



Concours Nationaux d'Entrée aux Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session 2009

Concours Mathématiques et Physique

Épreuve de Chimie

Date : Mardi 02 Juin 2009	Heure : 8 H		Durée : 2 H		Nombre de pages : 5	
	Partie I	Partie II	Partie III	Partie IV	Partie V	Partie VI
Barème /20	1,50 pt	4,25 pts	1,75 pt	4,00 pts	3,50 pts	5,00 pts

Cet énoncé comporte quatre pages de texte et un document annexe (page 5).

Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.

L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.

L'utilisation des téléphones portables en salle d'examen est strictement interdite.

Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

DÉBUT DE L'ÉNONCÉ

Le vanadium a été découvert en 1801. Son nom vient de Vanadis, déesse de la beauté dans la mythologie scandinave. Le vanadium est un métal gris-blanc, mou et ductile. Il ne réagit pas avec l'air humide, ni avec la plupart des bases et des acides à la température ambiante. Il réagit avec les acides concentrés. Il se trouve principalement dans les minerais de patronite (VS_4) et de vanadinite [$Pb_5(VO_4)_3Cl$]. Associé avec d'autres métaux, le vanadium constitue des alliages durs et résistants. Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) est utilisé comme catalyseur, colorant et fixateur.

Données (à 298 K)

Numéro atomique du vanadium : 23.

Masses molaires ($g \cdot mol^{-1}$) : vanadium $M_V = 50,9$ et zirconium $M_{Zr} = 91,2$.

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

Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 J \cdot K^{-1} mol^{-1}$.

$\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x)$ (en volt).

PARTIE I : Structure électronique : (1,50 pt).

I-1) Citer les règles à appliquer lors du remplissage des niveaux électroniques.

I-2) Écrire la structure électronique du vanadium dans son état le plus stable.

I-3) Déduire ses états d'oxydation les plus probables.

I-4) Parmi ces degrés d'oxydation, quels sont les plus stables ?

PARTIE II : Empilement métallique et composés interstitiels : (4,25 pts).

Le vanadium a une masse volumique $\rho = 6,11 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. Il cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille $a = 3,028 \text{ \AA}$.

II-1) Trouver le type de réseau du vanadium.

II-2) Établir l'expression donnant le rayon métallique du vanadium R_V . Le calculer.

II-3) Cet empilement est-il compact ? Justifier en calculant la compacité.

II-4) Représenter une projection cotée de la maille et de son contenu selon l'axe c .

II-5) Représenter sur deux projections cotées différentes de la maille selon l'axe c :

- a- les sites octaédriques représentés par le motif « O »,
- b- les sites tétraédriques représentés par le motif « T ».

Pour le vanadium, il existe trois composés interstitiels de même réseau cubique : l'hydruure VH_2 , le carbure VC et le nitrure VN . Dans chacun de ces trois composés un seul type de site est saturé.

II-6) Préciser le type de réseau cubique décrit par le vanadium dans ces composés.

II-7) Dans quel type de sites interstitiels seront logés les atomes d'hydrogène ?

II-8) Dans quel type de sites interstitiels seront logés les atomes de carbone ?

II-9) En utilisant le rayon R_V de la question II-2, établir l'expression du paramètre a_{VH_2} de la maille de l'hydruure de vanadium sachant que le rayon de l'atome d'hydrogène vaut $R_H = 0,534 \text{ \AA}$. On supposera que les atomes d'hydrogène sont tangents aux atomes de vanadium.

II-10) Attribuer, en le justifiant, les valeurs des paramètres de maille suivants $a_1 = 4,137 \text{ \AA}$ et $a_2 = 4,172 \text{ \AA}$ aux composés VC et VN .

II-11) Établir les expressions des rayons R_C et R_N des atomes de carbone et d'azote. Les calculer.

II-12) Représenter une projection cotée, selon l'axe c , de la maille et de son contenu de l'hydruure insaturé de formule VH de même réseau que les composés précédents.

PARTIE III : Structures ioniques : (1,75 pt).

Dans l'oxyde de vanadium VO la liaison $V-O$, supposée ionique pure, a une longueur $d_{V-O} = 2,036 \text{ \AA}$. Si le rayon de l'ion O^{2-} vaut $R_{O^{2-}} = 1,320 \text{ \AA}$:

III-1) Calculer le rayon de l'ion vanadium $R_{V^{2+}}$.

III-2) Faire un dessin de la maille de cet oxyde avec son contenu.

III-3) Calculer son paramètre de maille a_{VO} .

III-4) Quels sont le nombre et le polyèdre de coordinence des cations ?

PARTIE IV : Diagramme de Pourbaix : (4,00 pts).

