ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur,
de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique

Présidence du Concours National Commun
Institut Nationale de Statistique et d'Economie Appliquée
INSEA

Concours National Commun d'admission aux Grandes Écoles d'Ingénieurs ou assimilées Session 2009

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **MP**

Durée 2 heures

Cette épreuve comporte 6 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1627 - Wadifa Info - page 1/8

L'énoncé de cette épreuve comporte 6 pages.

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

Le zirconium

L'épreuve propose l'étude de quelques aspects de la chimie du zirconium. Elle se compose de trois parties largement indépendantes.

Le principal minerai de zirconium est le zircon, nom vraisemblablement dérivé de l'arabe *zargun*. Le zirconium est un métal grisâtre-blanc, brillant, et tout à fait résistant à la corrosion. Il est plus léger que l'acier et sa dureté est semblable à celle du cuivre.

Le zirconium sert de matériau de construction pour les réacteurs nucléaires et à la fabrication de divers aciers. Son oxyde, ZrO_2, a aussi de nombreuses applications industrielles.

Données

À pression atmosphérique, le zirconium existe à l'état solide sous deux variétés allotropiques α et β. La variété α, cristallise dans un système hexagonal stable à température ambiante. Ses paramètres de maille sont a_h = 323 pm et c_h = 515 pm.

- Numéro atomique de zirconium (Zr) : Z = 40.
- Masse molaire atomique de zirconium : 91,2 $g.mol^{-1}$.
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$.
- Constante de Faraday à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}06V$.
- Constante des gaz parfaits : R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- Potentiels redox à 298 K :

$E°(H^+_{(aq)} / H_{2(g)}) = 0{,}00$ V ; $E°(O_{2(g)} / H_2O) = +1{,}23$ V ; $E°(Zr^{4+}_{(aq)} / Zr_{(s)}) = -1{,}53$ V.

- g : gaz, s : solide, aq : aqueux.
- Tous les gaz rencontrés dans le problème seront considérés comme parfaits.
- Températures de changement d'état physique :

Elément ou composé	Température de fusion (K)	Température de vaporisation (K)	Température de sublimation (K)
Mg	923	1378	-
$MgCl_2$	987	1691	-
$ZrCl_4$	-	-	604

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1627 - Wadifa Info - page 2/8

1ère Partie
Propriétés structurelles

1.1. Donner la structure électronique du zirconium dans son état fondamental. On justifiera en énonçant les règles qui permettent de l'établir.

1.2. Quelle est la position (ligne et colonne) du zirconium dans le tableau périodique ?

1.3. Indiquer le nombre d'électrons célibataires du zirconium. Quel ion a-t-il tendance à donner ? Donner la structure électronique de cet ion.

1.4. Représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de Zr(α).

1.5. Calculer le nombre d'atome de zirconium par maille.

1.6. Calculer la masse volumique du zirconium.

1.7. L'oxyde de zirconium ZrO_2 solide est utilisé comme électrolyte dans les piles dites à électrolyte solide. Cet oxyde est obtenu par réaction du zirconium avec le dioxygène à des températures élevées et sous faible pression. On assimile l'oxyde ZrO_2 à un cristal ionique formé de cations Zr^{4+} et d'anions O^{2-}. Cet oxyde, de paramètre a, cristallise dans une structure de type fluorine (CaF_2) où les cations Zr^{4+} occupent les nœuds d'une maille cubique faces centrées (cfc) et les anions O^{2-} occupent les sites tétraédriques de cette maille.

1.7.1. Représenter la maille conventionnelle de la structure de ZrO_2.

1.7.2. Déterminer le nombre d'ions Zr^{4+} et O^{2-} contenus dans cette maille.

1.7.3. Déterminer la coordinence d'un anion par rapport aux cations, et d'un cation par rapport aux anions.

1.7.4. Etablir l'expression de la masse volumique $\rho(ZrO_2)$ de l'oxyde de zirconium en fonction du paramètre a, de la masse molaire du zirconium et de la masse molaire de l'oxygène.

