

Concours Banque filière PT- 2008 - épreuve de physique C

1 Isotopes et cristallographie du Tungstène

1-1 propriétés fondamentales

1-1-1 La masse molaire de l'élément naturel $M = \sum x_i \cdot M_i$ où x_i est la fraction molaire de l'isotope i et M_i sa masse molaire. Vu que le texte ne fournit pas les masses molaires atomiques de chaque isotope on prendra $M_i = A_i \text{ g/mol}$ où A_i est le nombre de masse de cet isotope.

Ainsi $M = 0.0013 \cdot 180 + 0.263 \cdot 182 + 0.143 \cdot 183 + 0.3067 \cdot 184 + 0.286 \cdot 186$

Soit $M = 183,9 \text{ g/mol}$.

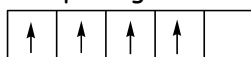
1-1-2 Pour déterminer la configuration électronique d'un élément on applique :

- le principe d'exclusion de Pauli
- la règle de Klechkowski
- et la règle de Hund.

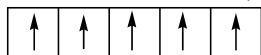
Dans le cas du tungstène W avec $Z = 74$ on a normalement pour configuration électronique :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^4$

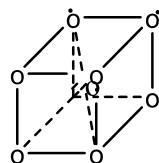
le remplissage de la sous couche 5d incomplète étant



Cependant dans un tel cas on peut s'attendre à une irrégularité de façon à avoir une sous couche interne 5d à moitié pleine : $\dots 4d^{10} 5p^6 6s^1 4f^{14} 5d^5$



1-2 cristallographie



1-2-1 maille cubique centrée

1-2-2 cette maille contient deux atomes de tungstène = 1 au centre et $1/8$ par sommet $\cdot 8$ sommets = 2

La coordinence des atomes est de 8.

1-2-3 la compacité de cette maille vaut = $2 \cdot \text{volume d'un atome} / \text{volume de la maille}$

le volume de la maille est égal à a^3

le volume d'un atome sphérique de rayon R vaut $4/3 \pi R^3$

Les atomes sont tangents, sur la diagonale du cube, de longueur $a \cdot 3^{1/2}$, on a 4 rayons d'atomes

Alors la compacité = $2 \cdot (4/3 \pi (\frac{1}{4} \cdot a \cdot 3^{1/2})^3) / (a^3) = 1/8 \cdot \pi \cdot 3^{1/2} = 0.68$

La masse volumique est :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2 \times M_{at}}{V_{maille}} = \frac{2 \times 183,9}{(316 \cdot 10^{-12}) \times 6,02 \cdot 10^{23}} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} = 19360 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2 Comportement de l'élément tungstène en solution aqueuse

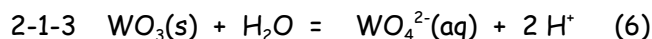
2-1 Généralités

2-1-1 Valeur du nombre d'oxydation du tungstène dans différents composés

Espèce	W(s)	WO ₂ (s)	W ₂ O ₅ (s)	WO ₃ (s)	WO ₄ ²⁻ (aq)
Nombre d'oxydation	0	4	5	6	6

Banque PT 2008

2-1-2 Les espèces $\text{WO}_3(\text{s})$ et $\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})$ ayant la même valeur du nombre d'oxydation on passe de l'une à l'autre en milieu aqueux acide par une réaction acido-basique, mais pas par une réaction rédox.

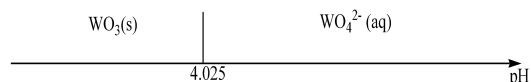


On vérifie que le passage d'une espèce à l'autre ne met pas en jeu d'échange d'électron.

