REPUBLIQUE TUNISIENNE
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Concours Nationaux d'Entrée aux Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session : 2006

الجمهورية التونسية
وزارة التعليم العالي
المناظرات الوطنية للدخول
إلى مراحل تكوين المهندسين
دورة 2006

Concours Mathématiques et Physique
Correction de l'épreuve de Chimie

Problème I : (10,25 pts)

Partie A : (1,75 pts)

A-1) et A-1a)

${}_{24}Cr : 1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6\ \boxed{4s^1\ 3d^5}$	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 :

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

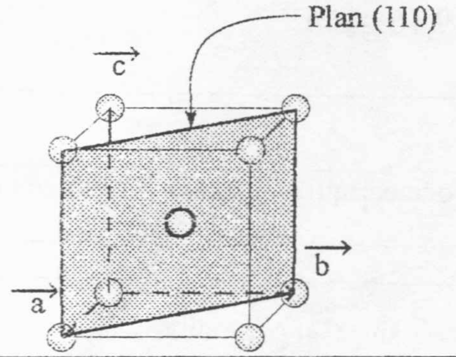
0,25 pt
0,25 pt

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)

Dans cette structure, il y a tangence entre les atomes de « W » sur la grande diagonale du cube :

$$a\sqrt{3} = 4 \times r_W \quad (1)$$

La distance la plus courte entre deux atomes de W est : $d_{W-W} = 2 \times r_W$ (2)

D'où, $a\sqrt{3} = 2 \times d_{W-W}$

$$\boxed{d_{W-W} = \frac{a\sqrt{3}}{2}}$$

0,25 pt

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

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) ➔ $a\sqrt{3} = 4\times r_W$ ➔ $a = \dfrac{4\times r_W}{\sqrt{3}}$

$$\zeta = \frac{n_{atom}(W)\times\frac{4}{3}\times\pi\times r_W^3}{\left(\dfrac{4\times r_W}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{n_{atom}(W)\times\sqrt{3}\times\pi}{16}$$

0,5 pt

Application numérique :

$$\zeta = \frac{2\times\sqrt{3}\times\pi}{16} = 0,68$$

0,25 pt

B-5b)

Par définition, la masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{atom}(W)\times M_W}{N_A\times a^3}$$

0,25 pt

Application numérique :

$$\rho = \frac{2\times 183,8}{6,023\times10^{23}\times\left(3,17\times10^{-8}\right)^3} = 19,16\ g.cm^{-3}$$

0,25 pt

B-6)

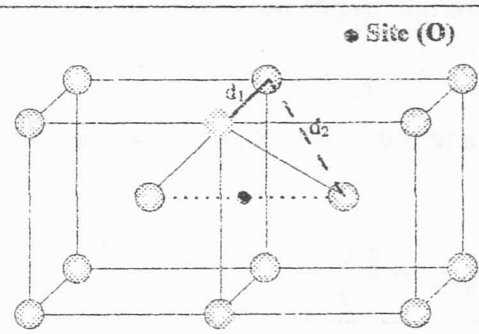
B-6a)

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

B-6c)



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

0,25 pt

et huit autres arêtes égales à $d_2 = \dfrac{a \times \sqrt{3}}{2}$ **Ou bien :** L'octaèdre possède deux axes égaux à $a \times \sqrt{2}$ et un troisième égale à a	0,5 pt

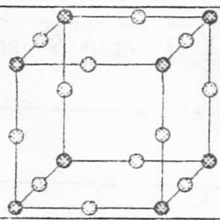
B-7)

D'après la relation de Bragg : $2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$ Pour un réseau cubique : $d_{hkl} = \dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ $\sin(\theta_{hkl}) = \dfrac{n_D \times \lambda}{2 \times d_{hkl}} = \dfrac{n_D \times \lambda}{2 \times \dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}}$ D'où, $\theta_{hkl} = Arc\sin\left(\dfrac{n_D \times \lambda \times \sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \times a}\right)$	0,5 pt
Application numérique : $\theta_{hkl} = Arc\sin\left(\dfrac{1 \times 1{,}54 \times \sqrt{2}}{2 \times 3{,}17}\right) = 20{,}09°$	0,25 pt

Partie C : (3,50 pts)

C-1)

C-1a)

	0,5 pt

C-1b)

Les ions tungstène occupent les sommets : $n_{ion}(W^{6+}) = 8 \times \dfrac{1}{8} = 1$ Les ions oxygène occupent le milieu de chaque arête : $n_{ion}(O^{2-}) = 12 \times \dfrac{1}{4} = 3$ 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 coordinence 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 coordinence 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 : $a_1 = 2 \times (0{,}62 + 1{,}40) = 4{,}04 Å$	0,25 pt