On considère le diagramme de Pourbaix simplifié du vanadium représenté sur la figure au document annexe.

IV-1) Attribuer sur la figure (à rendre avec la copie) les domaines numérotés de 1 à 7 aux espèces suivantes : $V(s)$, V^{2+} , V^{3+} , $(VO)^{2+}$, $(VO_2)^+$, $V_2O_2(s)$ et $V_2O_3(s)$.

IV-2) Désigner sur la figure les domaines de corrosion, de passivation et d'immunité.

IV-3) Établir l'expression des équations des courbes frontières nommées (a), (b) et (c) pour une concentration des espèces en solution C_{tra} .

IV-4) Trouver l'expression du pH de formation d'une mole de $V_2O_2(s)$ en fonction de K_a du couple acido-basique $V^{2+}/V_2O_2(s)$ et de C_{tra} .

PARTIE V : Diagrammes d'Ellingham : (3,50 pts).

Les diagrammes d'Ellingham du vanadium et du carbone pour des températures comprises entre 0 et 2000°C sont donnés ci-dessous.

V-1) Écrire l'équation de l'oxydation du vanadium en V_2O_5 relative à une mole de dioxygène pour des températures comprises entre 1000 et 1500°C en précisant les états physiques des réactifs et des produits.

V-2) Exprimer l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température, des enthalpies standard de formation des produits et des réactifs et de leurs entropies standard en respectant l'approximation d'Ellingham.

V-3) En utilisant le diagramme ci-dessous, exprimer numériquement l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température en kelvin.

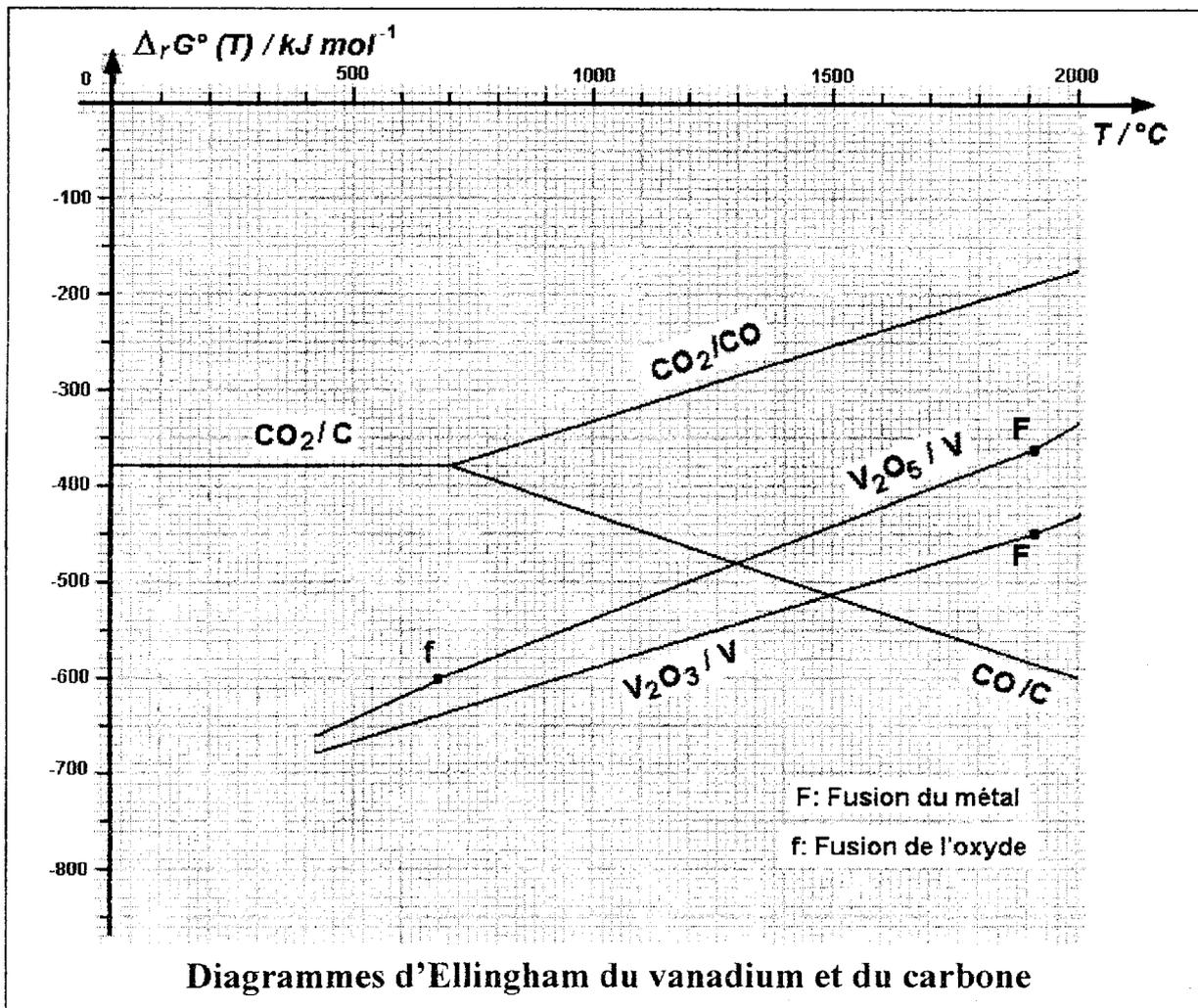
V-4) En déduire l'enthalpie standard de formation du composé V_2O_5 sachant que son enthalpie de fusion vaut $\Delta_{\text{fus}} H_{V_2O_5(\text{sd})}^\circ = 64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