2-1-4 $K_6 = (\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})) * (\text{H}^+)^2 / (\text{c}^\circ)^3$

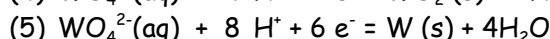
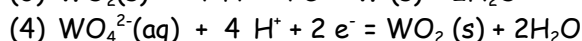
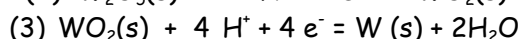
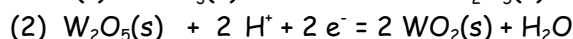
2-1-5 Soit $(\text{H}^+) = [K_6 * (\text{c}^\circ)^3 / (\text{WO}_4^{2-}(\text{aq}))]^{1/2} = [10^{-14.05} * 1 / (10^{-6})]^{1/2} = 10^{-4.025} \text{ mol/L}$
Ou $\text{pH} = 4.025$

2-1-6 $\text{WO}_3(\text{s})$ existe quand $(\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})) < 10^{-6} \text{ mol/L}$, or $(\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})) = [K_6 * (\text{c}^\circ)^3]^{1/2} / (\text{H}^+)$ donc $\text{WO}_3(\text{s})$ existera quand $(\text{H}^+) > (\text{H}^+)$ limite soit $\text{pH} < 4.025$.



2-2 Frontières rédox

Les demi-équations rédox des couples sont : (1) $2 \text{WO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{W}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$



2-2-1 La loi de Nernst pour le couple (1) s'écrit : $E_1 = E^\circ_1 + (0.06/2) * \log [(\text{H}^+)^2 / (\text{c}^\circ)^2]$

$E_1 = -0.029 - 0.06 * \text{pH}$

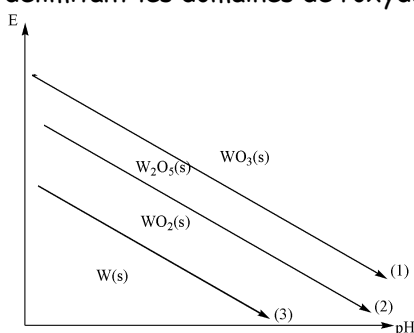
Le couple (2) on a : $E_2 = E^\circ_2 + (0.06/2) * \log [(\text{H}^+)^2 / (\text{c}^\circ)^2]$

$E_2 = -0.031 - 0.06 * \text{pH}$

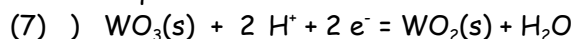
Le couple (3) on a : $E_3 = E^\circ_3 + (0.06/4) * \log [(\text{H}^+)^4 / (\text{c}^\circ)^4]$

$E_3 = -0.119 - 0.06 * \text{pH}$

On constate que ces droites seront parallèles, car même pente -0.06 , et que les deux premières seront presque confondues car ayant à peu près la même ordonnée à l'origine. Ces droites délimitant les domaines de l'oxydant au-dessus et celui du réducteur au-dessous :



Les droites (1) et (2) étant presque confondues le domaine de $\text{W}_2\text{O}_5(\text{s})$ sera très réduit ce qui conduit à considérer à la place des couples (1) et (2) seulement le couple (7) : $\text{WO}_3(\text{s}) / \text{WO}_2(\text{s})$ de demi-équation rédox :

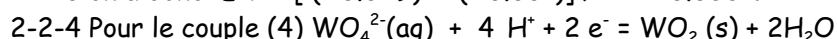


de relation de Nernst $E_7 = E^\circ_7 + (0.06/2) * \log [(\text{H}^+)^2 / (\text{c}^\circ)^2]$

A l'équilibre ces trois couples sont présents et on a $E_1 = E_2 = E_7$, tel que $E_1 + E_2 = 2 * E_7$

ou $E^\circ_1 + E^\circ_2 = 2 * E^\circ_7$

2-2-3 on a donc $E^\circ_7 = [(-0.029) + (-0.031)] / 2 = -0.030 \text{ V}$



on a la relation de Nernst: $E_4 = E^\circ_4 + (0.06/2) * \log [(\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})) * (\text{H}^+)^4 / (\text{c}^\circ)^5]$

avec $K_6 = (\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})) * (\text{H}^+)^2 / (\text{c}^\circ)^3$

