

ECOLE DES PONTS PARISTECH,
SUPAERO (ISAE), ENSTA PARISTECH,
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,
MINES DE SAINT-ETIENNE, MINES DE NANCY,
TÉLÉCOM BRETAGNE, ENSAE PARISTECH (FILIERE MP)
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2014

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : MP

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit

**Sujet mis à la disposition des concours :
Cycle International, ENSTIM, TELECOM INT,
TPE-EIVP.**

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur
la première page de la copie :

CHIMIE 2014-Filière MP

Cet énoncé comporte 6 pages de texte.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il est invité à le signaler sur sa copie et à poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il aura été amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

Autour du vanadium

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

Le vanadium (symbole chimique V) est l'élément situé à la quatrième ligne et cinquième colonne de la classification périodique des éléments (classification comportant dix-huit colonnes numérotées de 1 à 18). Il est essentiellement utilisé comme additif dans les aciers mais est également potentiellement intéressant pour des applications en catalyse, céramiques avancées et batteries.

Cet énoncé est divisé en 5 sous-parties assez largement indépendantes, toutefois il est préférable d'aborder B) avant C).

A) Structure électronique - cristallographie.

1- Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de vanadium. Quelle est la configuration attendue pour l'élément situé juste en dessous du vanadium dans la classification périodique ?

Le vanadium cristallise dans un système cubique centré, de paramètre de maille a voisin de 300 pm.

2- Calculer le rayon d'un atome de vanadium, assimilé à une sphère dure.

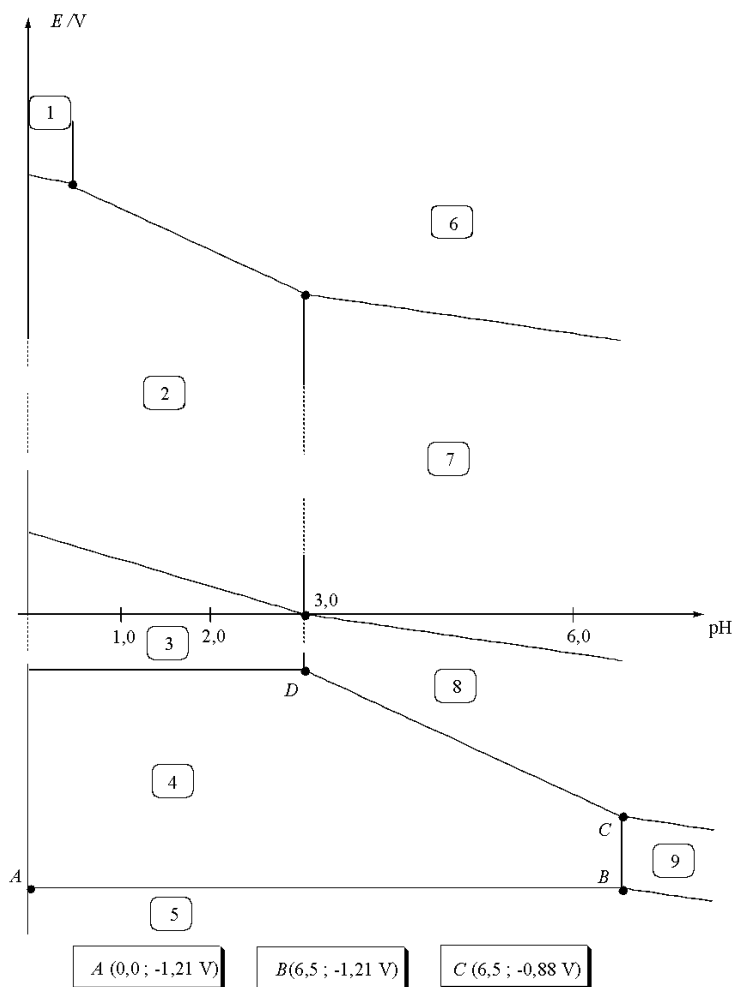
Le nitrure de vanadium, de formule VN, est un cristal ionique qui possède une structure de type NaCl.

3- Proposer une formule pour les deux ions constituant le cristal de nitrure de vanadium. Justifier le résultat à partir de la configuration électronique de l'atome d'azote.

4- Représenter la maille du nitrure de vanadium (origine sur l'anion). Quelle est la coordinence cation/anion ?

