



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

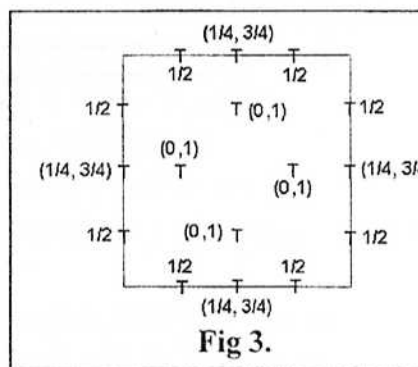
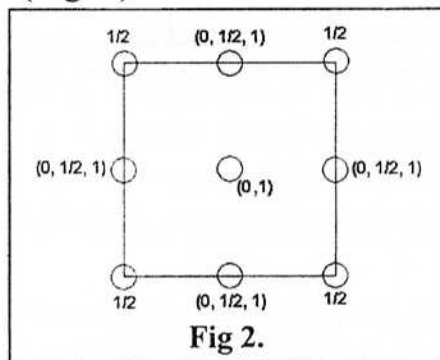
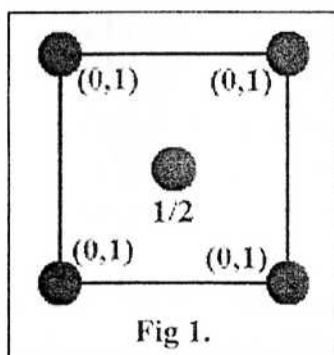
Concours Mathématiques et Physique
Epreuve de Chimie
CORRIGE avec barème sur 40 points

PARTIE I : Structure électronique (3,0 pts)

- 1,5 I-1) Règle de Klechkovsky, règle de Hund et principe d'exclusion de Pauli.
0,5 I-2) Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ ou alors $[Ar] 3d^3 4s^2$.
0,5 I-3) Les états d'oxydation les plus probables : +2, +3, +4, +5.
0,5 I-4) Les états d'oxydation les plus stables : +5, +3.

PARTIE II : Empilement métallique et composés interstitiels (8,5 pts)

- 1 II-1) Type de réseau du vanadium : $Z = \frac{\rho \cdot a^3 \cdot N}{M_{Zr}} \Rightarrow Z=2 \Rightarrow$ Le réseau est centré I.
0,5 II-2) $R_V = \frac{a \cdot \sqrt{3}}{4} \Rightarrow R_V = 1,311 \text{ \AA}$.
1 II-3) Non, cet empilement n'est pas compact car $C=0,68 < 0,74$.
0,5 II-4) Projection cotée de la maille et de son contenu selon l'axe c. (Fig 1.)
0,5 II-5-a) Sites octaédriques (Fig 2.)
0,5 II-5-b) Sites tétraédriques (Fig 3.)



- 0,5 II-6) En se basant sur les atomicités des composés cités, seul le mode F est à retenir.
0,5 II-7) Les atomes d'hydrogène seront logés dans les sites tétraédriques.
0,5 II-8) Les atomes de carbone ou d'azote seront logés dans les sites octaédriques.
0,5 II-9) $R_V + R_{II} = a_{VII} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4}$ et $a_{VII} = (R_V + R_{II}) \cdot \frac{4}{\sqrt{3}} \Rightarrow a_{VII} = 4,261 \text{ \AA}$.

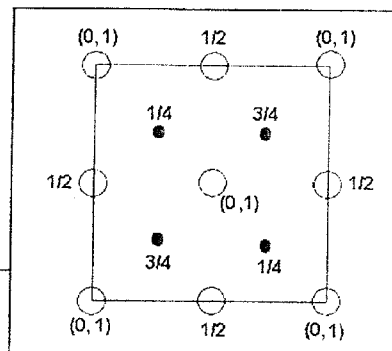
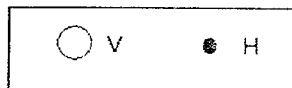
0,5 **II-10)** L'atome d'azote étant plus petit que l'atome de carbone, $a_1=4,137\text{\AA}$ serait le paramètre de maille du nitrure VN et $a_2=4,172\text{\AA}$ celui du carbure VC.

II-11) $a_1=2(R_N + R_V)$ et $R_N = \frac{a_1}{2} - R_V$

0,5 de même $a_2=2(R_C + R_V)$ et $R_C = \frac{a_2}{2} - R_V$

0,5 $R_N = 0,757 \text{\AA}$ et $R_C = 0,775 \text{\AA}$

1 **II-12)** Projection cotée de la maille du composé VH.