2ème Partie
Production du zirconium par pyrométallurgie

La métallurgie thermique du zirconium est effectuée en plusieurs étapes. On s'intéresse ici à deux étapes importantes.

2.1. Chloration de l'oxyde de zirconium

La réaction de chloration de l'oxyde de zirconium est réalisée aux alentours de 1473 K. On la décrit par l'équation-bilan (1) :

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1627 - Wadifa Info - page 3/8

$$ZrO_{2(s)} + 2\ C_{(s)} + 2\ Cl_{2(g)} \rightleftharpoons ZrCl_{4(g)} + 2\ CO(g) \qquad (1)$$

On étudie d'abord la réaction d'équation-bilan (2) :

$$ZrO_{2(s)} + 2\ Cl_{2(g)} \rightleftharpoons ZrCl_{4(g)} + O_2(g) \qquad (2)$$

L'enthalpie libre standard (en $kJ.mol^{-1}$) de cette réaction est :

$$\Delta_r G°_2(T) = 221,2 - 93,34.10^{-3}\,T, \text{ avec T en K.}$$

2.1.1. Calculer $\Delta_r G°_2(T)$ à T = 1473 K.

2.1.2. Exprimer l'enthalpie libre $\Delta_r G_2(T)$ de la réaction (2) en fonction de la température T et des pressions partielles $p(Cl_2)$, $p(ZrCl_4)$, $p(O_2)$. Calculer sa valeur numérique à T = 1473 K et pour $p(Cl_2)$ = 0,36 bar, $p(ZrCl_4)$ = 0,18 bar, $p(O_2)$ = 0,18 bar. Conclure.

On étudie maintenant la réaction d'équation-bilan (3) :

$$2\ C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ CO(g) \qquad (3)$$

L'enthalpie libre standard (en $kJ.mol^{-1}$) de cette réaction est :

$$\Delta_r G°_3(T) = -199,8 - 206,9.10^{-3}\,T, \text{ avec T en K.}$$

2.1.3. Calculer $\Delta_r G°_3(T)$ à T = 1473 K.

2.1.4. Exprimer l'enthalpie libre $\Delta_r G_3(T)$ de la réaction (3) en fonction de la température T et des pressions partielles $p(O_2)$ et p(CO). Calculer sa valeur numérique à T = 1473 K et pour $p(O_2)$ = 0,18 bar, p(CO) = 0,36 bar. Conclure.

2.1.5. Calculer l'enthalpie libre $\Delta_r G_1(T)$ de la réaction (1) à T = 1473 K.

Peut-on obtenir $ZrCl_4$ sous forme gazeuse, en couplant les réactions (2) et (3) ? Justifier.

2.1.6. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H°_1(T)$ de la réaction (1). Quelle est l'influence de la température sur le déplacement de l'équilibre (1) ?

2.1.7. Quelle est l'influence de la pression sur le déplacement de l'équilibre (1).

2.1.8. Quel est le rôle joué par le carbone ?

2.2. Réduction du tétrachlorure de zirconium

Le magnésium de haute pureté est utilisé à l'échelle industrielle pour réduire $ZrCl_4$ selon la réaction d'équation-bilan (4) :