C-3b)

Par définition, la compacité s'écrit : $\zeta = \dfrac{\frac{4}{3}\times\pi\times\left(n_{ion}(W^{6+})\times r_{W^{6+}}^3 + n_{ion}(O^{2-})\times r_{O^{2-}}^3\right)}{a_1^3}$	0,25 pt
Application numérique : $\zeta = \dfrac{\frac{4}{3}\times\pi\times\left(1\times(0,62)^3+3\times(1,40)^3\right)}{(4,04)^3} = 0,54$	0,25 pt

C-3c)

Par définition, la masse volumique s'écrit : $\rho = \dfrac{n_{ion}(W^{6+})\times M_W + n_{ion}(O^{2-})\times M_O}{N_A\times a_1^3}$	0,25 pt
Application numérique : $\rho = \dfrac{1\times 183,8+3\times 16,0}{6,023\times 10^{23}\times\left(4,04\times 10^{-8}\right)^3} = 5,84\ g.cm^{-3}$	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)

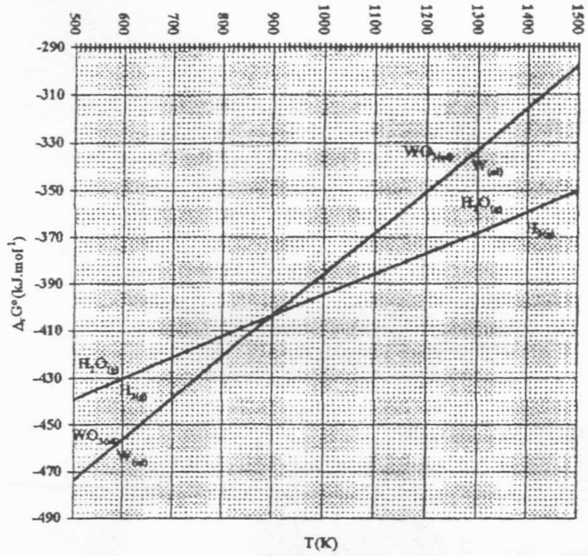
$\frac{2}{3}W_{(sd)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{2}{3}WO_{3(sd)}$ (1)	0,25 pt

A-2b)

$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T\times\Delta_r S_1^0$ $\Delta_r H_1^0 = \frac{2}{3}\times\Delta_f H^0_{WO_3(sd)} - \Delta_f H^0_{O_2(g)} - \frac{2}{3}\times\Delta_f H^0_{W(sd)}$	0,25 pt
Application numérique : $\Delta_r H_1^0 = \frac{2}{3}\times(-842,7) - 0,0 - 0,0 = -561,8$ kJ.mol^{-1}	0,25 pt
De même, l'entropie standard de réaction est : $\Delta_r S_1^0 = \frac{2}{3}\times S^0_{WO_3(sd)} - S^0_{O_2(g)} - \frac{2}{3}\times S^0_{W(sd)}$	0,25 pt
Application numérique : $\Delta_r S_1^0 = \frac{2}{3}\times 75,9 - 205,0 - \frac{2}{3}\times 32,6 = -176,13$ J.K^{-1}.mol^{-1}	0,25 pt
On a donc : $\Delta_r G_1^0 = -561,8 + 0,176\times T$ (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 $WO_{3(sd)}$. $$WO_{3(sd)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons W_{(sd)} + 3H_2O \quad (3)$$	0,25 pt

A-4b)

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

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

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

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

0,25 pt

A-4c)

$WO_{3(sd)}$ est réductible par le dihydrogène pour les températures supérieures à T_i= 897,8 K.	0,25 pt

A-4d)

$$\frac{2}{3} W_{(sd)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{2}{3} WO_{3(sd)} \quad (1) \ \Delta_r G_1^0$$

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O \quad (2) \ \Delta_r G_2^0$$

$$WO_{3(sd)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons W_{(sd)} + 3H_2O \quad (3) \ \Delta_r G_3^0 = -R \times T \times Ln\left(K_T^0\right)$$

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

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

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

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

Application numérique :