Banque PT 2008

on pour $E_4 = E^{\circ}_4 + 0.03 \cdot \log [K_6 \cdot (H^+)^2 / (c^{\circ})^2] = E^{\circ}_4 + 0.03 \cdot \log [K_6] + 0.03 \cdot \log [(H^+)^2 / (c^{\circ})^2]$

or $0.03 \cdot \log [(H^+)^2 / (c^{\circ})^2] = E_7 - E^{\circ}_7$

on a alors: $E_4 = E^{\circ}_4 + 0.03 \cdot \log [K_6] + (E_7 - E^{\circ}_7)$

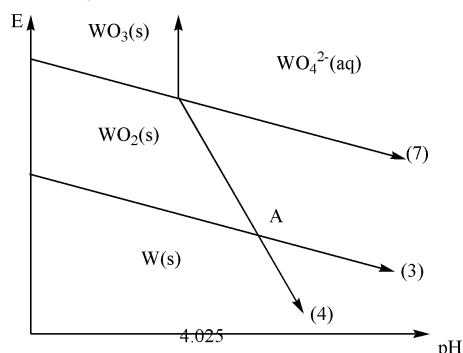
soit $E^{\circ}_4 = E^{\circ}_7 - 0.03 \cdot \log [K_6]$ car à l'équilibre $E_4 = E_7$

A.N. $E^{\circ}_4 = -0.030 - 0.03 \cdot (-14.05) = +0.3915 \text{ V}$

La frontière correspondant au couple (4) dans le diagramme potentiel-pH a pour équation celle du potentiel de ce couple (4) $E_4 = E^{\circ}_4 + (0.06/2) \cdot \log [(WO_4^{2-}(aq)) \cdot (H^+)^4 / (c^{\circ})^5]$ avec $(WO_4^{2-}(aq)) = 10^{-6} \text{ mol/L}$

soit : $E_4 = E^{\circ}_4 - 6 \cdot 0.06/2 + (0.06/2) \cdot (-4.0 \cdot \text{pH}) = 0.3915 - 0.18 - 0.12 \text{ pH}$

donc $E_4 = 0.2115 - 0.12 \text{ pH}$, cette frontière n'est à considérer que pour $\text{pH} > 4.025$ où $WO_4^{2-}(aq)$ existe.

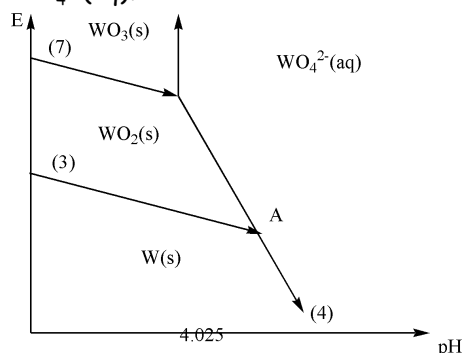


2-2-5 Avec les couples (3), (4) et (7) on a près le diagramme potentiel-pH les frontières (3) et (7) parallèles (de pentes égales à -0.06) et la frontière (4) de pente double (-0.12) :

Pour $\text{pH} < 4.025$ on a le couple (7) entre les degrés d'oxydation VI : $WO_3(s)$ et IV : $WO_2(s)$ du tungstène ;

Pour $4.025 < \text{pH} < \text{pH}_A$ on a le couple (4) entre les degrés d'oxydation VI : $WO_4^{2-}(aq)$ et IV : $WO_2(s)$ du tungstène ;

Pour $\text{pH}_A < \text{pH}$ on a le couple (5) entre les degrés d'oxydation VI : $WO_4^{2-}(aq)$ et 0 : $W(s)$ du tungstène, le degré d'oxydation IV n'existe plus, on a dismutation de $WO_2(s)$ en $W(s)$ et $WO_4^{2-}(aq)$.



