Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2014, filière MP

Chimie

Durée : 1 heure 30 minutes

Ce que traite le sujet

- A) Structure électronique, cristallographie
- B) Diagramme potentiel-pH
- C) Batteries rechargeables à flux au vanadium
- D) Dosage d'espèce en solution
- E) Équilibre en phase gaz

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/mp/2014/chimie

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

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

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.

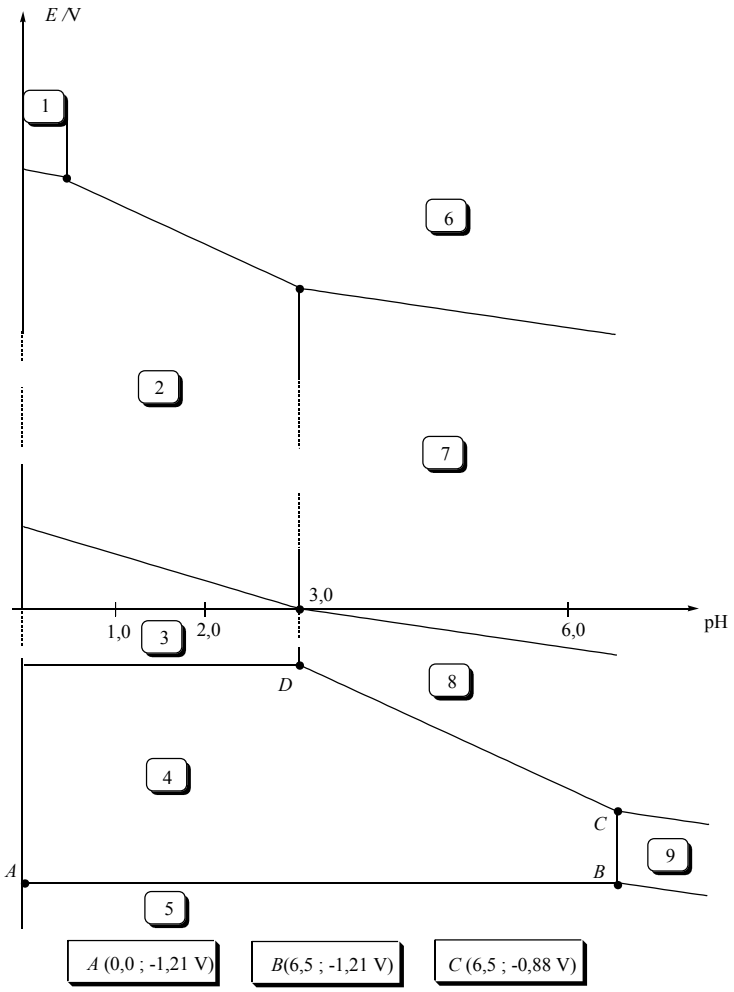
Le nitrure de vanadium, de formule VN, est un cristal ionique qui possède une structure de type NaCl.

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.

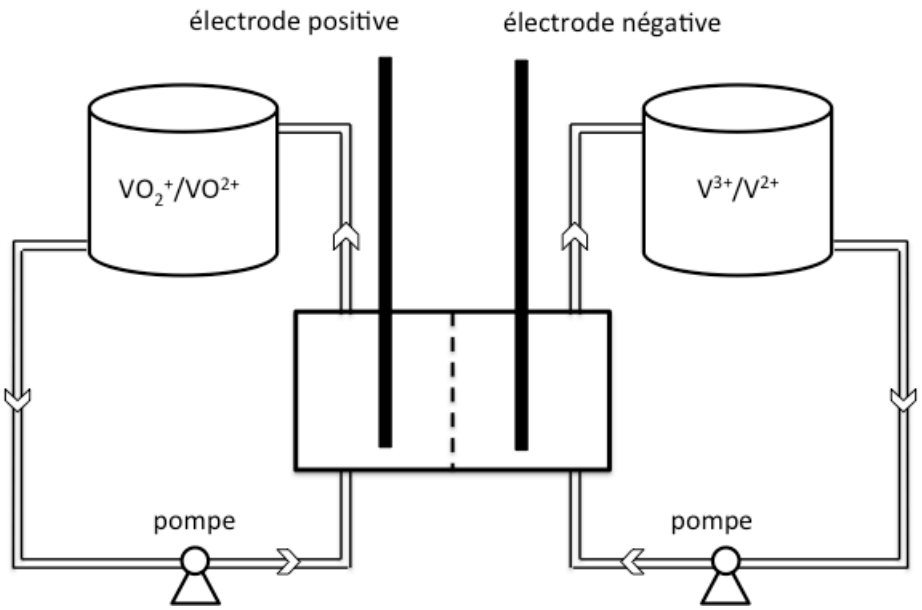
6- Calculer la concentration de tracé qui a été utilisée pour établir ce diagramme.

