

\* Banque filière PT \*

2008

## Epreuve de Physique C

Durée 4 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

---

**L'usage de calculatrices est autorisé.**

### AVERTISSEMENT

Ce sujet comporte un problème de chimie et un problème de thermodynamique.

**Chaque candidat reçoit, avec le sujet, deux documents réponses sur feuillets mobiles, l'un à rendre avec la copie de CHIMIE, l'autre à rendre avec la copie de THERMODYNAMIQUE.**

Il est **vivement conseillé** aux candidats de consacrer le même temps de travail au problème de chimie et au problème de thermodynamique, les **barèmes des deux problèmes étant strictement identiques**.

La composition doit **impérativement** être faite sur **deux copies séparées et numérotées séparément**.

Chaque copie (chaque page intercalaire et chaque feuillet mobile) doit porter l'indication "Thermodynamique" ou l'indication "Chimie".

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté** et la **précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

# Banque PT 2008 Chimie : Le tungstène

## ERRATUM

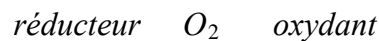
Une grave erreur de présentation rend totalement incohérente la partie III du problème :

### III Métallurgie préparative ( du tungstène )

On propose une variante des **diagrammes d'Ellingham**.

Dans le cours correspondant, il a été précisé que pour pouvoir exploiter les diagrammes d'Ellingham afin de prévoir les réactions entre différents couples rédox, il était **indispensable** de travailler pour le même nombre de moles gazeuses ( $O_2$ ).

La présentation systématique d'un couple étant :



avec le coeff stoechio algébrique de  $O_2$  égal à -1 (parfois -1/2)

La raison profonde étant que l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction :

$${}_rG^\circ(T) = {}_rH^\circ(T) - T {}_rS^\circ$$

est extensive cad proportionnelle aux coeff stoechiométriques utilisés.

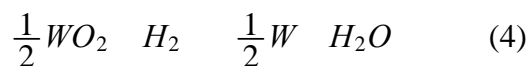
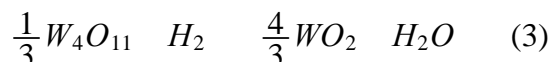
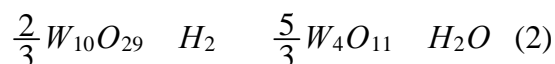
On rappelle que dans l'approximation d'Ellingham  ${}_rH^\circ$  et  $T {}_rS^\circ$  sont supposés indépendants de  $T$

Dans la variante proposée ici, on utilise un diagramme  $\log K$ ,  $1/T$  absolument analogue à un diagramme d'Ellingham  ${}_rG^\circ(T)/T$ ,  $T$  puisque :

$$\ln K = \frac{{}_rG^\circ(T)}{RT} = \frac{1}{R} \left( {}_rS^\circ - \frac{{}_rH^\circ}{T} \right)$$

La même conditions s'impose donc ici pour les espèces gazeuses impliquées :  $H_2$  et  $H_2O$ .  
L'écriture correcte des divers équilibres entre oxydes de tungstène est donc :

oxydant  $_s$   $H_2$   $_g$     réducteur  $_s$   $H_2O$   $_g$  soit respectivement :



Précisons que les valeurs numériques proposées dans l'énoncé correspondent bien à ce point de vue. Nul doute que cette erreur de présentation a pu pénaliser les meilleurs candidats (ceux qui se posent des questions...). Par bonheur (ou par hasard), l'étude de la dismutation de  $W_4O_{11}$  restait cohérente puisque les équilibres (2) et (3) étaient écrits avec le même coeff stoechio des espèces gazeuses

En tout cas le corrigé proposé ici suppose que les candidats ont usé de la recommandation rappelée en début d'énoncé :

**Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé,...**

## Banque PT 2008 C (Chimie 2h)

Les résultats numériques seront donnés, sauf mention contraire, avec trois chiffres significatifs.