V-5) Écrire la réaction de réduction de l'oxyde V_2O_3 solide par du carbone pour $T < 1900^\circ\text{C}$.

V-6) Monter graphiquement que cette réaction n'est possible qu'à partir d'une température T_i .

V-7) Donner cette température en kelvin.

V-8) Y a-t-il un sous-produit de cette réaction auquel on pourrait s'attendre ? Lequel ?



PARTIE VI : Diagramme d'équilibre de phases : (5,00 pts).

Sur la figure ci-dessous est présenté le diagramme binaire solide-liquide du couple vanadium (V)-zirconium (Zr) sous la pression normale.

VI-1) Donner la signification des températures $T_1 = 2183$ K, $T_2 = 2128$ K et $T_3 = 1136$ K.

VI-2) Quelle est la nature de la miscibilité solide-solide ? Justifier.

VI-3) Que représentent les points C et D ?

VI-4) Quel est le type de fusion du composé intermédiaire stœchiométrique C_1 ? Donner les caractéristiques de ce composé.

VI-5) Trouver sa formule.

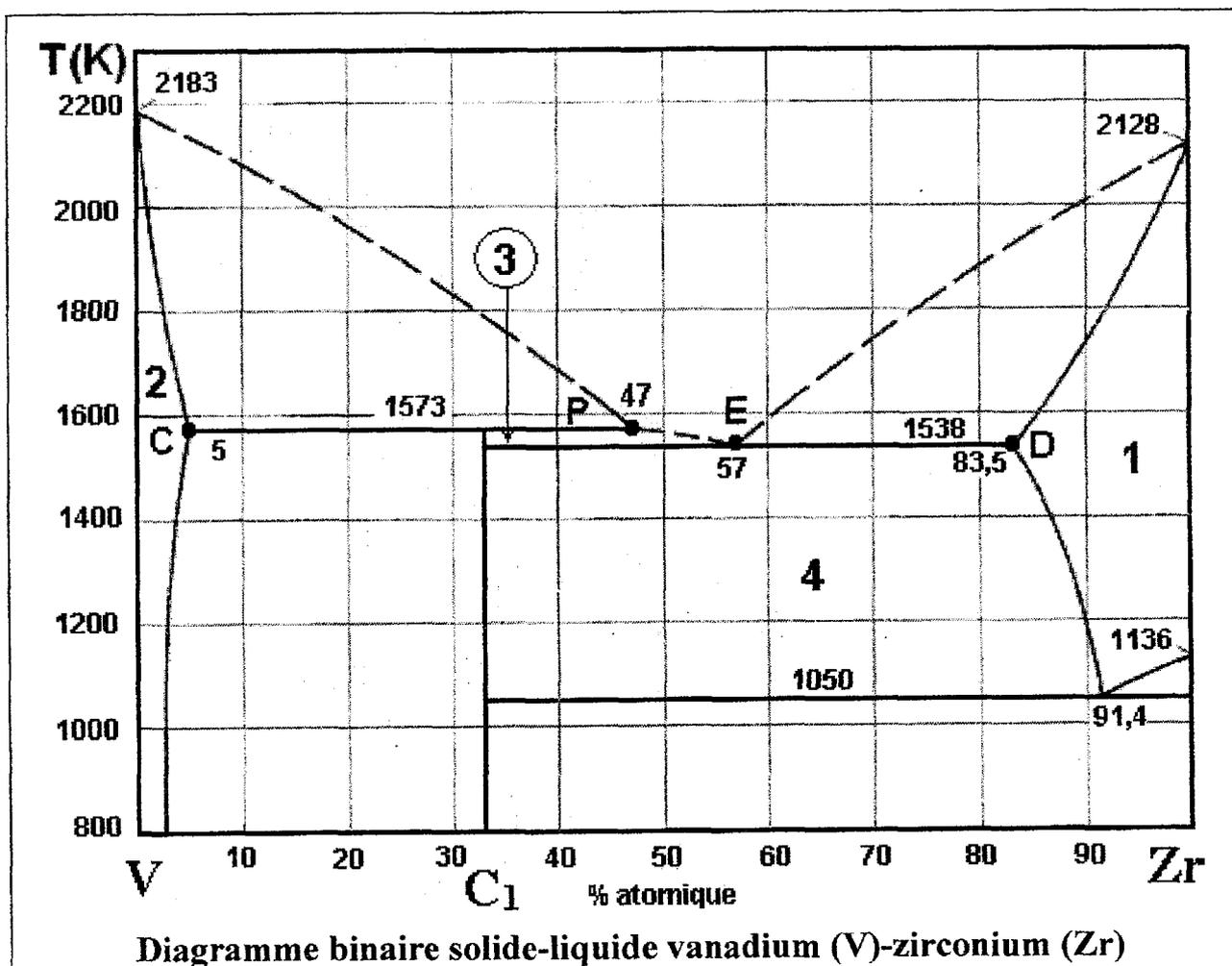
VI-6) Indexer les domaines numérotés 1, 2, 3 et 4.