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

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

0,75 pt

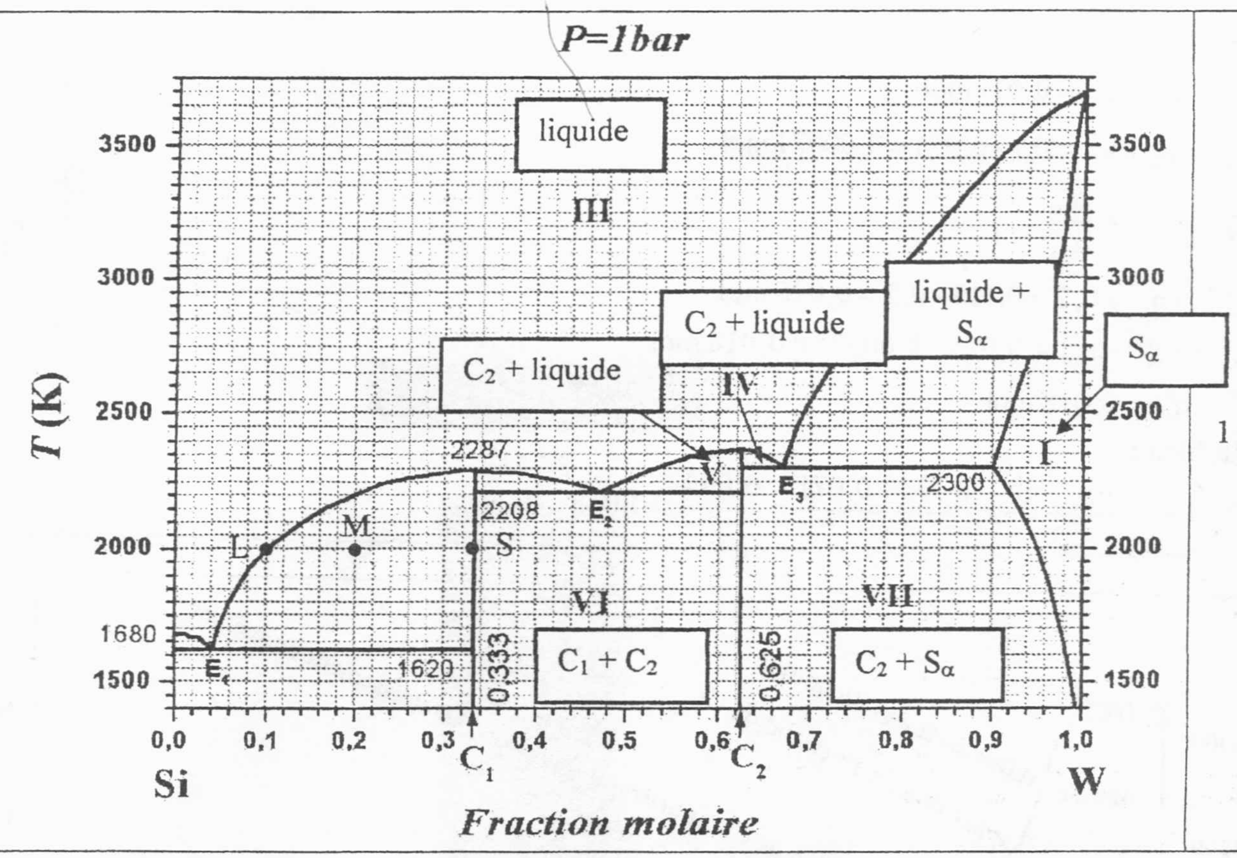
$$WO_{3(sd)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons W_{(sd)} + 3H_2O \ (3)$$ A l'équilibre $Q = K^0_{1500} = \dfrac{\left(\dfrac{P_{H_2O}}{P^0}\right)^3_{eq}}{\left(\dfrac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3_{eq}} = \dfrac{\left(P_{H_2O}\right)^3_{eq}}{\left(P_{H_2}\right)^3_{eq}}$ $\begin{cases} K^0_{1500} = \left(\dfrac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^3_{eq} = 549,30 \\ P_{H_2O} + P_{H_2} = 1\,\text{bar} \end{cases}$ La résolution de ce système d'équations fournit : $P_{H_2O} = 0,891\,\text{bar}$ et $P_{H_2} = 0,109\,\text{bar}$	0,5 pt

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

B-1)

$x_W = \dfrac{v}{v+u} \Rightarrow x_W \times (v+u) = v \Rightarrow x_W \times u = v \times (1 - x_W) \Rightarrow \dfrac{u}{v} = \dfrac{1-x_W}{x_W}$	
Pour le composé défini C_1 : $x_W = 0,333$ $\dfrac{u}{v} = \dfrac{1-0,333}{0,333} = \dfrac{0,667}{0,333} \approx \dfrac{2}{1}$ $u = 2$ et $v = 1$ D'où la formule de C_1 : Si_2W	0,25 pt
Pour le composé défini C_2 : $x_W = 0,625$ $\dfrac{u}{v} = \dfrac{1-0,625}{0,625} = \dfrac{0,375}{0,625} \approx \dfrac{3}{5}$ $u = 3$ 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)

