrt{3}}{2} = 2,75 \text{ \AA}$	

B-4)

B-4a)

Pour un atome donné, la coordinence est le nombre de voisins les plus proches.	0,25 pt
--	---------

B-4b)

La coordinence de W est 8.	0,25 pt
----------------------------	---------

B-5)

B-5a)

Par définition, la compacité s'écrit :	
$\zeta = \frac{n_{atom}(W) \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_W^3}{a^3}$	
D'après B-3) $\rightarrow a\sqrt{3} = 4 \times r_W \rightarrow a = \frac{4 \times r_W}{\sqrt{3}}$	
$\zeta = \frac{n_{atom}(W) \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_W^3}{\left(\frac{4 \times r_W}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{n_{atom}(W) \times \sqrt{3} \times \pi}{16}$	
	0,5 pt

Application numérique :	0,25 pt
$\zeta = \frac{2 \times \sqrt{3} \times \pi}{16} = 0,68$	

B-5b)

Par définition, la masse volumique s'écrit :	0,25 pt
$\rho = \frac{n_{atom}(W) \times M_W}{N_A \times a^3}$	

Application numérique :	0,25 pt
$\rho = \frac{2 \times 183,8}{6,023 \times 10^{23} \times (3,17 \times 10^{-8})^3} = 19,16 \text{ g.cm}^{-3}$	

B-6)

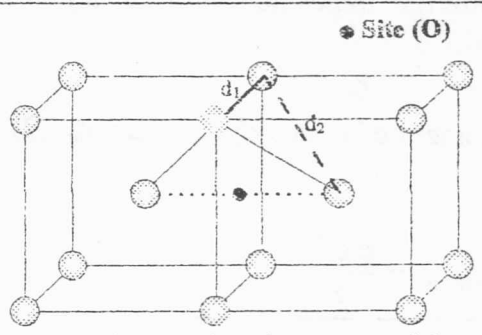
B-6a)

Dans un réseau cubique centré, les sites octaédriques occupent les milieux des arêtes et les centres des faces.	0,25 pt
---	---------

B-6b)

Nombre des sites (O) = $12 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 6$ sites(O) par maille.	0,25 pt
--	---------

B-6c)

 <p style="text-align: center;">● Site (O)</p>	0,25 pt
---	---------

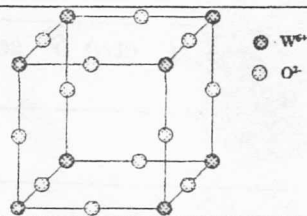
Il s'agit d'un octaèdre déformé car l'octaèdre obtenu possède quatre arêtes égales à ($d_1 = a$)

<p>et huit autres arêtes égales à $d_2 = \frac{a \times \sqrt{3}}{2}$</p> <p>Ou bien :</p> <p>L'octaèdre possède deux axes égaux à $a \times \sqrt{2}$ et un troisième égale à a</p> <p>B-7)</p>	0,5 pt
<p>D'après la relation de Bragg : $2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$</p> <p>Pour un réseau cubique : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$</p> $\sin(\theta_{hkl}) = \frac{n_D \times \lambda}{2 \times d_{hkl}} = \frac{n_D \times \lambda}{2 \times \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}}$ <p>D'où, $\theta_{hkl} = \text{Arc sin} \left(\frac{n_D \times \lambda \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \times a} \right)$</p>	0,5 pt
<p>Application numérique :</p> $\theta_{hkl} = \text{Arc sin} \left(\frac{1 \times 1,54 \times \sqrt{2}}{2 \times 3,17} \right) = 20,09^\circ$	0,25 pt

Partie C : (3,50 pts)

C-1)

C-1a)



0,5 pt

C-1b)

Les ions tungstène occupent les sommets : $n_{ion}(W^{6+}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$

Les ions oxygène occupent le milieu de chaque arête : $n_{ion}(O^{2-}) = 12 \times \frac{1}{4} = 3$

La stœchiométrie et la neutralité électrique sont bien respectées et il y a un groupement formulaire par maille. D'où la formule WO_3 est bien vérifiée.

0,5 pt

C-2)

La coordination de W^{6+} est 6 car il est entouré de 6 ions O^{2-} .
Le polyèdre de coordination a la forme octaédrique.