VI-7) Quel est le nom de la courbe représentée en trait discontinu ?

VI-8) Nommer et écrire les équilibres qui se produisent à 1573 K et à 1538 K.

VI-9) Établir les expressions puis calculer les masses de vanadium (m_V) et de zirconium (m_{Zr}) à mélanger pour avoir $m = 100$ g de mélange de composition $X_{Zr} = 0,4$.

VI-10) Ce mélange est porté à 1800 K puis refroidi à 1200 K. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique qui accompagne ce refroidissement en commentant chaque accident thermique.

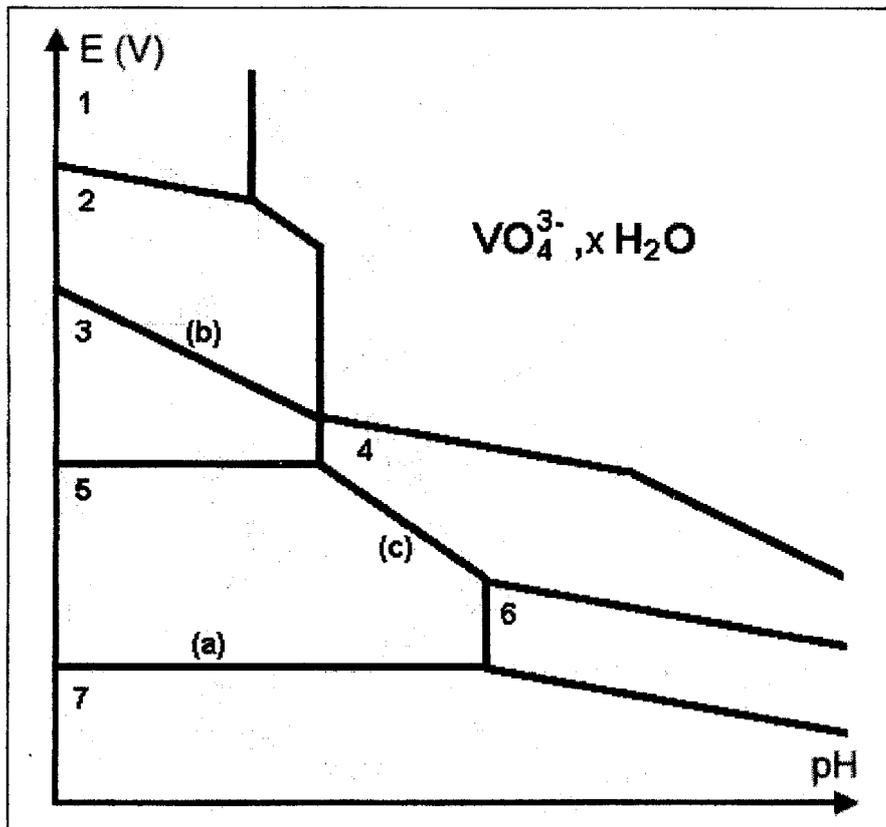


FIN DE L'ÉNONCÉ

Session : Concours :
 Epreuve de :
 Nom : Prénom (s) :
 Institution d'origine :

Identifiant : Série :

Annexe : Diagramme de Pourbaix simplifié du vanadium



À RENDRE AVEC LA COPIE