Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2021, filière MP

Chimie

Durée : 1 heure 30

Ce que traite le sujet

- Parties A et B : structure électronique et cristallographie
- Partie C : cinétique
- Partie D : thermodynamique du carbonate de strontium
- Partie E : une batterie nucléaire à base d'eau

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/2021/chimie

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

A2021 – CHIMIE MP

**ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
ISAE-SUPAERO, ENSTA PARIS,
TÉLÉCOM PARIS, MINES PARIS,
MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,
IMT ATLANTIQUE, ENSAE PARIS,
CHIMIE PARISTECH - PSL.**

**Concours Mines-Télécom,
Concours Centrale-Supélec (Cycle International).**

CONCOURS 2021

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

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

CHIMIE - MP

L'énoncé de cette épreuve comporte 5 pages de texte.

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 expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les sujets sont la propriété du GIP CCMP. Ils sont publiés sous les termes de la licence
Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 France.
Tout autre usage est soumis à une autorisation préalable du Concours commun Mines Ponts.

Autour du strontium

Le strontium (symbole chimique Sr) est l'élément situé à la 5ème ligne et 2ème colonne de la classification périodique des éléments (classification comportant dix-huit colonnes numérotées de 1 à 18).
On trouve le strontium dans des minerais comme la strontianite, $SrCO_3(s)$, mais également sous forme soluble dans l'eau de mer.
Sydney Ringer a montré, il y a plus de cent ans, que le strontium se substituait au calcium dans les os et provoquait des troubles osseux.
Des chercheurs ont récemment utilisé l'isotope 90 du strontium, comme source d'énergie dans une pile.

Cet énoncé est divisé en 5 parties indépendantes : A) et B) en page 1, C) et D) en page 2, et finalement E) en page 3 et 4.

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé en pages 4 et 5.

A) Structure électronique

1. Quelle est la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de strontium ? Quelle est la configuration électronique attendue pour l'élément situé juste au-dessus du strontium dans la classification périodique ? Pourquoi le strontium peut-il se substituer au calcium dans les os ?

2. Le strontium est généralement présent sous forme d'ions Sr^{2+}. Expliquer.

3. La strontianite est la forme naturelle du carbonate de strontium $SrCO_3$. Donner un schéma de Lewis de l'ion carbonate.

B) Cristallographie

Le fluorure de strontium 90 a été utilisé en Russie comme vecteur de radioisotopes dans des générateurs thermoélectriques. Le fluorure de strontium cristallise dans une structure de type fluorine : les cations Sr^{2+} occupent un réseau cubique à faces centrées (CFC), les anions F^- occupants tous les sites tétraédriques.

4. Pourquoi les sites tétraédriques sont-ils tous occupés ?

5. Dessiner la maille en perspective ou en utilisant une projection cotée ; indiquer la coordinence entre ions de charge opposée.

6. Le paramètre de maille vaut a = 576 pm, le rayon ionique de l'anion fluorure, R = 132 pm. Déterminer la valeur r du rayon ionique de l'ion strontium.

C) Cinétique

Le strontium 90 (^{90}Sr) est l'isotope du strontium dont le noyau est constitué de 52 neutrons. Il se transforme en yttrium 90 par désintégration β^- (réaction d'ordre 1) avec une demi-vie de 30 ans. C'est un sous-produit de fission nucléaire que l'on trouve dans les retombées radioactives et qui présente de sérieux problèmes de santé du fait de son absorption par l'organisme où il se substitue au calcium des os, ce qui empêche son élimination. La catastrophe nucléaire de Tchernobyl en 1986 a contaminé de très vastes zones au ^{90}Sr : environ 8 000 TBq de ^{90}Sr ont été rejetés dans l'atmosphère. 1 Bq correspond à une désintégration par seconde.

7. Écrire l'équation de désintégration associée.

8. A combien peut-on estimer le temps d'activité dû à cet accident en 2016 ?

9. Au bout de combien de temps l'activité sera-t-elle égale à celle du corps humain, c'est-à-dire 8000 Bq ?

D) Thermodynamique du carbonate de strontium

Le carbonate de strontium ($SrCO_3$) est pratiquement insoluble dans l'eau, mais sa solubilité s'accroît significativement si l'eau est saturée en dioxyde de carbone. On suppose dans la suite que CO_2 (aq) est équivalent à CO_2, H_2O.

10. Etablir le diagramme de prédominance des espèces du carbone : CO_2, H_2O ; HCO_3^- ; CO_3^{2-} en fonction du pH de la solution.