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 :

$2\ SO_2(g) + O_2(g) = 2\ SO_3\ (g)$

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 :

ρ_1= 0,50 pour T_1=926 K et ρ_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.

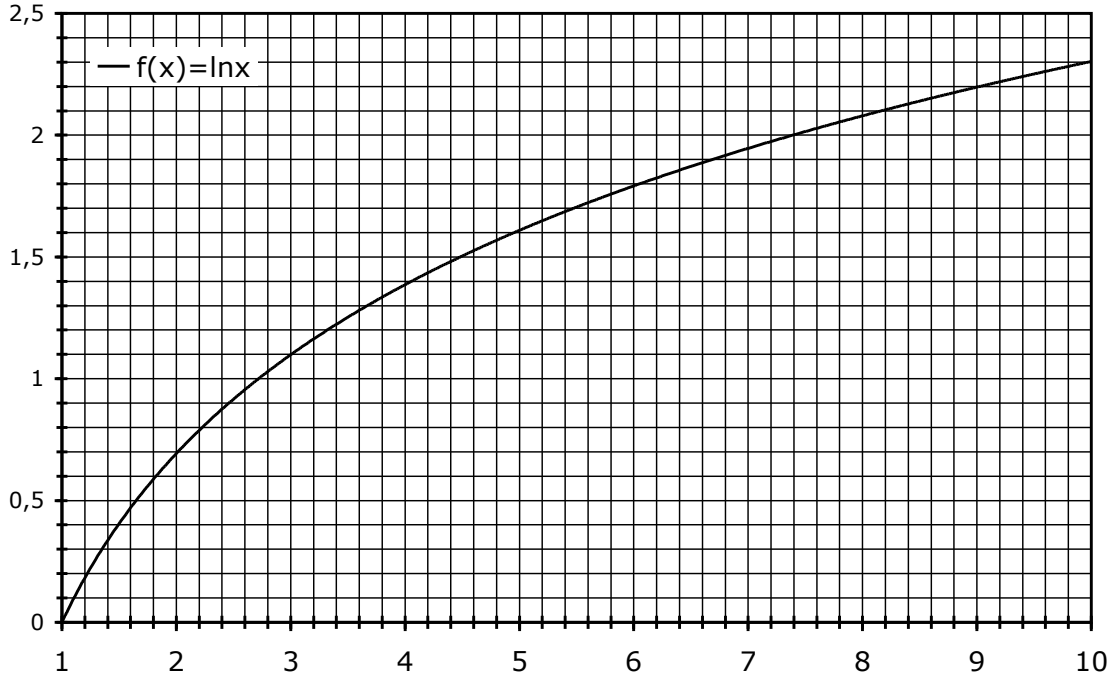
Données :

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

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1}.
Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}3$ $J.K^{-1}.mol^{-1}$
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$
Constante de Planck : $h = 6.10^{-34}$ J.s
Célérité de la lumière: $c = 3.10^8$ $m.s^{-1}$

$E°$ /V à pH = 0.
VO_2^+/VO^{2+} (ou VO_2^+ /$[VO(H_2O)_5]^{2+}$): 1,0 V.
$V^{2+}/V(s)$: -1,18 V.
MnO_4^-/Mn^{2+} : 1,50 V.

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



FIN DE L'ENONCE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP 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

- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Diagrammes potentiel-pH
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Titrages et dosages
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

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/mines/mp