B) Diagramme potentiel-pH

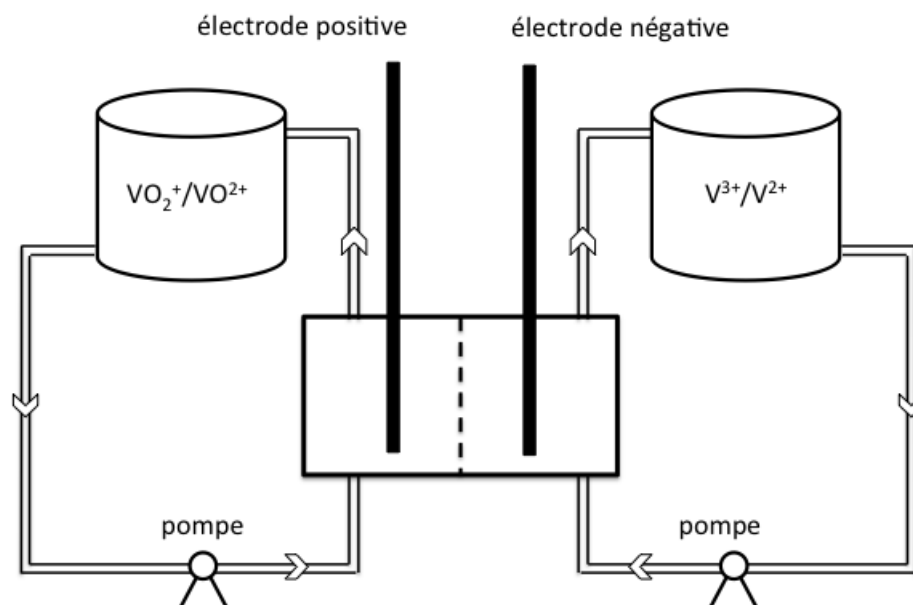
La figure suivante donne le diagramme potentiel-pH du vanadium à 298 K. Les espèces présentes dans ce diagramme sont $V(s)$, V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+ et les hydroxydes solides notés $V(OH)_2(s)$, $V(OH)_3(s)$, $VO(OH)_2(s)$ et $VO_2(OH)(s)$. L'axe des ordonnées est volontairement non gradué, les coordonnées de certains points sont indiquées sous la figure.



- 5- Affecter les espèces dans les domaines correspondants. On expliquera brièvement le raisonnement.
- 6- Calculer la concentration de trace qui a été utilisée pour établir ce diagramme.
- 7- Calculer le produit de solubilité de $V(OH)_2(s)$ (noté K_{s2}).
- 8- Calculer le potentiel standard du couple V^{3+}/V^{2+} .

C) Batteries rechargeables à flux au vanadium.

Le schéma de principe de ce type de batterie est donné ci-après (le circuit extérieur n'est pas représenté). Les électrolytes sont préparés par dissolution de précurseurs de type sulfates ou oxysulfates en milieu acide sulfurique. Les 2 réservoirs ont le même volume V_R , très grand par rapport aux volumes des tuyaux et de la cellule. On s'intéressera au fonctionnement du système en situation de décharge.



- 9- Ecrire les demi-équations redox à chaque électrode et donner l'équation bilan en situation de décharge.
- 10- Exprimer la force électromotrice en fonction des concentrations c_i des espèces i et des potentiels standard pertinents.
- 11- Exprimer l'évolution de la concentration $c_i(t)$ des différentes espèces i du vanadium dans les réservoirs en fonction du temps t , du volume de réservoir V_R et de l'intensité de courant I qu'on supposera constante.
- 12- Exprimer la concentration $c_i^S(t)$ des espèces du vanadium juste en sortie de cellule en fonction de la concentration d'entrée $c_i^E(t)$, du débit $Q(t)$ de l'électrolyte (exprimé en $L.s^{-1}$) et de I .
- 13- En faisant l'hypothèse que la concentration des espèces dans la cellule est égale à la demi-somme de la concentration d'entrée et de la concentration de sortie, en déduire l'expression de la variation de la force électromotrice en fonction du temps.
- 14- A votre avis, quels sont les avantages et les inconvénients de ce type de batteries ?

D) Dosage d'espèce en solution.

On réalise le spectre d'absorption UV-visible d'une solution contenant l'ion $[VO(H_2O)_5]^{2+}$. Ce spectre présente une large bande d'absorption dont le maximum se trouve à une longueur d'onde égale à 775 nm.

- 15- Quelle est la couleur de cette solution ?

Une solution contenant l'ion $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, de volume $V_0=100$ mL et de pH supposé égal à zéro, est titrée par une solution de permanganate de potassium $K^+MnO_4^-$ de concentration $c=0,02$ mol.L⁻¹. L'équivalence est repérée par la persistance d'une couleur orange-rouge. On mesure un volume équivalent $V_{eq}=8,0$ mL.