11. Le carbonate de strontium $SrCO_3$ peut se décomposer selon $SrCO_3(s) = Sr^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$. Montrer que la constante de cette réaction vaut : $K_s = 7{,}6.10^{-10}$ à 298 K

12. Quelle est la solubilité **s** du carbonate de strontium dans l'eau pure ?

13. Dans quel sens évolue la solubilité si on augmente la température ? Justifier à l'aide de la relation de Van't Hoff.

On dissout du carbonate de strontium jusqu'à saturation dans une solution aqueuse où barbote du gaz carbonique sous une pression fixe en dioxyde de carbone de 1,0 bar.

14. Quelle est la concentration en CO_2, H_2O ?

Les ions carbonates susceptibles de se former par dissolution du carbonate de strontium réagissent avec CO_2, H_2O et sont transformés en ions HCO_3^-. *L'équation de dissolution du carbonate de strontium dans un tel milieu s'écrit alors : $SrCO_3(s) + CO_2, H_2O = Sr^{2+}(aq) + 2\ HCO_3^-(aq)$.*

15. Exprimer la constante K' de cet équilibre en fonction de K_S. Quelle est la relation entre K' et la solubilité **s'** du carbonate de strontium dans cette solution ?

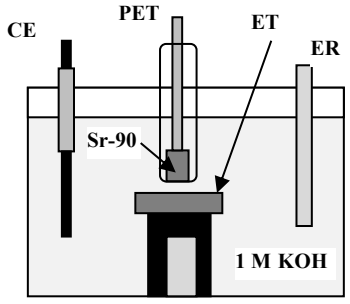
16. Calculer cette solubilité **s'**. Commenter.

E) Une batterie nucléaire à base d'eau

Des chercheurs de l'Université du Missouri ont concentré leurs recherches sur l'isotope 90 du strontium, qui permet de stimuler l'énergie électrochimique dans une solution à base d'eau. La batterie, équipée d'une électrode de dioxyde de titane nanostructuré et d'un revêtement de platine, peut ainsi recueillir et convertir efficacement l'énergie en électrons. Ces appareils sont prometteurs pour des applications spatiales, des dispositifs marins éloignés, etc.

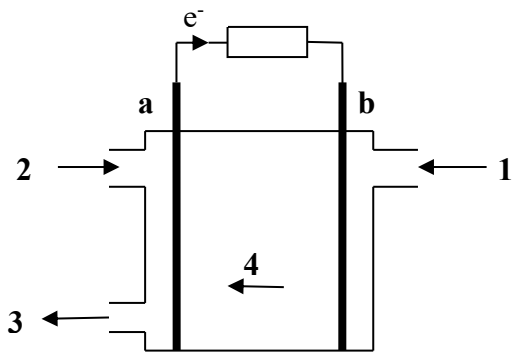
« L'eau agit comme un tampon et la surface de plasmons créée dans le dispositif s'est avérée être très utile pour en augmenter l'efficacité », écrit Jae W. Kwon dans la recherche publiée par la revue scientifique *Nature*.

Réf. : Baek Hyun Kim, Jae W.Kwon, « Plasmon-asisted radiolytic energy conversion in aqueous solutions », Nature 11/06/2014.



PET : polyethylene terephthalate(film plastique)

Document 1 : vue schématique du dispositif



Document 2 : schéma de principe d'une pile AFC

17. Expliquer à partir du document 1 comment tracer expérimentalement des courbes intensité-potentiel à la surface de l'électrode désignée par ET, proposer une signification pour les électrodes désignées par CE et ER.

Il y a une cinquantaine d'années les piles à combustibles alcalines (pile AFC, document 2) ont été développées pour les programmes spatiaux.

Par réaction entre du dioxygène gazeux et du dihydrogène gazeux en milieu alcalin (pH = 14), on produit de l'eau et un courant électrique. Cette pile a un rendement de 50 %.

On suppose que $P(O_2) = P(H_2) = 1$ bar et que la pile est utilisée à une température de 25°C.

18. Déterminer, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de fonctionnement de la pile.

19. Nommer les espèces chimiques **1** à **4** et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes **a** et **b** du document 2.

20. Calculer les potentiels à pH=14 de chacune des électrodes. Quelle est la valeur de la force électromotrice théorique de la pile ? Pourquoi est-elle en réalité plus faible ?

21. Donner l'allure des courbes intensité-potentiel décrivant cette pile, en précisant les valeurs des potentiels caractéristiques.

22. Quelle est la valeur de la tension à vide ? Commentez.

23. Une pile lithium-ion utilisée dans un pacemaker délivre un courant d'environ 20 μA et peut fonctionner 8 ans. Quel serait le volume de dioxygène nécessaire pour faire fonctionner la pile à combustible dans les mêmes conditions ?