	1 pt

B-3)

B-3a)

i) $x_W^M = \dfrac{n_W}{n_W + n_{Si}} = \dfrac{\dfrac{m_W}{M_W}}{\dfrac{m_W}{M_W} + \dfrac{m_{Si}}{M_{Si}}}$	**Application numérique :** $x_W^M = \dfrac{\dfrac{4,59}{183,8}}{\dfrac{4,59}{183,8} + \dfrac{2,80}{28,1}} = 0,2$	0,25 pt
Voir diagramme		0,5 pt

ii)

Le solide S est le composé défini C_1.	0,25 pt

iii)

D'après le diagramme $x_W^L = 0,1$ $x_{Si}^L = 1 - x_W^L = 0,9$	0,25 pt

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 :

$$\begin{cases} \dfrac{n^L}{n_{tot}} = \dfrac{x_W^S - x_W^M}{x_W^S - x_W^L} = \dfrac{0,333 - 0,200}{0,333 - 0,100} = 0,57 \\ n_{tot} = 0,125 \text{ mol} \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équations fournit :

$n^L = 0,071 \text{ mol}$

0,5 pt

v) $2Si + W \rightleftharpoons Si_2W$

$\rightarrow n_W^{sd} = n^S$

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

$n_W^L = x_W^L \times n^L = 0,1 \times 0,071 = 0,00071 \text{ mol}$

$x_W^{glob} = 0,2 = \dfrac{n_W}{n_{tot}}$

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

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

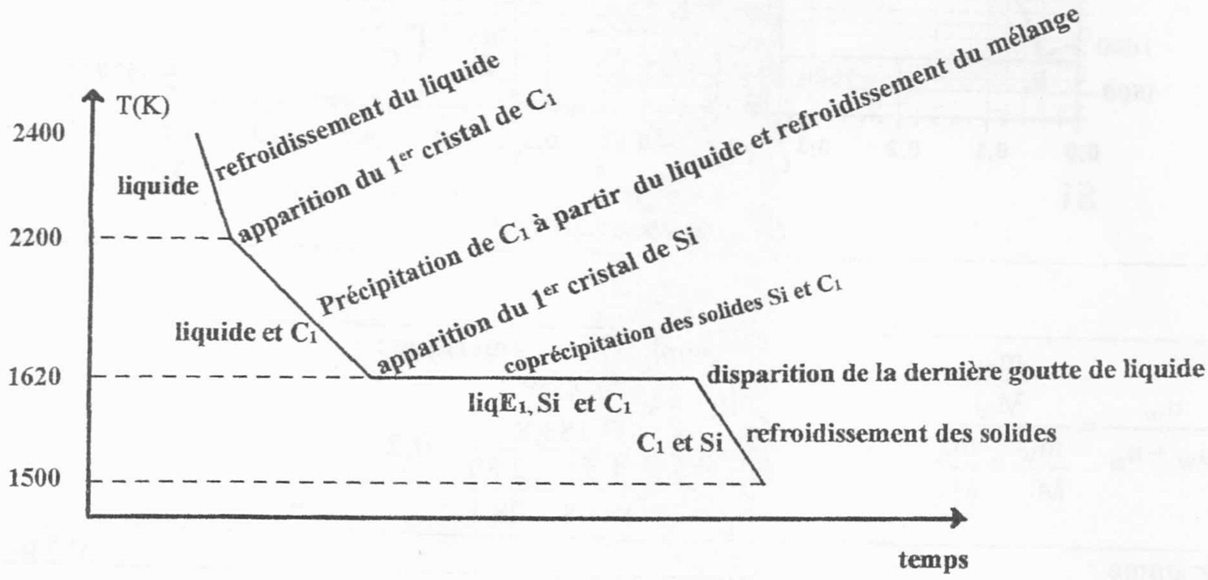
$n^S = n_W^{sd} = 0,018 \text{ mol}$

Ou bien :

$n^{C_1} = n^S = \dfrac{n_{tot} - n^L}{3} = \dfrac{0,125 - 0,071}{3} = \dfrac{0,054}{3} = 0,018 \text{ mol}$

0,5 pt

B-3b)



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