PARTIE III : Structures Ioniques (3,5 pts)

0,5 **III-1)** $R_{V^{2+}} = d_{V-O} - R_{O^{2-}} \Rightarrow R_{V^{2+}} = 0,716 \text{\AA}$

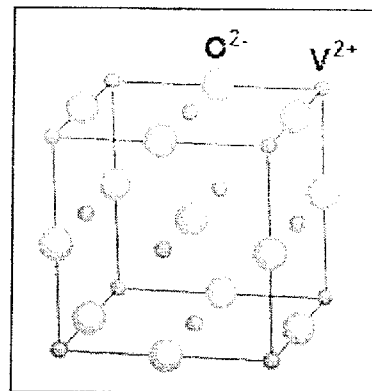
0,5 **III-2)** La structure du composé de formule VO est du type

1 NaCl car $\frac{R_{V^{2+}}}{R_{O^{2-}}} = \frac{0,716}{1,320} = 0,54 \Rightarrow 0,41 \leq \frac{R_{V^{2+}}}{R_{O^{2-}}} \leq 0,73$

0,5 **III-3)** $a_{VO} = 2 \cdot d_{V-O} \Rightarrow a_{VO} = 4,072 \text{\AA}$

0,5 **III-4)** Le nombre de coordination des cations est 6 anions.

0,5 Le polyèdre de coordination des cations est un octaèdre.



PARTIE IV: Diagramme de Pourbaix (8,0 pts)

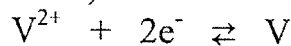
IV-1)	Espèce	V	V ²⁺	V ₂ O ₂	V ³⁺	V ₂ O ₃	(VO) ²⁺	(VO ₂) ⁺
1	N. O. du vanadium	0	+II	+II	+III	+III	+IV	+V

1 Voir figure ci-contre.

1 **IV-2)** Voir figure ci-contre.

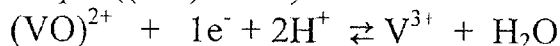
IV-3) Expression des équations des courbes frontières :

0,5 (a) Couple (V²⁺/V)



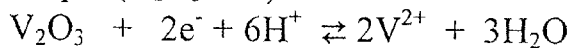
$$E_a = E_a^0 + 0,03 \cdot \log C_{tra}$$

0,5 (b) Couple ((VO)²⁺/V³⁺)



$$E_b = E_b^0 - 0,12pH$$

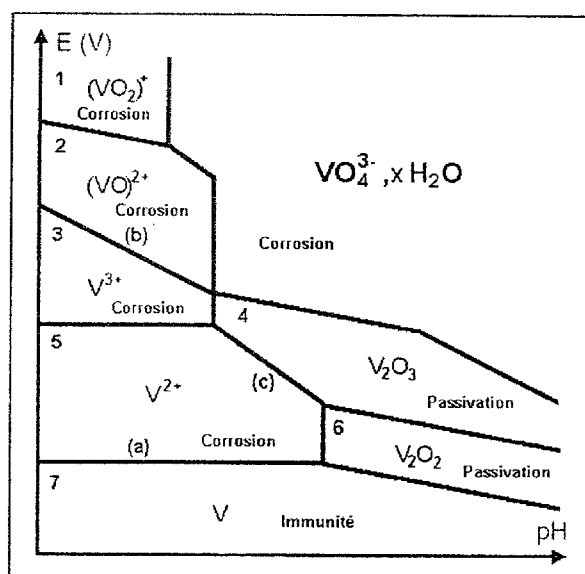
0,5 (c) Couple (V₂O₃/V²⁺)



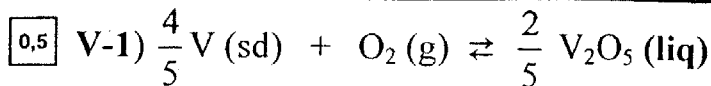
$$E_c = E_c^0 - 0,18pH - 0,06 \cdot \log C_{tra}$$

1 **IV-4)** $2V^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons V_2O_2 + 4H^+$

1 $K_a = \frac{[H^+]^4}{[V^{2+}]^2} \Rightarrow pH = \frac{1}{4} pK_a - \frac{1}{2} \log C_{tra}$



PARTIE V: Diagramme d'Ellingham (7,0 pts)



1 V-2) $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \Rightarrow \Delta_r G^\circ = \frac{2}{5} \Delta_r H^\circ_{\text{V}_2\text{O}_5(\text{liq})} - T \left(\frac{2}{5} S^\circ_{\text{V}_2\text{O}_5(\text{liq})} - S^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} - \frac{4}{5} S^\circ_{\text{V}(\text{sd})} \right)$

1 V-3) On prendra 2 points sur la courbe $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}$ de coordonnées (T, $\Delta_r G^\circ$) :
Par exemple les points f et F : (680; -600) et (1910, -360)

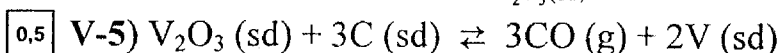
1 Ce qui donne en kelvin et kJ.mol^{-1} : (953, -600) et (2183, -360)

$\Delta_r S^\circ = 0,195 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} (\pm 0,005)$ et $\Delta_r H^\circ = -785 \text{ kJ.mol}^{-1} (\pm 5)$.