$$ZrCl_{4(g)} + 2\ Mg_{(l)} \rightleftharpoons 2MgCl_{2(l)} + Zr(s) \qquad (4)$$

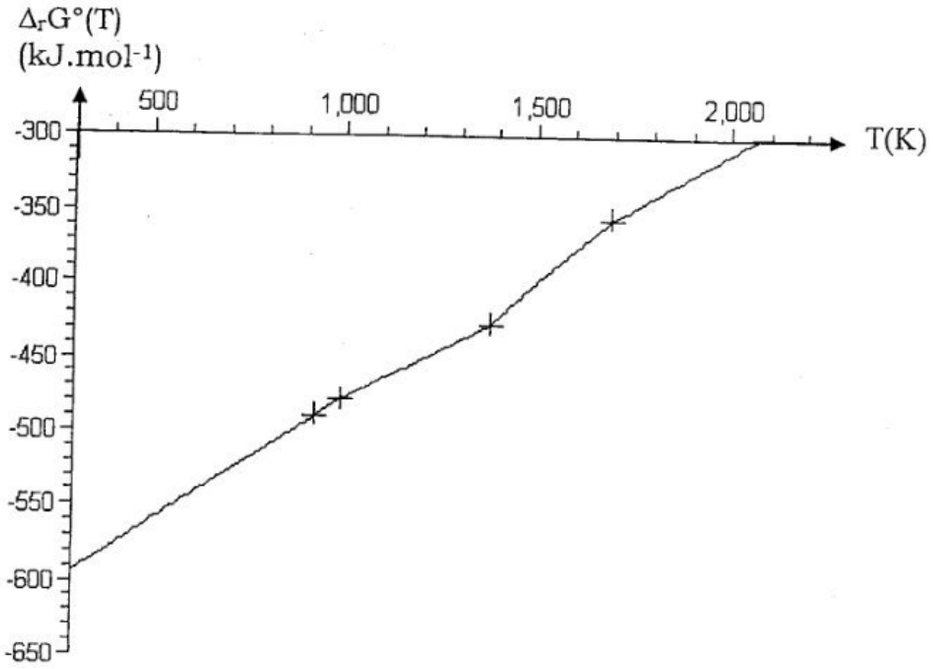
La réduction du tétrachlorure $ZrCl_4$ est réalisée sous une atmosphère

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1627 - Wadifa Info - page 4/8

d'argon à 1123 K. Cette réduction donne un pseudo-alliage Zr-Mg. Par vaporisation de Mg, on obtient une éponge de zirconium solide (99,5 % de Zr).

Dans l'intervalle de température [298 K, 2000 K] et dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on représente le diagramme d'Ellingham du couple $MgCl_2/Mg$ en tenant compte des divers états physiques des composés (figure ci-dessous). Les croix correspondent au changement d'état du composé concerné.



Dans les mêmes conditions que ci-dessus, on détermine les expressions des enthalpies libres standard (en $kJ.mol^{-1}$) en fonction de la température T (en K) pour le couple $ZrCl_4/Zr$ en tenant compte des divers états physiques des composés :

$$\frac{1}{2}\ Zr_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\ ZrCl_{4(s)} \qquad (5)$$

$$\Delta_r G°_5(T) = -491 + 0{,}149\ T \text{ pour } 298\ K \leq T \leq 604\ K$$

$$\frac{1}{2}\ Zr_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\ ZrCl_{4(g)} \qquad (6)$$

$$\Delta_r G°_6(T) = -438 + 0{,}062\ T \text{ pour } 604\ K \leq T \leq 2000\ K$$

2.2.1. Reproduire le diagramme d'Ellingham du couple $MgCl_2/Mg$ et affecter l'espèce correspondante à chaque domaine de prédominance ou d'existence de ce diagramme. Justifier en tenant compte des températures de

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1627 - Wadifa Info - page 5/8

changement d'état physique des composés considérés. On n'oubliera pas d'indiquer la frontière entre deux phases d'un composé donné.

2.2.2. Superposer au diagramme d'Ellingham du couple $MgCl_2/Mg$ (reproduit dans la question **2.2.1**), celui correspondant au couple $ZrCl_4/Zr$.

2.2.3. Dans quel domaine de température la réduction de $ZrCl_4$ par Mg liquide est-elle possible ? Justifier. Ce domaine est-il compatible avec le choix pratique, à savoir T = 1123 K.

2.2.4. Exprimer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G°_4(T)$ de la réaction (4) en fonction de la température T. Calculer sa valeur numérique à 1123 K.