### Chimie : Le Tungstène

#### Introduction

Le tungstène, de symbole chimique W, est un métal rare, dont la teneur dans l'écorce terrestre est estimée à  $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Il existe cependant des gisements dans lesquels la concentration en tungstène varie de 0,1 à 0,2 % en moyenne.

La métallurgie extractive a pour but de préparer en premier lieu un *intermédiaire pur* (paratungstate d'ammonium, APT de formule  $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), qui conduit à l'oxyde  $\text{WO}_3$ . En second lieu, la réduction (métallurgie préparative) de cet oxyde conduit au tungstène métallique.

Ce problème a pour objectif d'étudier le tungstène lui-même, ainsi que certaines étapes de sa métallurgie.

On rappelle la valeur de la constante d'Avogadro :  $N_A = 6,023\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

### I. Le tungstène ; isotopes et cristallographie

#### 1. Propriétés fondamentales

1.1. Le tableau suivant fournit les abondances isotopiques relatives de l'élément tungstène.

Abondances isotopiques relatives	
isotope	atomes (%)
$^{180}\text{W}$	0,13
$^{182}\text{W}$	26,3
$^{183}\text{W}$	14,3
$^{184}\text{W}$	30,67
$^{186}\text{W}$	28,6

Déterminer, à une décimale près, la masse molaire du tungstène.

1.2. Le numéro atomique du tungstène est  $Z = 74$ . Donner la configuration électronique attendue de l'atome à l'état fondamental. On indiquera quelles sont les règles classiques suivies pour effectuer cette détermination.

#### 2. Cristallographie

Le tungstène cristallise dans un réseau cubique centré de paramètre de maille  $a = 316 \text{ pm}$ .

2.1. Représenter la maille cristallographique du tungstène.

2.2. Indiquer le nombre d'atomes qu'elle contient, ainsi que la coordinence des atomes de cette maille.

2.3. Déterminer la compacité de la maille, puis calculer la masse volumique du tungstène.

## II. Comportement de l'élément tungstène en solution aqueuse

On considère les espèces chimiques :  $W_{(s)}$ ,  $WO_{2(s)}$ ,  $W_2O_{5(s)}$ ,  $WO_{3(s)}$ ,  $WO_4^{2-}_{(aq)}$ .

Le tableau suivant indique les différents couples oxydo-réducteurs que l'on étudie, ainsi que certaines des valeurs correspondantes (exprimées en Volt) des **potentiels rédox standard  $E^\circ$  en milieu acide**.

	Couple	$E^\circ(V)$
(1)	$WO_{3(s)}/W_2O_{5(s)}$	- 0,029
(2)	$W_2O_{5(s)}/WO_{2(s)}$	- 0,031
(3)	$WO_{2(s)}/W_{(s)}$	- 0,119
(4)	$WO_4^{2-}_{(aq)}/WO_{2(s)}$	.....
(5)	$WO_4^{2-}_{(aq)}/W_{(s)}$	.....

On considère généralement que la corrosion d'un métal est manifeste lorsque la concentration en espèce soluble atteint  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ : le **diagramme potentiel-pH de l'élément tungstène**, étudié dans la suite, est **tracé avec la convention  $C_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$** .

Dans un **souci d'allègement**, on utilisera la notation  $H^+$  de préférence à la notation  $H_3O^+$ .

### 1. Généralités

1.1. Indiquer les valeurs du nombre d'oxydation de l'élément tungstène dans les cinq espèces chimiques  $W_{(s)}$ ,  $WO_{2(s)}$ ,  $W_2O_{5(s)}$ ,  $WO_{3(s)}$ ,  $WO_4^{2-}_{(aq)}$ . Présenter les résultats dans un tableau ordonné par valeurs décroissantes du nombre d'oxydation.

1.2. Au vu de ces résultats, indiquer si l'équation de l'équilibre entre le trioxyde de tungstène  $WO_{3(s)}$ ,  $WO_4^{2-}_{(aq)}$ , le solvant  $H_2O$  et les ions  $H^+$  est une **demi-équation électronique**, ou non.