0,5 pt

La coordination de O^{2-} est 2 car il est entouré de 2 ions W^{6+} .
Le polyèdre de coordination a la forme linéaire.

0,5 pt

C-3)

C-3a)

Les anions et les cations sont tangents suivant l'arête a_1 de la maille.

$$a_1 = 2 \times (r_{W^{6+}} + r_{O^{2-}})$$

0,25 pt

Application numérique :

$$a_1 = 2 \times (0,62 + 1,40) = 4,04 \text{ \AA}$$

0,25 pt

C-3b)

Par définition, la compacité s'écrit :

$$\zeta = \frac{\frac{4}{3} \times \pi \times (n_{ion}(W^{6+}) \times r_{W^{6+}}^3 + n_{ion}(O^{2-}) \times r_{O^{2-}}^3)}{a_1^3}$$

0,25 pt

Application numérique :

$$\zeta = \frac{\frac{4}{3} \times \pi \times (1 \times (0,62)^3 + 3 \times (1,40)^3)}{(4,04)^3} = 0,54$$

0,25 pt

C-3c)

Par définition, la masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{ion}(W^{6+}) \times M_W + n_{ion}(O^{2-}) \times M_O}{N_A \times a_1^3}$$

0,25 pt

Application numérique :

$$\rho = \frac{1 \times 183,8 + 3 \times 16,0}{6,023 \times 10^{23} \times (4,04 \times 10^{-8})^3} = 5,84 \text{ g.cm}^{-3}$$

0,25 pt

Problème II : (10,25 pts)**Partie A : Diagramme d'Ellingham: (4,75 pts)**

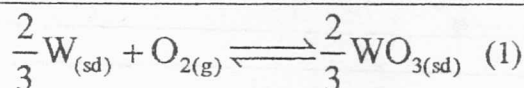
A-1)

L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendantes de la température en dehors des changements d'état.

0,25 pt

A-2)

A-2a)



0,25 pt

A-2b)

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \times \Delta_r S_1^0$$

$$\Delta_r H_1^0 = \frac{2}{3} \times \Delta_f H_{WO_3(sd)}^0 - \Delta_f H_{O_2(g)}^0 - \frac{2}{3} \times \Delta_f H_{W(sd)}^0$$

0,25 pt

Application numérique :

$$\Delta_r H_1^0 = \frac{2}{3} \times (-842,7) - 0,0 - 0,0 = -561,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

0,25 pt

De même, l'entropie standard de réaction est :

$$\Delta_r S_1^0 = \frac{2}{3} \times S_{WO_3(sd)}^0 - S_{O_2(g)}^0 - \frac{2}{3} \times S_{W(sd)}^0$$

0,25 pt

Application numérique :

$$\Delta_r S_1^0 = \frac{2}{3} \times 75,9 - 205,0 - \frac{2}{3} \times 32,6 = -176,13 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

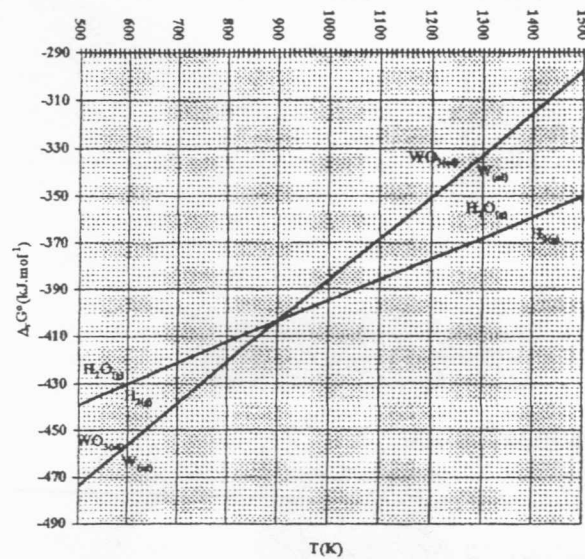
0,25 pt

On a donc :

$$\Delta_r G_1^0 = -561,8 + 0,176 \times T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

0,25 pt

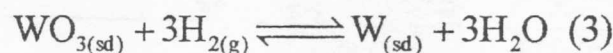
A-3)
A-3a) et A-3b)



0,5 pt
+
0,5 pt

A-4)
A-4a)

L'équation de la réaction de réduction relative à une mole de $WO_{3(sd)}$.