Données à 298 K :

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}3$ J.K^{-1}.mol^{-1}.
Constante de Faraday : $F = 96500$ C.mol^{-1}.
Volume molaire des gaz : $V_m = 25$ L.mol^{-1}.

Numéro atomique : C : 6 ; O : 8 ; Ca : 20 ; Y : 39.
Constante de Nernst : $\frac{RT}{F}\ln 10 \approx 0{,}06V$.

Equilibre CO_2 (g) = CO_2 (aq) : K = 0,024.

P° = 1,00 bar = 1,00.10^5 Pa.

Constantes d'acidité : pK_{a1} (CO_2, H_2O/ HCO_3^-) = 6,4 ; pK_{a2} (HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,4.
Produits ioniques de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

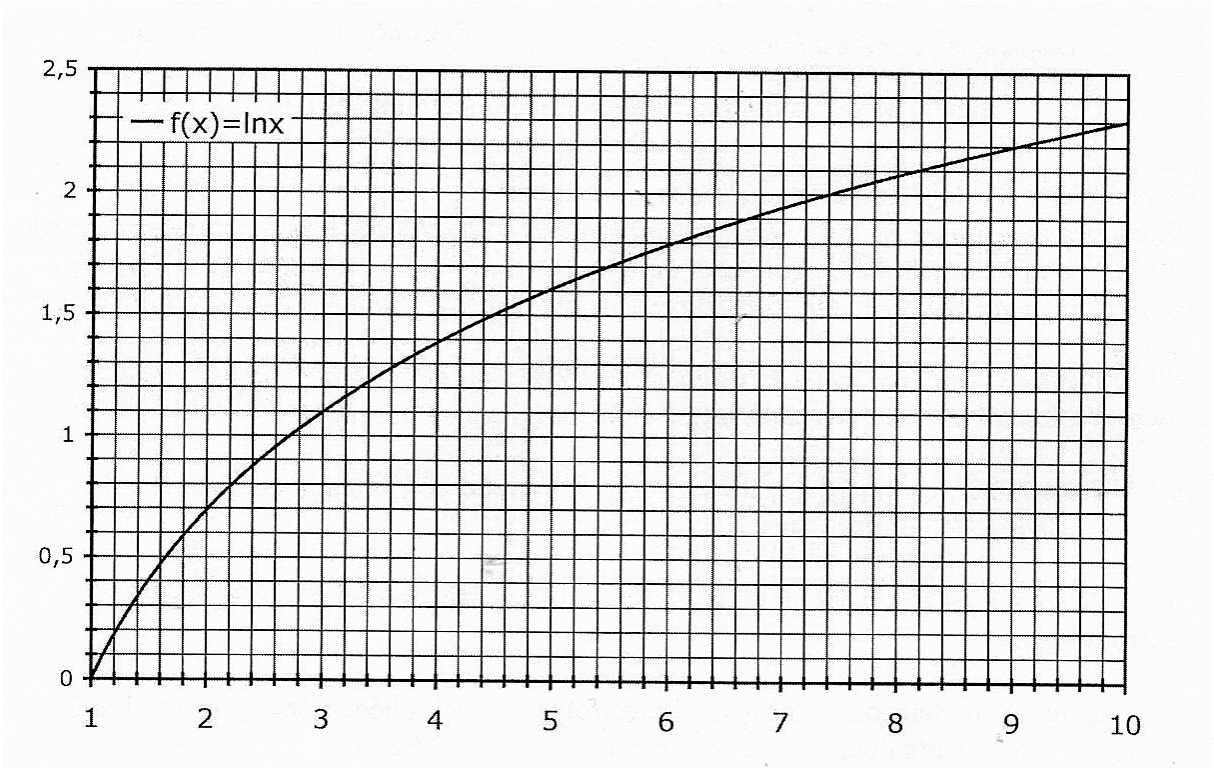
Grandeurs thermodynamiques

	$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	$S_m°$ (J.K^{-1}.mol^{-1})
Sr^{2+} (aq)	-546	-33
$SrCO_3$ (s) (strontianite)	-1219	97
CO_3^{2-} (aq)	-677	- 57

Potentiels standard à pH = 0 :
$E°(O_2(g)/H_2O(l)) = 1,23$ V ; $E°(H^+(aq)/H_2(g)) = 0,00$ V.

Surtensions sur électrode de platine pour les couples de l'eau (en valeur absolue) :
O_2 (g) / H_2O (l) : 0,5 V ; H^+ (aq) / H_2 (g) : 0,1 V.

$1\ T = 10^{12}$.
Approximations numériques: $\sqrt[3]{50} \approx 3,7$ $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$ $\exp(-21) \approx 7,6.10^{-10}$ $\log X = \frac{\ln X}{2,3}$



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

- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile

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