La frontière entre les domaines des degrés d'oxydation VI : $WO_4^{2-}(aq)$ et 0 : $W(s)$ du tungstène étant donnée par

$E_5 = E^{\circ}_5 + (0.06/6) \cdot \log [(WO_4^{2-}(aq)) \cdot (H^+)^8 / (c^{\circ})^9]$ avec $(WO_4^{2-}(aq)) = 10^{-6} \text{ mol/L}$

soit pour la frontière $E_5 = E^{\circ}_5 + (0.06/6) \cdot (-6) + (0.06/6) \cdot (-8 \text{ pH})$

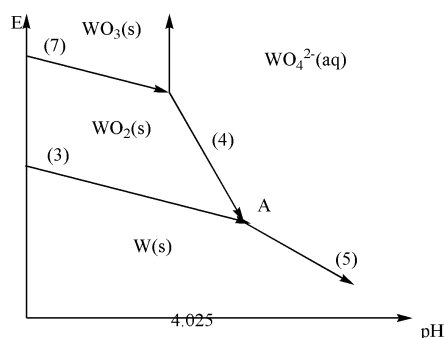
soit $E_5 = E^{\circ}_5 - 0.06 - 0.08 \text{ pH}$,

de pente moins forte que celle de la droite (4) qui elle vaut (-0.12).

On peut déterminer E°_5 par la méthode de Latimer, on obtient

Le diagramme potentiel-pH est en réalité :

Banque PT 2008



On a pH_A tel que $E_3(A) = E_4(A)$

$$E_3(A) = -0.119 - 0.06 \cdot pH_A$$

$$E_4(A) = 0.2115 - 0.12 \cdot pH_A$$

$$0.2115 + 0.119 = 0.12 \cdot pH_A - 0.06 \cdot pH_A$$

$$pH_A = 5.50$$

2-2-6 on a la relation $E_5 = E_4 = E_3$ à l'équilibre, tel que $2 E_4 + 4 E_3 = 6 E_5$ afin que les termes en log s'éliminent, alors on a $E^{\circ 5} = (2 E^{\circ 4} + 4 E^{\circ 3}) / 6$

$$A.N. E^{\circ 5} = [2 \cdot 0.3915 + 4 \cdot (-0.119)] / 6 = 0.0512 \text{ V}$$

2-2-7

Pb on ne dispose pas dans le texte du sujet du feuillet n°1 à compléter...

2-2-8 9 Les couples de l'eau O_2 / H_2O de demi-équation rédox : $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- = H_2O$

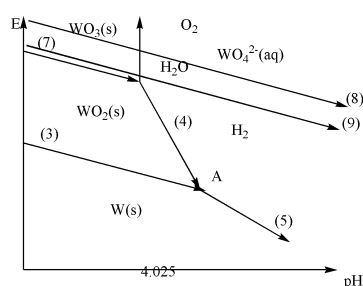
et le couple : H_2O / H_2 de demi-équation rédox $2 H^+ + 2 e^- = H_2$

2-2-9 Les couples de l'eau O_2 / H_2O de potentiel standard apparent $E_8 = 1.23 - 0.06 \text{ pH}$

H_2O / H_2 de potentiel standard apparent $E_9 = -0.06 \text{ pH}$

Donnent les équations des frontières pour ces trois espèces O_2 , H_2O et H_2 , si on prend des pressions en O_2 et H_2 égales à 1 bar.

Elles sont placées sur ce diagramme :



2-2-10 On voit que le tungstène n'est pas stable dans l'eau, il se fera oxyder en $WO_4^{2-}(aq)$ à $pH > 4.025$, ce domaine est le **domaine de corrosion**, où le métal n'a pas son domaine de stabilité

χομμυν απεχ χελυι δε λ·εαυ, ετ ο| ιλ σε φαιτ οξψδερ εν υνε εσπ|χε σολυβλε€: $WO_4^{2-}(\alpha\theta)$.