0,25 pt

A-4b)

A $T = T_i$: température d'inversion correspond à l'intersection des deux droites.

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G_2^0$$

$$-561,8 + 0,176 \times T_i = -483,6 + 0,0889 \times T_i$$

$$T_i = \frac{561,8 - 483,6}{0,176 - 0,0889} = 897,8 \text{ K}$$

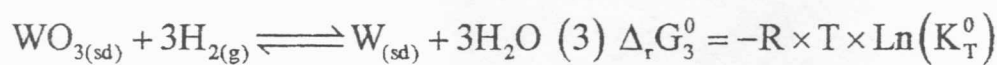
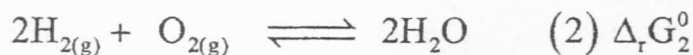
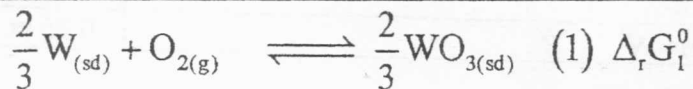
0,25 pt

A-4c)

$WO_{3(sd)}$ est réductible par le dihydrogène pour les températures supérieures à $T_i = 897,8 \text{ K}$.

0,25 pt

A-4d)



La réaction (3) est la combinaison linéaire des réactions (1) et (2) :

$$\text{On remarque } (3) = \frac{3}{2} \times ((2) - (1))$$

$$\Delta_r G_3^0 = \frac{3}{2} \times (\Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0) = -R \times T \times \ln(K_T^0)$$

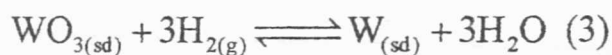
$$K_T^0 = \text{Exp} \left(-\frac{\Delta_r G_3^0}{R \times T} \right)$$

Application numérique :

$$\Delta_r G_3^0 = \frac{3}{2} \times ((-483,6 + 0,0889 \times 1500) - (-561,8 + 0,176 \times 1500)) = -78,675 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$K_{1500}^0 = \text{Exp} \left(\frac{+78,675}{8,314 \times 10^{-3} \times 1500} \right) = 549,30$$

0,75 pt



A l'équilibre $Q = K_{1500}^0 = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}\right)_{\text{eq}}^3}{\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0}\right)_{\text{eq}}^3} = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}}^3}{(P_{\text{H}_2})_{\text{eq}}^3}$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{1500}^0 = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right)_{\text{eq}}^3 = 549,30 \\ P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar} \end{array} \right.$$

La résolution de ce système d'équations fournit :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,891 \text{ bar et } P_{\text{H}_2} = 0,109 \text{ bar}$$

0,5 pt

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

B-1)

$$x_w = \frac{v}{v+u} \rightarrow x_w \times (v+u) = v \rightarrow x_w \times u = v \times (1-x_w) \rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-x_w}{x_w}$$

Pour le composé défini C_1 : $x_w = 0,333$

$$\frac{u}{v} = \frac{1-0,333}{0,333} = \frac{0,667}{0,333} \approx \frac{2}{1}$$

$u = 2$ et $v = 1$

D'où la formule de C_1 : Si_2W

0,25 pt

Pour le composé défini C_2 : $x_w = 0,625$

$$\frac{u}{v} = \frac{1-0,625}{0,625} = \frac{0,375}{0,625} \approx \frac{3}{5}$$

