L'énoncé de cette épreuve comporte 7 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 quatre 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 = 323 pm et c = 515 pm.

- Numéro atomique de zirconium (Zr) : Z = 40.
- Masse molaire atomique de zirconium : 91,2 $g.mol^{-1}$.
- Masse molaire atomique de l'oxygène : 16,0 $g.mol^{-1}$.
- Masse volumique de zirconium : $6,5.10^3$ $kg.m^{-3}$.
- Masse volumique de l'oxyde de zirconium : $5,6.10^3$ $kg.m^{-3}$.
- Rayon atomique de l'hydrogène R_H = 37 pm.
- Rayon atomique de zirconium R_{Zr} = 159,5 pm.
- 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.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1873 - Wadifa Info - page 1/8

- 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

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 sa position (ligne et colonne) 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. Par action directe de l'hydrogène, le zirconium engendre un hydrure ZrH_x où le métal occupe les positions d'un réseau cubique faces centrées.

1.7.1. Quel est le nombre de sites interstitiels tétraédriques par maille ? Préciser leurs positions.

1.7.2. Quel est le nombre de sites interstitiels octaédriques par maille ? Préciser leurs positions.

1.7.3. Calculer en fonction de R_{Zr} (rayon du zirconium supposé sphérique), les rayons r_T et r_O de la sphère maximale pouvant pénétrer sans déformation, respectivement dans les sites tétraédriques et octaédriques du réseau.

1.7.4. En comparant R_H (rayon atomique de l'hydrogène) à r_T et r_O, déduire le type de site compatible avec l'encombrement et donner la forme de l'hydrure ZrH_x.

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

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1873 - Wadifa Info - page 2/8

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

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

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) :

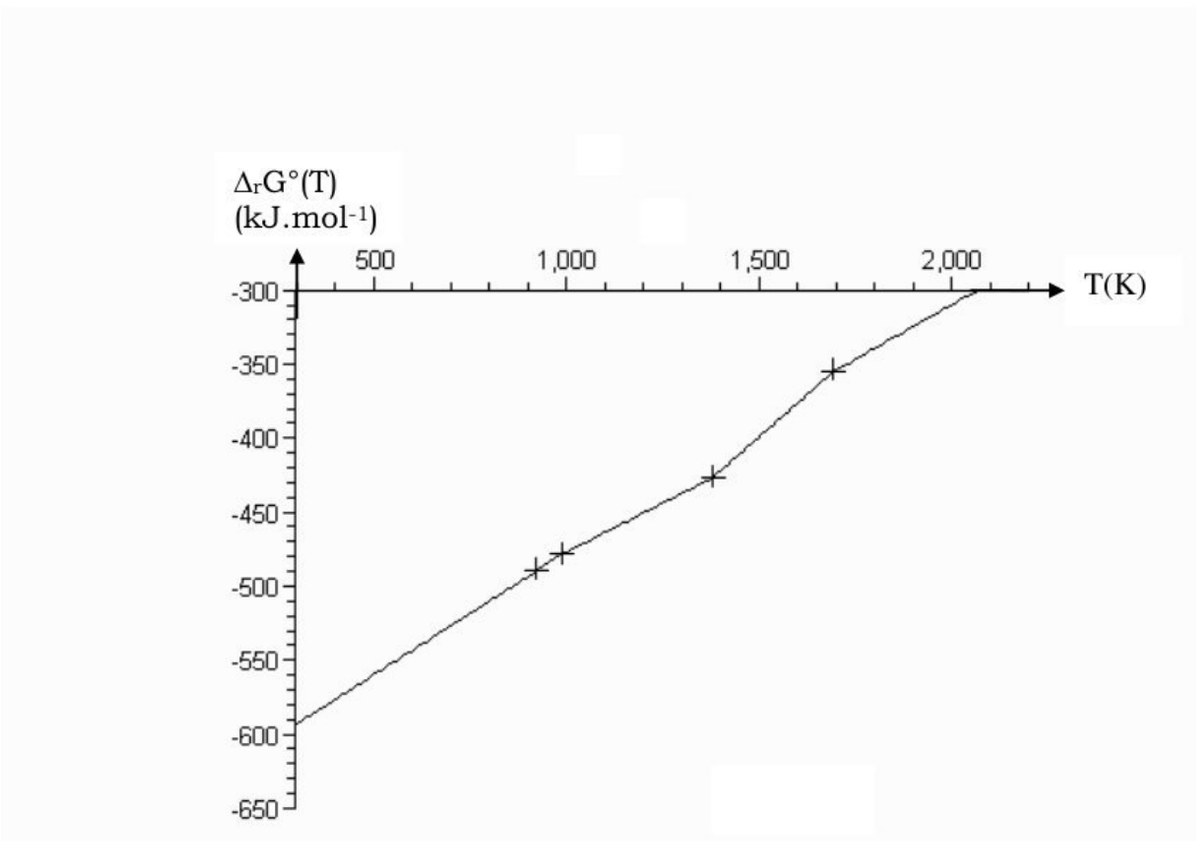
wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1873 - Wadifa Info - page 3/8