1.3. Ecrire cette équation, en choisissant une valeur égale à **1 pour le nombre stoechiométrique du réactif  $WO_{3(s)}$** . On donne, **pour cet équilibre noté (6) dans toute la suite,  $pK_6 = 14,05$** .

1.4. Déterminer, en fonction de  $K_6$  et de la concentration  $C_0$ , l'expression du pH séparant le domaine d'existence de  $WO_{3(s)}$  de celui de prédominance de  $WO_4^{2-}_{(aq)}$ .

1.5. *Application numérique* :  $C_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer le pH de cette frontière.

1.6. Indiquer, avec justification claire mais concise, de quel côté de cette frontière se situe le domaine d'existence de  $WO_{3(s)}$ .

## 2. Frontières Rédox

Ecrire les demi-équations électroniques des cinq couples rédox présentés dans le tableau ci-dessus.

On **supposera**, pour simplifier, qu'à la température  $T^\circ=298\text{ K}$ ,  $\frac{RT^\circ}{F}\ln(10)=0,060\text{ V}$ , la notation  $F$  désignant ici le Faraday :  $F = N_A \cdot e$ , où  $e$  représente la charge élémentaire et  $N_A$  la constante d'Avogadro.

- 2.1. Ecrire les équations des frontières correspondant aux couples (1), (2) et (3). En déduire que **l'un des domaines de prédominance est très étroit**.

**Dans toute la suite, on fera abstraction de ce domaine.**

- 2.2. Montrer que cette **approximation** conduit à remplacer deux frontières par une seule, correspondant à un nouveau couple que l'on définira ; écrire sa demi-équation électronique, notée (7), et déterminer la valeur de son potentiel standard  $E^\circ_7$  en fonction de  $E^\circ_1$  et de  $E^\circ_2$ .
- 2.3. Application numérique : calculer  $E^\circ_7$ .
- 2.4. Déterminer, en fonction de  $E^\circ_7$  et de la constante d'équilibre  $K_6$ , le potentiel rédox  $E^\circ_4$  standard du couple (4). Ecrire l'équation de la frontière correspondante, dans le diagramme potentiel-pH.
- 2.5. Montrer que le domaine d'existence de  $\text{WO}_2$  est borné supérieurement par un certain pH que l'on calculera. En quelles espèces chimiques cet oxyde se transforme-t-il au-delà de ce pH ? Comment appelle-t-on ce genre de réaction ?
- 2.6. Déterminer - et calculer - le potentiel rédox  $E^\circ_5$  standard du couple (5) en fonction de  $E^\circ_3$  et de  $E^\circ_4$ .
- 2.7. Le diagramme *partiel*  $E = f(\text{pH})$  est présenté sur le **feuillelet mobile n°1, remis avec ce sujet**. Compléter ce diagramme, en traçant la (ou les) frontière(s) manquante(s), et en indiquant les domaines d'existence ou de prédominance des espèces chimiques.
- 2.8. Rappeler les deux couples rédox mettant en jeu l'eau, et les demi-équations électroniques correspondantes ; on rappelle que  $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$ , l'échelle des  $E^\circ$  étant définie avec la convention retenue par tous pour la valeur de  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})})$ .
- 2.9. Déterminer les équations des deux frontières correspondantes Superposer le diagramme  $E = f(\text{pH})$  de l'eau au diagramme précédent. Que peut-on en déduire ?
- 2.10. Après avoir rappelé les définitions de ces termes, indiquer, sur le diagramme, les domaines d'*immunité*, de *corrosion* et de *passivation* de l'élément tungstène. Conclusion ?