Pour $pH < 4.025$ le tungstène est oxydé par l'eau en une espèce insoluble : $WO_3(s)$ couche d'oxyde insoluble qui protégera le métal d'une attaque ultérieure = **zone de passivation**

Enfin le tungstène ne connaît pas de **zone d'immunité** : où il ne serait pas attaqué par l'eau..

3 Métallurgie préparative réduction des oxydes de tungstène par l'hydrogène

Banque PT 2008

3-1 on a $\ln K = -\Delta_r G^\circ / RT = -\Delta_r H^\circ / RT - \Delta_r S^\circ / R = \ln(10) * \log K$

soit $\log K = (1 / \ln(10)) * [(-\Delta_r H^\circ / R) (1/T) - \Delta_r S^\circ / R]$

ici on a $\log K = a * (1/T) + b$

donc $a = (1 / \ln(10)) * (-\Delta_r H^\circ / R)$ a est un facteur indépendant de T, donc $\Delta_r H^\circ$ est indépendant de T

$\Delta_r H^\circ_1 = -8.314 * (-3266.9) \times \ln(10) = 62540 \text{ J/mol} = 62.54 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_r H^\circ_2 = 86.30 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_r H^\circ_3 = 17.305 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_r H^\circ_4 = 44.51 \text{ kJ/mol}$

3-2 pour la réaction

(1) $\text{WO}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{W}_{10}\text{O}_{29}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ avec $K_1 = P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$

(2) $2 \text{W}_{10}\text{O}_{29}(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 5 \text{W}_4\text{O}_{11}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ avec $K_2 = [P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)]^3$

(3) $\text{W}_4\text{O}_{11}(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 4 \text{WO}_2(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ avec $K_3 = [P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)]^3$

(4) $\text{WO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{W}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ avec $K_4 = [P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)]^2$

l'activité de chacun des solides étant considérée comme égale à 1.

3-3 L'affinité chimique de la réaction d'équation $\sum \nu_i A_i = 0$, à l'avancement ξ , à la température T, sous la pression P, est par définition :

$$A(\xi, T, P) = -(\partial G(\xi, T, P) / \partial \xi)_{T, P} = -\Delta_r G(\xi, T, P)$$

La condition d'évolution étant $A * d\xi > 0$, on aura

- $A < 0$ pour $d\xi < 0$ évolution rétrograde ;
- $A > 0$ pour $d\xi > 0$ évolution dans le sens direct.

3-4 on a $RT \ln K = RT * \ln(10) * \log K = A^\circ = -\Delta_r G^\circ$

alors $A = RT * [\ln K - \ln Q]$ où Q est le quotient de la réaction pour un avancement ξ .

Soit $n_{1.0}$ le nombre de mole initial de $\text{H}_2(\text{g})$ et $n_{2.0}$ le nombre de mole initial de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Alors $Q_1 = [(n_{2.0} + \xi) / (n_{1.0} - \xi)]$ et $A_1 = RT * \ln(10) * [\log K_1 - \log [(n_{2.0} + \xi) / (n_{1.0} - \xi)]]$

$$A_2 = RT * \ln(10) * [\log K_2 - 3 \log [(n_{2.0} + 3\xi) / (n_{1.0} - 3\xi)]]$$

]]

$$A_3 = RT * \ln(10) * [\log K_3 - 3 \log [(n_{2.0} + 3\xi) / (n_{1.0} - 3\xi)]]$$

]]

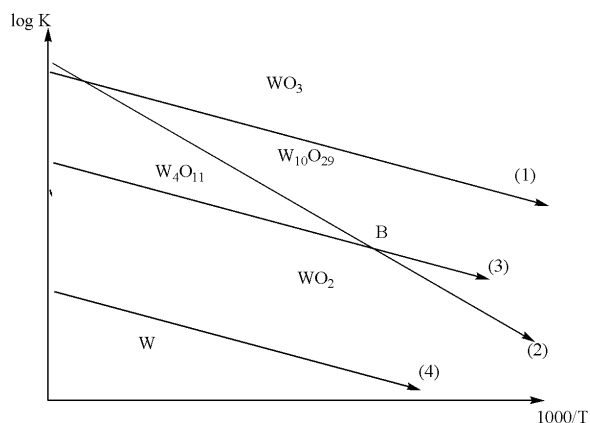
$$A_4 = RT * \ln(10) * [\log K_4 - 2 \log [(n_{2.0} + 2\xi) / (n_{1.0} - 2\xi)]]$$