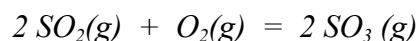
16- Ecrire la réaction de titrage (écrite avec le nombre stœchiométrique relatif à MnO_4^- égal à 1).

17- Calculer une valeur approchée de la constante d'équilibre de la réaction de titrage. Conclure.

18- Calculer la concentration c_0 de la solution contenant l'ion $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.

E) Equilibre en phase gaz.

On étudie désormais l'équilibre :



sous une pression totale de 1 bar en présence de V_2O_5 (catalyseur). Le réacteur dans lequel a lieu la réaction contient initialement les réactifs en proportions stœchiométriques. On appelle ρ le taux de conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre. Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

On indique les valeurs de ρ constatées à deux températures différentes :

$\rho_1=0,50$ pour $T_1=926$ K et $\rho_2=0,80$ pour $T_2=823$ K.

19- La réaction d'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre est-elle endothermique ou exothermique ? Justifier qualitativement.

20- Exprimer la constante d'équilibre en fonction de ρ .

21- Calculer l'enthalpie standard de réaction de l'équilibre d'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre (on donnera une valeur approchée raisonnable).

22- Quelle est l'influence sur la position de l'équilibre d'une légère augmentation isotherme de pression ? Une démonstration est exigée.

Données :

La notation grandeur/unité, introduite par Guggenheim, signifie que la grandeur prend la valeur indiquée dans l'unité indiquée. Ainsi, $p(x)/\text{bar} = 0,10$ indique que la pression partielle de x vaut 0,10 bar.

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

Constante de Planck : $h = 6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Célérité de la lumière: $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

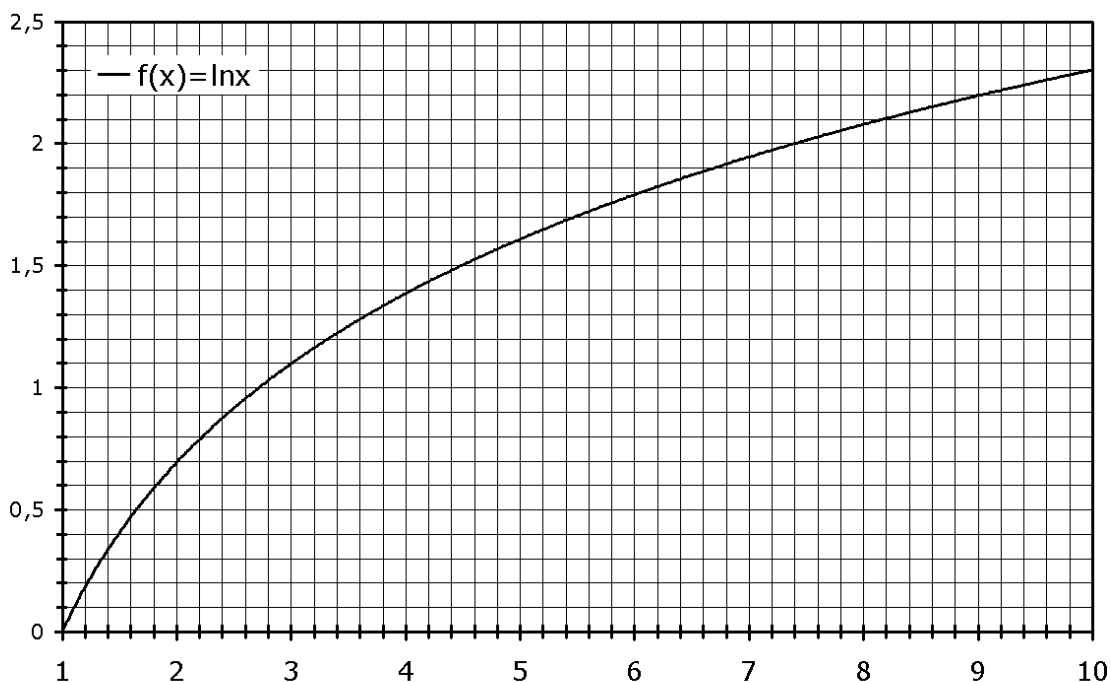
E° /V à $\text{pH} = 0$.

$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ (ou $\text{VO}_2^+ / [\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$): 1,0 V.

$\text{V}^{2+}/\text{V(s)}$: -1,18 V.

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: 1,50 V.

Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$



FIN DE L'ENONCE