**Ne pas oublier de joindre à la copie de CHIMIE le feuillelet mobile n°1, ainsi complété.**

### III. Métallurgie préparative : réduction des oxydes de tungstène par l'hydrogène

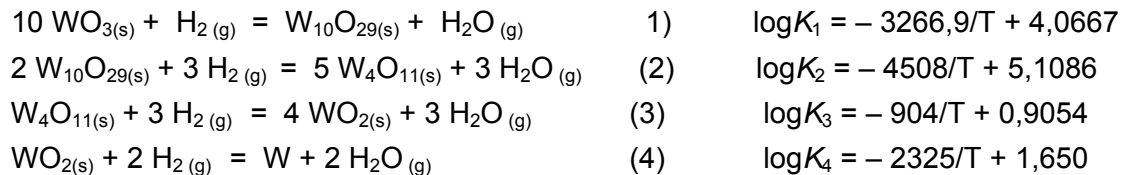
Le minerai principal du tungstène est la Scheelite ou tungstate de calcium  $\text{CaWO}_4$  (du nom du chimiste Suédois Scheele, qui, en 1781, isola l'acide tungstique à partir du tungstate de calcium, minéral blanc).

Il existe également un autre minerai économiquement exploitable, la wolframite  $[(\text{Fe}, \text{Mn}), \text{WO}_4]$ , à partir duquel le tungstène a été isolé, pour la première fois, par deux chimistes Espagnols, J.J. et F. de Elhuyar, en 1783.

L'obtention du tungstène se réalise en deux grandes étapes successives : la *métallurgie extractive* et la *métallurgie préparative*.

La calcination de l'APT :  $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , solide obtenu dans un premier temps, à partir du minerai, au cours de la *métallurgie extractive*, conduit à l'oxyde  $\text{WO}_3$ , qui est réduit, lors de la *métallurgie préparative*, par exemple par le dihydrogène gazeux  $\text{H}_2(\text{g})$ .

Cette réduction par  $\text{H}_2(\text{g})$  (qui s'oxyde pour donner de la vapeur d'eau  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ) se fait en quatre étapes, selon les réactions :



On supposera que l'activité est égale à 1 pour le métal tungstène W.

La notation  $\log$  désigne le logarithme décimal ; **il est rappelé que  $\ln(X) = \ln(10) \cdot \log(X)$**  .

Les droites correspondantes,  $\log K = f(10^3/T)$ , sont présentées dans l'annexe en fin de ce problème, l'abscisse représentant  $(10^3/T)$ , T étant exprimée en Kelvin.

Ces quatre droites ont été **numérotées**, afin d'éviter des confusions.

Sur cette même figure, l'ordonnée d'un point quelconque est égale à  $\log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}}{P_{\text{H}_2(\text{g})}}$  .

1. Pour chacun des équilibres ci-dessus, que peut-on affirmer en ce qui concerne la dépendance de l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ(T)$  par rapport à la température (justifier précisément la réponse) ? Calculer numériquement  $\Delta_r H_1^\circ$ , sachant que  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et que :  $\ln(X) = \ln(10) \cdot \log(X)$  .
2. Exprimer, pour chacune des quatre réactions (1), (2), (3) et (4) ci-dessus, la relation existant entre la constante d'équilibre  $K_i$  et la valeur, à l'équilibre entre tous les corps actifs de la réaction considérée, du rapport  $(P(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))/P(\text{H}_2(\text{g})))_{\text{éq}}$  .
3. Rappeler la définition de l'affinité chimique  $\mathcal{A}$  (lien avec la fonction G du système fermé en réaction) d'une réaction. Indiquer, **en le justifiant**, le signe de l'affinité chimique correspondant au déplacement isotherme-isobare d'un équilibre dans le sens direct ( $d\xi$  positif), puis indirect, ou rétrograde ( $d\xi$  négatif).

4. Après avoir rappelé l'**expression** de l'affinité chimique  $\mathcal{A}$  (en fonction de R, de T, de K et du quotient réactionnel), montrer que, pour chacune des quatre réactions (1), (2), (3) et (4) ci-dessus, le domaine d'existence de l'espèce oxydante contenant l'élément W se situe au-dessus de la droite  $\log K = f(10^3/T)$ .
5. Montrer, sans calcul et en exploitant la figure donnée dans l'annexe (II), qu'au-delà d'une certaine valeur de  $10^3/T$  (valeur que l'on précisera) l'oxyde  $W_4O_{11}$  est thermodynamiquement instable.