$u = 3$ et $v = 5$

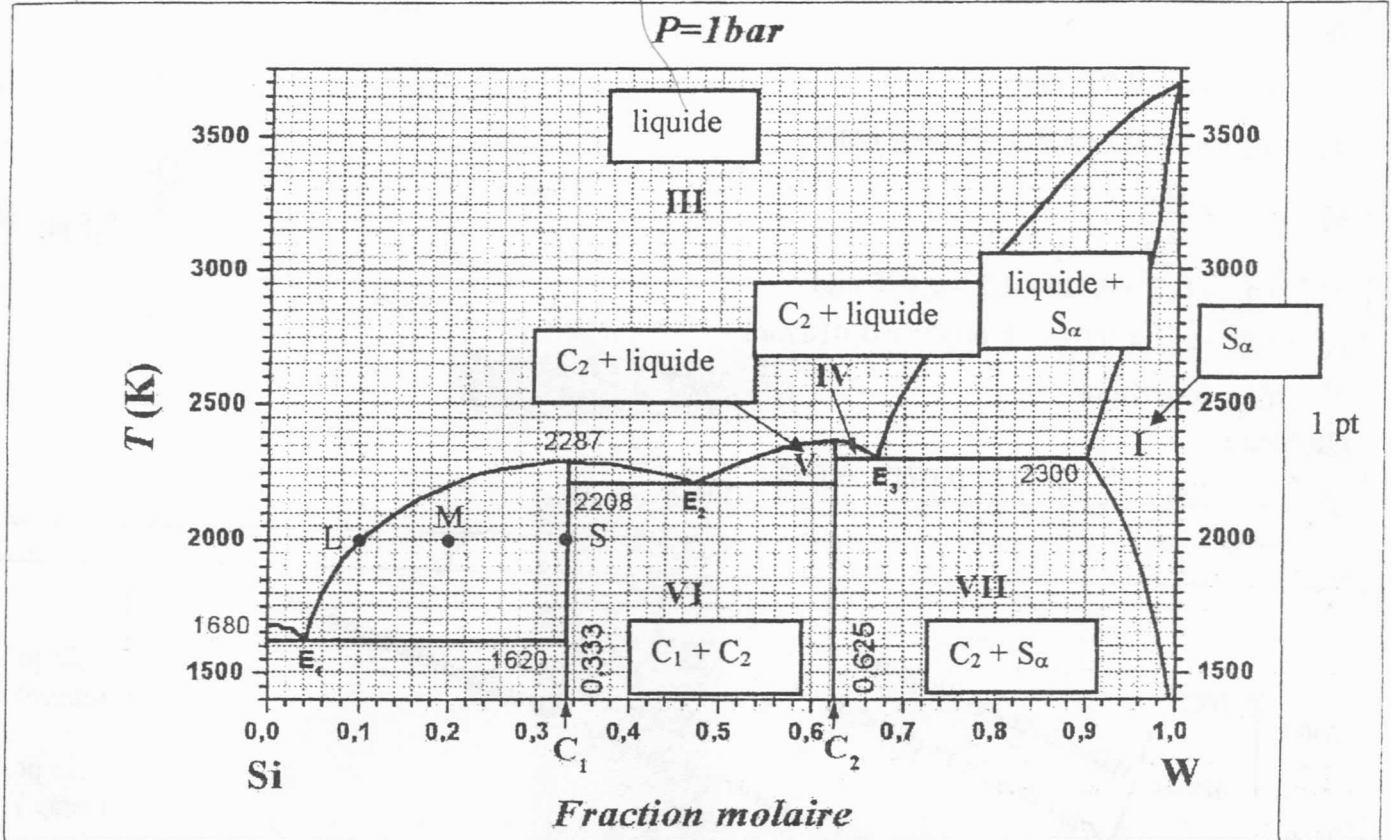
D'où la formule de C_2 : Si_3W_5

0,25 pt

Une solution solide S_α : solution solide de Si dans W.

0,25 pt

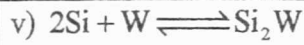
B-2)



B-3)

B-3a)

<p>i) $x_W^M = \frac{n_W}{n_W + n_{Si}} = \frac{\frac{m_W}{M_W}}{\frac{m_W}{M_W} + \frac{m_{Si}}{M_{Si}}}$</p>	<p>Application numérique :</p> $x_W^M = \frac{4,59}{\frac{4,59}{183,8} + \frac{2,80}{28,1}} = 0,2$	<p>0,25 pt</p>
<p>Voir diagramme</p>	<p>0,5 pt</p>	
<p>ii) Le solide S est le composé défini C₁.</p>	<p>0,25 pt</p>	
<p>iii) D'après le diagramme $x_W^L = 0,1$ $x_{Si}^L = 1 - x_W^L = 0,9$</p>	<p>0,25 pt</p>	
<p>iv) $n_{Si} = \frac{m_{Si}}{M_{Si}} = \frac{2,80}{28,1} = 99,64 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $n_W = \frac{m_W}{M_W} = \frac{4,59}{183,8} = 24,97 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{total} = n_{Si} + n_W = (99,64 + 24,97) \times 10^{-3} = 0,125 \text{ mol}$ D'après la règle des segments inverses : $\begin{cases} \frac{n^L}{n_{tot}} = \frac{x_W^S - x_W^M}{x_W^S - x_W^L} = \frac{0,333 - 0,200}{0,333 - 0,100} = 0,57 \\ n_{tot} = 0,125 \text{ mol} \end{cases}$ La résolution de ce système d'équations fournit : $n^L = 0,071 \text{ mol}$</p>	<p>0,5 pt</p>	



