Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2009, filière TSI

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : propriétés structurelles
- Partie 2 : production du zirconium par pyrométallurgie
- Partie 3 : diagramme potentiel-pH

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/tsi/2009/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

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

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) :

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

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

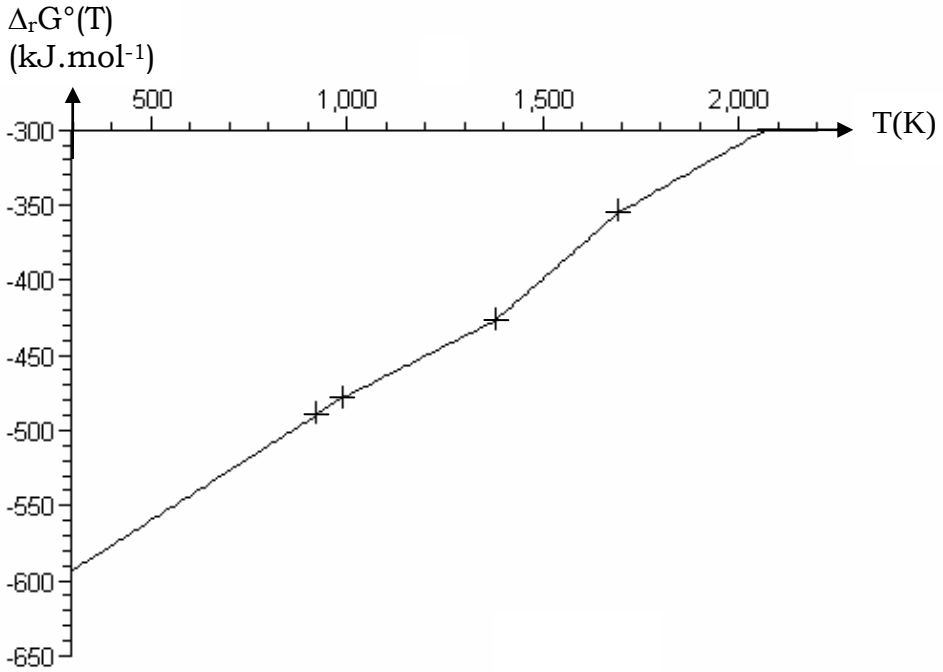
Le magnésium de haute pureté est utilisé à l'échelle industrielle pour réduire $ZrCl_4$ selon la réaction d'équation-bilan (4) :

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

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

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

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)

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

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' et K'' :

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

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

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

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.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de dissolution et de précipitation

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/cnc/tsi