$\Delta_r G^\circ = -785 + T (0,195) \text{ kJ.mol}^{-1}$

0,5 V-4) $\Delta_r H^\circ = \frac{2}{5} (\Delta_r H^\circ_{\text{V}_2\text{O}_5(\text{sd})} + \Delta_{\text{fus}} H^\circ_{\text{V}_2\text{O}_5}) \Rightarrow \Delta_r H^\circ_{\text{V}_2\text{O}_5(\text{sd})} = \frac{5}{2} \Delta_r H^\circ - \Delta_{\text{fus}} H^\circ_{\text{V}_2\text{O}_5}$

0,5 $\Delta_r H^\circ_{\text{V}_2\text{O}_5(\text{sd})} = -2026 \text{ kJ.mol}^{-1} (\pm 10)$



V-6) La température d'équilibre T_i de cette réaction est obtenue par l'intersection des diagrammes d'Ellingham des couples $\text{V}_2\text{O}_3/\text{V}$ et CO/C .

0,5 Pour $T \geq T_i$ $\Delta_r G^\circ_{\text{CO}/\text{C}} \leq \Delta_r G^\circ_{\text{V}_2\text{O}_3/\text{V}}$. Donc, à partir de T_i le carbone réduira spontanément V_2O_3 en vanadium et donnera du CO.

0,5 V-7) Graphiquement : $T_i = 1773 \text{ K} (\pm 20)$

1 V-8) Oui, Il est possible, par exemple, de former des carbures de vanadium comme celui présenté dans la partie II de formule VC.

PARTIE VI: Diagramme d'équilibre de phase (10,0 pts)

0,5 VI-1) $T_1 = 2183 \text{ K}$: fusion du vanadium pur. $T_2 = 2128 \text{ K}$: fusion du zirconium pur.

0,5 $T_3 = 1136 \text{ K}$: transition de phase solide-solide du zirconium pur. Soit Zr_α et Zr_β les variétés solides respectivement à basse et à haute température.

VI-2) A l'état solide :

0,5 • L'existence d'une courbe de miscibilité de côté du vanadium prouve la **solubilité partielle du zirconium dans le vanadium**. Soit (sln. sd. V).

0,5 • L'absence d'une courbe de miscibilité de côté du zirconium variété α (Zr_α) pour $T < T_3$ prouve la solubilité nulle du vanadium dans le zirconium α .

0,5 • La présence d'une courbe de miscibilité de côté du zirconium variété β (Zr_β) prouve la solubilité partielle du vanadium dans le zirconium β . Soit (sln. sd. Zr).

0,5 VI-3) Le point C représente la solution solide (sln. sd. V) la plus riche en zirconium.

Le point D représente la solution solide (sln. sd. Zr) la plus riche en vanadium.

0,5 VI-4) Le composé intermédiaire stœchiométrique C_1 est à **fusion non congruente**.

1 **Caractéristiques** : de composition $X_{\text{Zr}}^{\text{C}_1} = 33,3 \%$; Il se décompose à 1573 K en donnant un liquide représenté par le point P à 47% en Zirconium et la (sln. sd. V) représentée par le point C.

0,5 VI-5) Formule de C_1 : $X_{\text{Zr}}^{\text{C}_1} = 33,3 \% \Rightarrow \text{C}_1$ de formule V_2Zr .

0,5 VI-6) Indexation des domaines :

1 : (sln. sd. Zr).

2 : (sln. sd. V).

3 : Liquide + Solide C_1 .

4 : Solide C_1 + (sln. sd. Zr).

0,5 VI-7) La courbe discontinue est le **liquidus**.

0,5 VI-8) A 1573K équilibre péritectique : Liquide P + (sln. sd. V) (C) \rightleftharpoons Solide C_1

0,5 A 1538K équilibre eutectique : Liquide E \rightleftharpoons Solide C_1 + (sln. sd. Zr) (D)

VI-9)
$$\begin{cases} m = m_V + m_{Zr} \\ X_{Zr} = \frac{\frac{m_{Zr}}{M_{Zr}}}{\frac{m_{Zr}}{M_{Zr}} + \frac{m_V}{M_V}} \Rightarrow m_V = \frac{1}{1 + \frac{X_{Zr} M_{Zr}}{(1 - X_{Zr}) M_V}} \text{ et } m_{Zr} = m - m_V \end{cases}$$

A.N. $m_V = 45,6 \text{ g}$ et $m_{Zr} = 54,4 \text{ g}$

VI-10) Courbe d'analyse thermique :

- 0,5 • Allure de la courbe
- 1 • Commentaires