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

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

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

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

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

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

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1873 - Wadifa Info - page 4/8

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 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
Corrosion sèche du zirconium

Le zirconium, au contact d'une atmosphère riche en dioxygène gazeux se recouvre d'une couche d'oxyde selon la réaction d'équation-bilan :

$$Zr_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons ZrO_{2(s)} \qquad (8)$$

L'enthalpie libre standard (en $kJ.mol^{-1}$) de la réaction (12) en fonction de la température T (en K) est $\Delta_r G_8°(T) = -1086 + 193{,}4.10^{-3}\ T$.

3.1. Définir la pression de corrosion du zirconium, notée $p(O_2)$.

3.2. Donner son expression en fonction de la température T.

3.3. Application numérique : calculer la valeur de la pression de corrosion

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1873 - Wadifa Info - page 5/8

du zirconium à la température T = 298 K, puis à la température T = 1123 K. Commenter.

4ème 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 $Zr_{(s)}$, le cation zirconium Zr_{aq}^{4+}, le dioxyde de zirconium $ZrO_{2(s)}$ et l'anion hydrogénozirconate $HZrO_{3(aq)}^{-}$.

4.1. 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 :

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

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

4.2. Justifier le caractère amphotère de ZrO_2.

4.3. On définit la solubilité apparente s_{Zr} du zirconium (IV) comme la somme, dans une solution saturée en oxyde hydraté de zirconium, des concentrations de toutes les espèces solubles.

4.3.1. Etablir l'expression de s_{Zr} en fonction de h = $[H_3O^+]$, concentration en ion H_3O^+.

4.3.2. Montrer que la solubilité s_{Zr} est minimale pour une valeur du pH que l'on déterminera. On notera pH_0 cette valeur.

4.4. 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.

4.5. 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 **4.1**. On considérera, comme à

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1873 - Wadifa Info - page 6/8

la question précédente, une concentration de c = 1.10^{-6} mol.L^{-1} pour les espèces dissoutes.

4.6. Tracer l'allure soignée du diagramme potentiel-pH du zirconium pour cette concentration. Placer dans chaque domaine ainsi défini le nom de l'espèce prédominante.

4.7. 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.

4.8. Superposer le tracé relatif à l'eau au diagramme obtenu en **4.6**.

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

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

4.11. Pour les applications industrielles, on utilise le zirconium dans son domaine de passivation.

4.11.1. Expliquer comment le zirconium est-il protégé contre la corrosion ?

4.11.2. Pour caractériser l'efficacité de la passivation du zirconium, on calcule le facteur d'expansion volumique f_e, défini par

$$f_e = \frac{V_{ZrO_2}}{V_{Zr}},$$

où V_{ZrO_2} et V_{Zr} sont les volumes molaires respectivement de $ZrO_{2(s)}$ et $Zr_{(s)}$. Calculer V_{ZrO_2}, V_{Zr}, f_e. Conclure.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1873 - 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