En quelles espèces chimiques l'oxyde  $W_4O_{11}$  se transforme-t-il ? Ecrire la réaction correspondante. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

6. Dans un réacteur initialement vide, placé à la **température  $T = 900$  K, maintenue constante dans toute la suite**, on introduit l'oxyde  $WO_{3(s)}$  et du dihydrogène gazeux. Indiquer la liste des espèces chimiques stables susceptibles de se former dans ces conditions, en précisant la disposition relative des droites (1), (2), (3) et (4) pour cette valeur de la température.
7. En déduire la valeur maximale du rapport  $P(H_2O_{(g)})/P(H_{2(g)})$  à ne pas dépasser, dans l'état final, pour que l'obtention du métal tungstène soit thermodynamiquement possible dans ces conditions.
8. On donne les températures standard de changement d'état du métal tungstène :  $T_{fus}(W) = 3695$  K ;  $T_{ébul}(W) = 5800$  K.  
Sous quel état physique récupère-t-on le métal tungstène ?

#### IV. Une utilisation classique du tungstène

Les lampes à incandescence sont constituées d'une ampoule de verre dans laquelle on a placé un gaz inerte ( $P \approx 1$  bar). Un filament de tungstène, parcouru par un courant électrique, est porté à une température très élevée, ce qui permet l'émission de lumière.

##### 1. Généralités

Pourquoi remplacer l'air par un gaz inerte ? Que se passerait-il si le filament était au contact de l'air ? Ecrire l'équation d'une réaction attendue.

Pourquoi l'utilisation d'un gaz inerte vous paraît-elle préférable à celle qui consiste à vider totalement l'ampoule de gaz ?

##### 2. Sublimation du tungstène

Sous l'effet de la température, le tungstène se sublime.

##### 2.1. Ecrire l'équation (1) de sublimation du tungstène.

La pression de vapeur saturante du tungstène (en bar), varie en fonction de la température, selon une loi du type :  $\log P = A + B/T$ , valable dans l'intervalle de températures :  $2600 < T < 3100$  K.

On trouve notamment les valeurs suivantes :

$$\log P(2600 \text{ K}) = -9,7158 ; \log P(3100 \text{ K}) = -6,8624.$$

2.2. Déterminer les coefficients  $A$  et  $B$  dans la loi de variation de la pression de vapeur du tungstène.

2.3. Calculer alors les pressions de vapeur aux limites du domaine de définition.  
Conclusion ?

### 3. Vitesse d'évaporation du tungstène

La *vitesse surfacique d'évaporation* du tungstène, notée  $v_s$ , est modélisée par la loi suivante :  $\log v_s = 9,34 - (46500/T)$ , valable dans l'intervalle de températures :  $2700 < T < 3500$  K.

Dans cette expression,  $v_s$  est exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

3.1. Déterminer l'expression de la surface latérale  $S$  du filament, assimilé à un cylindre de rayon  $R$  et de longueur  $\ell$ , en fonction de  $R$  et  $\ell$ .

3.2. Calculer la vitesse  $v_s$  d'évaporation surfacique du tungstène, à la température de 2800 K.

3.3. On suppose que la vitesse surfacique  $v_s$  calculée ci-dessus *reste constante* durant tout le processus (ce qui est une hypothèse hardie).

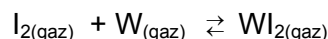
Exprimer la variation élémentaire de masse du filament,  $dm$ , due à la sublimation, en fonction de la masse volumique  $\rho$  et de la variation élémentaire du volume du cylindre,  $dV$ . En déduire la relation liant  $r$ , rayon du cylindre à l'instant  $t$ , aux grandeurs :  $v_s$ ,  $t$ ,  $\rho$ , et  $R_0$ , rayon initial du cylindre.

3.4. En déduire l'expression de la durée de vie du filament de la lampe.

Application numérique : on donne  $R_0 = 1,25.10^{-2}$  cm et la masse volumique du tungstène  $\rho = 19,25 \text{ g.cm}^{-3}$  ; calculer, dans le cadre de ce modèle, la durée de vie du filament de la lampe.