]

Le domaine d'existence de l'espèce oxydante est celui pour lequel la réaction se ferait spontanément dans un sens rétrograde, restituant cette forme oxydée du tungstène, soit pour $A < 0$, ce qui nécessite $\log Q > \log K$; soit pour un point situé au dessus de la droite on a l'état du système qui correspond à $\log Q > \log K$, le domaine de stabilité de la forme oxydée du tungstène est donc situé au-dessus de la droite $\log K = f(1000/T)$.

3.5 La forme oxydée étant stable au-dessus de la droite $\log K = f(1/T)$ on a

Banque PT 2008



On remarque que pour $1000/T > 1000/T(B)$ W_4O_{11} n'a plus de domaine d'existence., il est instable et se dismute en $W_{10}O_{29}$ et WO_2 .

L'équation de cette réaction est : $a W_4O_{11} = b W_{10}O_{29} + c WO_2$.

On a les relations $4a \cdot 22/4 = 10b \cdot 29/10 + c \cdot 2 \cdot 2/1$ qui traduit la compensation des variations des nombres d'oxydation. Ce qui équivaut à : $22a = 29b + 2c$

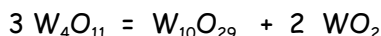
Et $4a = 10b + c$ qui traduit la conservation des atomes de tungstène W

Enfin $11a = 29b + 2c$ qui traduit la conservation des atomes d'oxygène O, ce qui est exactement la première relation que celle traduisant la compensation des variations des nombres d'oxydation.

On a finalement le système : $11a = 29b + 2c$

$$4a = 10b + c$$

La solution de ce système est $a = 3b$ et $c = 2b$, en prenant $b = 1$ on a pour équation de la réaction chimique :



3-6 à 900K on a $\log K1 = 0.4368$

$$\log K2 = 0.0997$$

$$\log K3 = -0.0990$$

$$\log K4 = -0.9333$$

ce qui montre que la droite (2) est au-dessus de la droite (3), soit que $900K < T_B$, chacun des composés : W_4O_{11} , $W_{10}O_{29}$, WO_2 et W a son domaine de stabilité et peut se former selon la valeur des pressions en dihydrogène et en eau.

3-7 à 900K on a $\log K4 = -0.9333 = \log [P(H_2O) / P(H_2)]^2$ pour que le tungstène W(s) soit stable il faut avoir $\log Q < \log K$, soit $\log Q < -0.9333$,

ou encore $\log [P(H_2O) / P(H_2)] < (-0.9333) / 2$,

ou $[P(H_2O) / P(H_2)] < 10^{-0.9333/2}$

ou $[P(H_2O) / P(H_2)] < 0.3415$.

3-8 La valeur de 900K étant inférieure à la valeur des températures de fusion et d'ébullition du tungstène, on le récupérera à l'état solide.

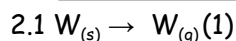
IV. Une utilisation classique du tungstène

1. Généralités

Remplacer l'air par un gaz inerte permet d'éviter l'oxydation du tungstène par le dioxygène présent dans l'air qui aurait lieu selon la réaction : $W + O_2 \rightarrow WO_2$

Un gaz inerte à la pression P est plus facile à installer dans une ampoule qu'un vide très poussé, d'où le choix fait.

