

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

<b>Autour du vanadium</b>
---------------------------

**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.

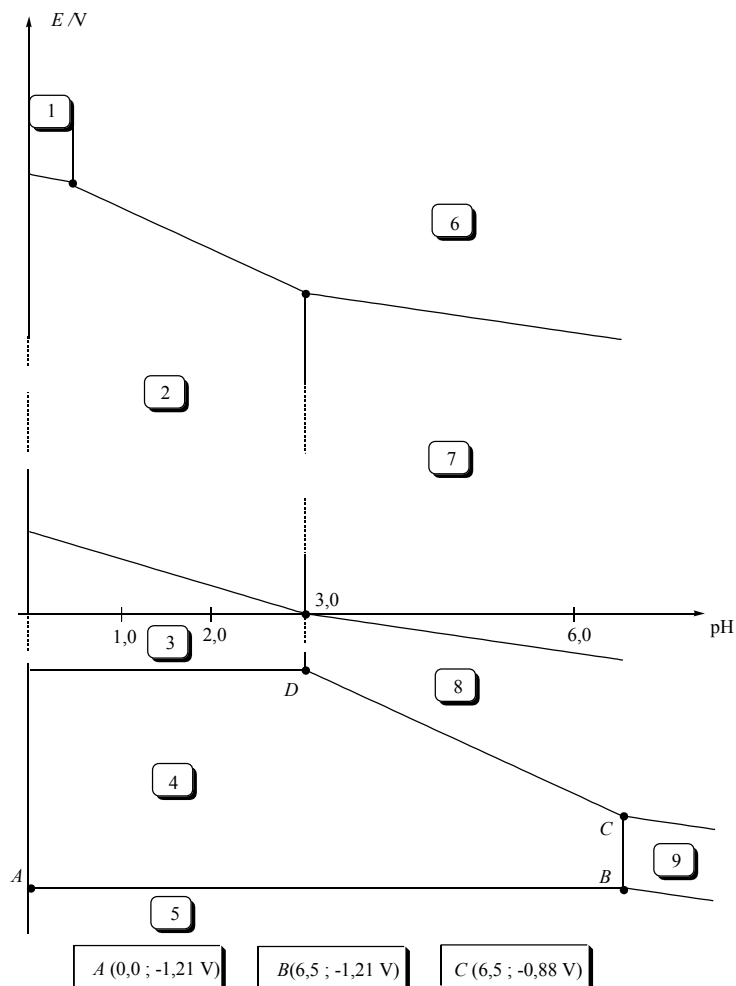
*Le nitrure de vanadium, de formule VN, est un cristal ionique qui possède une structure de type NaCl.*

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**

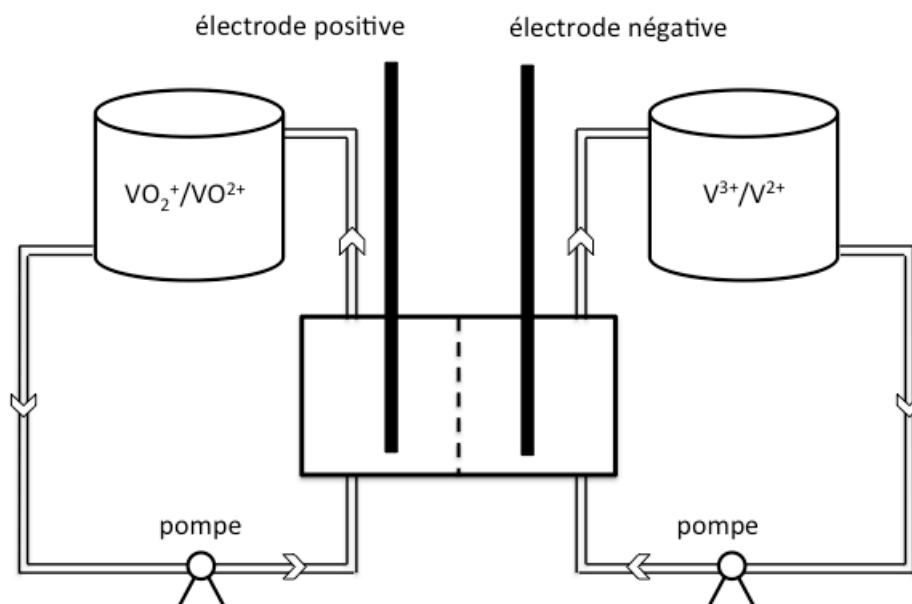
*La figure suivante donne le diagramme potentiel-pH du vanadium à 298 K. Les espèces présentes dans ce diagramme sont  $V(s)$ ,  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $VO_2^+$  et les hydroxydes solides notés  $V(OH)_2(s)$ ,  $V(OH)_3(s)$ ,  $VO(OH)_2(s)$  et  $VO_2(OH)(s)$ . L'axe des ordonnées est volontairement 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  $\text{V}(\text{OH})_2(\text{s})$  (noté  $K_{s2}$ ).
- 8- Calculer le potentiel standard du couple  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ .

**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  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , de volume  $V_0=100 \text{ mL}$  et de pH supposé égal à zéro, est titrée par une solution de permanganate de potassium  $\text{K}^+\text{MnO}_4^-$  de concentration  $c=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'équivalence est repérée par la persistance d'une couleur orange-rouge. On mesure un volume équivalent  $V_{\text{eq}}=8,0 \text{ mL}$ .

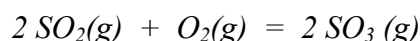
**16-** Ecrire la réaction de titrage (écrite avec le nombre stœchiométrique relatif à  $\text{MnO}_4^-$  égal à 1).

**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  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

**E) Equilibre en phase gaz.**

On étudie désormais l'équilibre :



sous une pression totale de 1 bar en présence de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (catalyseur). Le réacteur dans lequel a lieu la réaction contient initialement les réactifs en proportions stœchiométriques. On appelle  $\rho$  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  $\rho$  constatées à deux températures différentes :

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

**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  $\rho$ .

**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 :  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

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

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

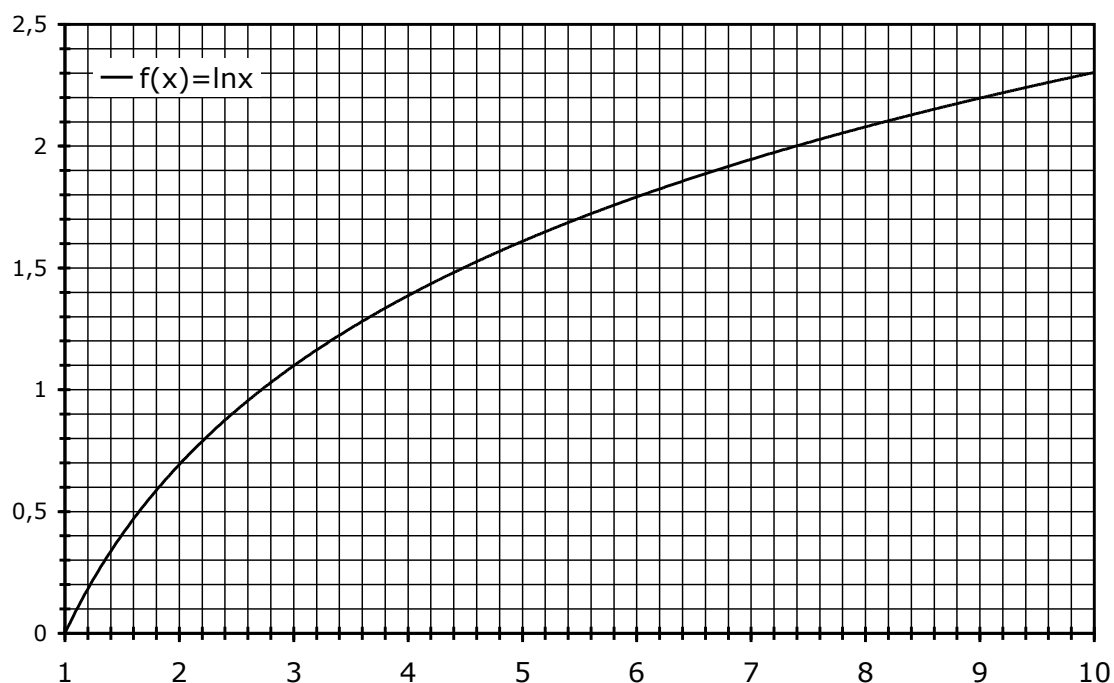
$E^\circ / \text{V}$  à  $\text{pH} = 0$ .

$\text{VO}_2^+ / \text{VO}^{2+}$  (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**