$\rightarrow n_{\text{W}}^{\text{sd}} = n^{\text{S}}$

$n^{\text{L}} = n_{\text{Si}}^{\text{L}} + n_{\text{W}}^{\text{L}} = 0,071 \text{ mol}$

$n_{\text{W}}^{\text{L}} = x_{\text{W}}^{\text{L}} \times n^{\text{L}} = 0,1 \times 0,071 = 0,00071 \text{ mol}$

$x_{\text{W}}^{\text{glob}} = 0,2 = \frac{n_{\text{W}}}{n_{\text{tot}}}$

$n_{\text{W}}^{\text{glob}} = n_{\text{tot}} \times 0,2 = 0,125 \times 0,2 = 0,025 \text{ mol}$

$n_{\text{W}}^{\text{sd}} = n_{\text{W}}^{\text{glob}} - n_{\text{W}}^{\text{L}} = 0,025 - 0,00071 = 0,018 \text{ mol}$

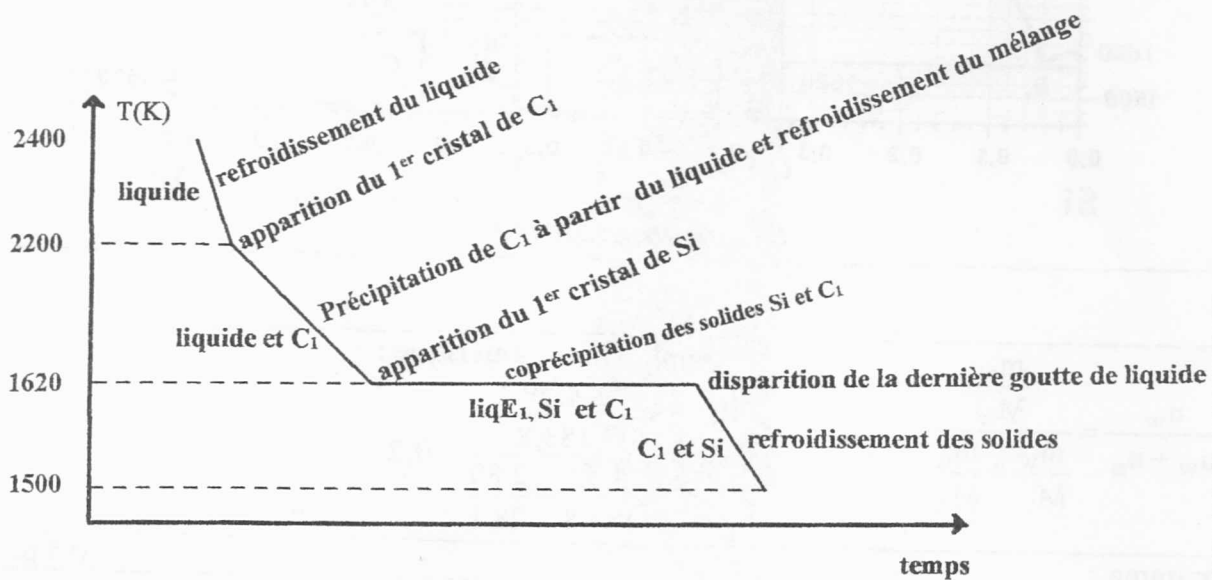
$n^{\text{S}} = n_{\text{W}}^{\text{sd}} = 0,018 \text{ mol}$

Ou bien :

$n_{\text{C}_1} = n^{\text{S}} = \frac{n_{\text{tot}} - n^{\text{L}}}{3} = \frac{0,125 - 0,071}{3} = \frac{0,054}{3} = 0,018 \text{ mol}$

0,5 pt

B-3b)



0,25 pt
(allure)
+
0,25 pt
(temp.)
+
0,25 pt
(transf.)
+
0,25 pt
(phases
)