## 4. Les « lampes à iode »

Dans une lampe à diiode, le gaz inerte précédent est remplacé par de la vapeur de diiode, qui réagit avec le tungstène vapeur selon la réaction (2) :



Cet équilibre, *exothermique*, s'établit simultanément à l'équilibre (1) décrit en 2.1.

4.1. Qu'est-ce qu'une réaction exothermique ?

4.2. La modification d'un seul paramètre intensif d'équilibre conduit-elle ici à un *déplacement* ou une *rupture* d'équilibre ? Justifier votre réponse.

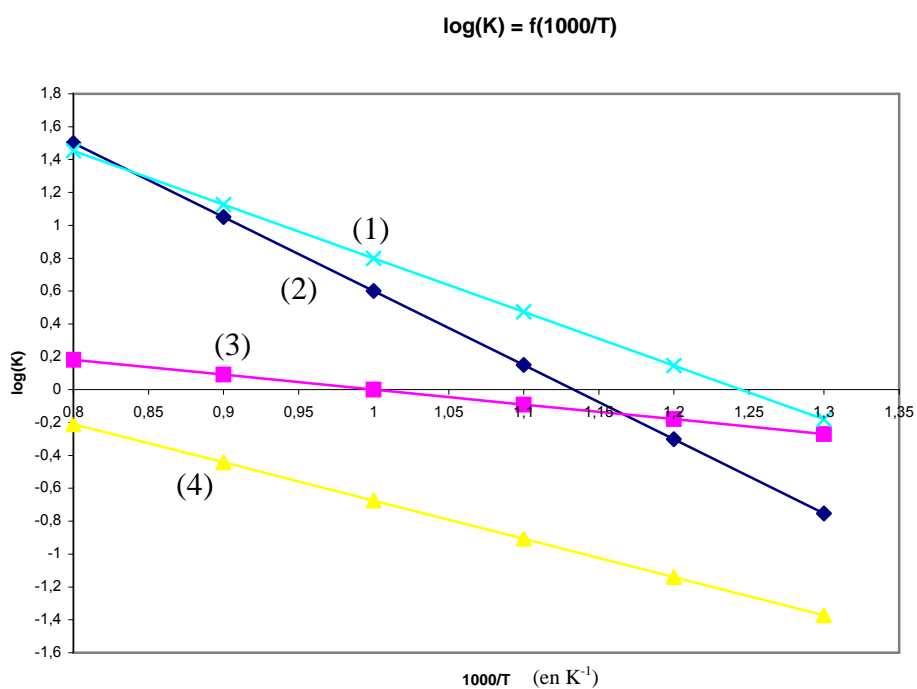
4.3. Après avoir rappelé la loi de Van't Hoff, discuter de l'influence de la température, à *pression constante*, sur le déplacement de l'équilibre (2).

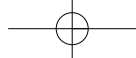
4.4. En tenant compte du fait que c'est *près du filament* que la température est la plus élevée, expliquer le fait que la durée de vie de ce filament, dans une telle atmosphère, est supérieure à celle qui a été calculée en 3.4.

## Annexe

---

**Variation de  $\log(K)$ , logarithme de la constante d'équilibre des réactions de réduction des oxydes de tungstène par le dihydrogène gazeux, en fonction de la grandeur  $(10^3/T)$ , associée à la température exprimée en Kelvin :**





DANS CE CADRE

NE RIEN ÉCRIRE

Académie : \_\_\_\_\_ Session : \_\_\_\_\_ Modèle EN.

Examen ou Concours \_\_\_\_\_ Série\* : \_\_\_\_\_

Spécialité/option : \_\_\_\_\_ Repère de l'épreuve : \_\_\_\_\_

Épreuve/sous-épreuve : \_\_\_\_\_

NOM : \_\_\_\_\_

*(en majuscules, suivi s'il y a lieu, du nom d'épouse)*

Prénoms : \_\_\_\_\_ N° du candidat

Né(e) le : \_\_\_\_\_ (le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

**Feuillet mobile n°1 (problème de chimie)**

(à remettre avec la copie de chimie)