2. Sublimation du tungstène



2.2

$$\left. \begin{aligned} \log P_{2600} &= A + \frac{B}{2600} = -9,7158 \\ \log P_{3100} &= A + \frac{B}{3100} = -6,8624 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} B = \frac{-9,7158 + 6,8624}{\frac{1}{2600} - \frac{1}{3100}} = -46,0 \cdot 10^3 \\ A = \frac{46,0 \cdot 10^3}{2600} - 9,7158 = 7,98 \end{cases}$$

On a donc $\boxed{\log P = 7,98 - \frac{46,0 \cdot 10^3}{T}}$

Aux limites du domaine de définition, on a :

$$\log P_{2600} = -9,7158 \Rightarrow P_{2600} = 10^{-9,7158} = 1,92 \cdot 10^{-10} \text{ bar}$$

et $\log P_{3100} = -6,8624 \Rightarrow P_{3100} = 10^{-6,8624} = 1,37 \cdot 10^{-7} \text{ bar}$

Conclusion : la pression de vapeur saturante du tungstène est beaucoup plus élevée à 3100 K qu'à 2600 K, mais toujours très faible...

3. Vitesse d'évaporation du tungstène

3.1 La surface latérale est $S = 2 \times \pi \times R \times l$

3.2 à 2800 K, on a : $\log v_s = 9,34 - \frac{46500}{2800} = -7,27$ et donc

$$v_s = 10^{-7,27} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = 5,4 \cdot 10^{-8} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.3 On a : $m = \rho \times V$ et donc $dm = \rho \times dV$

Par ailleurs : $V_t = \pi \times r^2 \times l$; $S_t = 2\pi \times r \times l$; $m_t = \rho \times V_t = \rho \times \pi \times r^2 \times l$

et donc $\frac{m_t}{S_t} = \frac{\rho \times r}{2}$ or $v_s = -\frac{d\left(\frac{m_t}{S_t}\right)}{dt} = -\frac{\rho}{2} \times \frac{dr}{dt}$ et comme on peut considérer que v_s reste constant durant tout le processus, on peut réaliser l'intégration suivante :

$$-\rho \times \int_{R_0}^r dr = 2 \times v_s \times \int_0^t dt, \text{ ce qui donne } \rho \times (R_0 - r) = 2 \times v_s \times t, \text{ soit : } r = R_0 - \frac{2 \times v_s \times t}{\rho}$$

3.4 La durée de vie T du filament est telle que $r_T = R_0 - \frac{2 \times v_s \times T}{\rho} = 0$, soit : $T = \frac{\rho \times R_0}{2 \times v_s}$.

$$T = \frac{19,25 \times 1,25 \cdot 10^{-2}}{2 \times 10^{-7,27}} = 2,23 \cdot 10^6$$

A.N. : s = 25 jours 18 h 13 min 53 s soit près de 26 jours.

4. Les « lampes à iode »

Une réaction exothermique est une réaction qui dégage de la chaleur.

Banque PT 2008

Dans ce cas où tous les réactants sont gazeux, la modification d'un paramètre intensif entraîne juste un déplacement d'équilibre ; par exemple, si on augmente la température, la réaction se déplace de droite à gauche, si on augmente la pression, la réaction se déplace de gauche à droite (entraînant une diminution du nombre de moles gazeuses)...

Loi de Van't Hoff :
$$\frac{d \ln(K^0(T))}{dt} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Dans la mesure où $\Delta_r H^0 > 0$, une élévation de température à pression (et composition) constantes entraîne une évolution du système de droite à gauche (c.à.d. dans le sens endothermique de la réaction). Inversement, une diminution de température entraîne une évolution du système de gauche à droite.

Dans le cas des lampes à iode, le tungstène gazeux réagit, tout du moins en partie avec le diiode pour donner un iodure de tungstène. Le tungstène gazeux est donc consommé mais du fait de la température élevée au voisinage du filament, l'équilibre entre le tungstène et le diiode est déplacé vers la régénération du tungstène gazeux qui à son tour va pouvoir redonner du tungstène solide, celui-ci avec un peu de chance se redéposera sur le filament, d'où une durée de vie plus longue pour ce filament, dans une telle atmosphère.