On donne : $Mg_{(l)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons MgCl_{2(l)}$ (7)

$$\Delta_r G°_7(T) = -608 + 0{,}132\ T \text{ pour } 987\ K \leq T \leq 1378\ K$$

2.2.5. Exprimer l'enthalpie libre $\Delta_r G_4(T)$ de la réaction (4) en fonction de la température T et de la pression partielle $p(ZrCl_4)$.

2.2.6. En pratique, la pression partielle en $ZrCl_4$ est maintenue à $p(ZrCl_4) = 0{,}1$ bar. Calculer la valeur numérique de $\Delta_r G_4(T)$ à 1123 K et préciser si la réaction (4) s'avère totale dans les conditions industrielles. Retrouver ce résultat en calculant la variance du système siège de l'équilibre (4).

3ème Partie
Diagramme potentiel-pH

Il s'agit dans cette partie de tracer le diagramme potentiel-pH du zirconium en solution aqueuse à 298 K. On désigne par c ($mol.L^{-1}$) la concentration totale en Zr(IV) soluble. Les espèces considérées sont le zirconium métal $Zr_{(s)}$, la cation zirconium Zr_{aq}^{4+}, le dioxyde de zirconium $ZrO_{2(s)}$ et l'anion hydrogénozirconate $HZrO_{3(aq)}^-$.

3.1. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément zirconium dans chacune des espèces chimiques $Zr_{(s)}$, Zr_{aq}^{4+}, $ZrO_{2(s)}$ et $HZrO_{3(aq)}^-$.

L'oxyde hydraté de zirconium est un amphotère peu soluble qui s'ionise suivant les réactions suivantes de constantes d'équilibre à 298 K, K_1 et K_2 :

$$Zr_{aq}^{4+} + 4OH^- \rightleftharpoons ZrO_{2(s)} + 2H_2O \qquad \log(K') = 55{,}12$$

$$ZrO_{2(s)} + OH^- \rightleftharpoons HZrO_{3(aq)}^- \qquad \log(K'') = -4{,}80$$

3.2. Justifier le caractère amphotère de $ZrO_{2(s)}$.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1627 - Wadifa Info - page 6/8

3.3. Au degré d'oxydation IV, déterminer le domaine de stabilité en pH de l'oxyde de zirconium solide. On notera pH_1 la frontière du côté acide (équilibre avec Zr_{aq}^{4+}) et pH_2 celle du côté basique (équilibre avec $HZrO_{3(aq)}^{-}$). On considérera, une concentration de c = 1.10^{-6} mol.L^{-1} pour les espèces dissoutes du zirconium. Tracer le diagramme de prédominance uniaxe du zirconium.

3.4. Dans chacun des trois domaines de pH déterminés à la question précédente, écrire la demi-équation d'oxydoréduction entre le zirconium à l'état d'oxydation IV et le métal $Zr_{(s)}$. Ecrire la loi de Nernst et déterminer les équations $E = f(pH)$ des frontières entre les domaines du zirconium sous les nombres d'oxydation déterminés à la question **3.1**. On considérera, comme à la question précédente, une concentration de c = 1.10^{-6} mol.L^{-1} pour les espèces dissoutes.

3.5. Tracer l'allure soignée du diagramme potentiel-pH du zirconium pour la concentration c = 1.10^{-6} mol.L^{-1}. Placer dans chaque domaine ainsi défini le nom de l'espèce prédominante.

3.6. Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples de l'eau ainsi que les relations de Nernst correspondantes. On prendra comme convention les pressions partielles des gaz égales à 1 bar.

3.7. Superposer le tracé relatif à l'eau au diagramme obtenu en **3.5**.

3.8. Préciser les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation du zirconium en prenant soin de préciser le sens de chacun de ces termes.

3.9. Conclure quant à l'éventuelle corrosion du zirconium dans l'eau. Justifier en écrivant les réactions correspondantes.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1627 - Wadifa Info - page 7/8

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — **النموذج التالي للتحضير**

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — **قناة واتساب**

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — **قناة يوتيوب**

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — **أرسل النموذج لصديق**

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me