Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2025, filière MP

Chimie

Durée : 1 heure 30

Ce que traite le sujet

- Le nitrure de bore
- Le carbure de zirconium : diagramme potentiel-pH
- Oxydation du carbure de zirconium

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/2025/chimie

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

A2025 – CHIMIE MP

ÉCOLE NATIONALE DES PONTS et CHAUSSÉES,
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 2025

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage de la calculatrice ou 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 4 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.

Chimie et céramiques

Ce sujet propose d'aborder certaines propriétés des céramiques. Les trois parties du sujet sont totalement indépendantes.

Les données utiles à la résolution du problème et les approximations de calcul sont fournies à la fin de l'énoncé (page 4).

Il existe trois grandes classes de matériaux : les métaux et leurs alliages, les polymères organiques et les céramiques. Ces dernières sont des matériaux minéraux non métalliques qui peuvent être catégorisées en traditionnelles ou techniques. Les céramiques techniques et plus particulièrement les céramiques non-oxydes, telles que le nitrure de bore (BN), le carbure ou nitrure de silicium (SiC ou Si_3N_4), ou le carbure de zirconium (ZrC) présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes pour des applications hautes performances.

Le nitrure de bore

Le nitrure de bore (BN) peut être obtenu après traitement thermique d'un précurseur nommé le polyborazylène, obtenu par polymérisation d'un monomère cyclique, la borazine, de formule brute $B_3N_3H_6$. Les atomes de bore et d'azote forment de manière alternée un cycle à six chaînons. Le nitrure de bore peut cristalliser selon une structure de type blende : les atomes de bore décrivent une structure CFC dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par les atomes d'azote.

Q1- Donner le nombre d'électrons de valence des éléments bore, azote et hydrogène.

Q2- Dessiner la structure de Lewis de la borazine.

Q3- Quelle est la géométrie autour des atomes de bore et d'azote ?

Q4- Quel est du bore ou de l'azote l'élément le plus électronégatif ? Justifier votre réponse.

Q5- Dessiner la maille du nitrure de bore (les atomes de bore seront représentés par un disque et ceux d'azote par une croix). Quelle est la nature des liaisons entre les atomes ?

Q6- Déterminer le nombre d'atomes par maille pour chaque élément ainsi que leur coordinence, dont on précisera la définition.

Q7- Calculer le paramètre de maille a associé à cette maille, sachant que les atomes de bore et d'azote sont en contact mais pas les atomes de bore entre eux.

Q8- Déterminer la masse volumique ρ du nitrure de bore.

Le carbure de zirconium

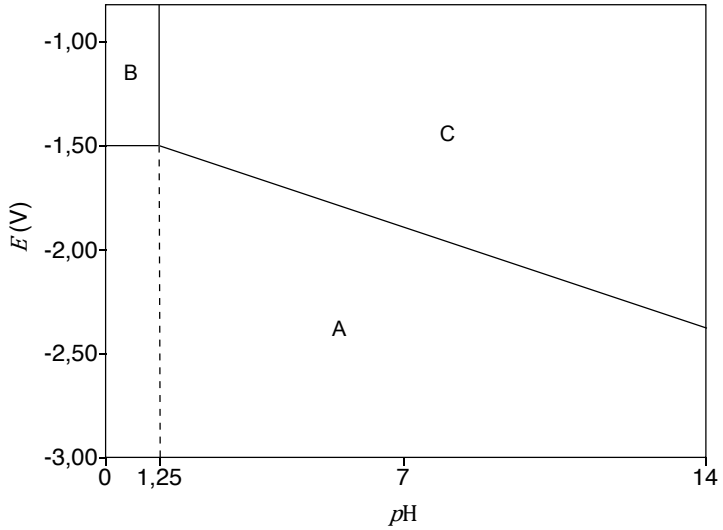
Le carbure de zirconium est une céramique ultraréfractaire, ultradure de formule chimique $ZrC_{(s)}$. Il peut être préparé en utilisant une « voie poudre » à haute température par réaction entre le zirconium $Zr_{(s)}$ et le carbone $C_{(s)}$ via une synthèse autopropagée (self-propagating high-temperature synthesis), mais également par réduction, par le carbone, de la zircone, ou dioxyde de zirconium $ZrO_{2\,(s)}$ (Schéma 1).

$$Zr_{(s)} + C_{(s)} \rightleftharpoons ZrC_{(s)}$$

$$ZrO_{2\,(s)} + C_{(s)} \rightleftharpoons ZrC_{(s)} + CO_{2\,(g)}$$

***Schéma 1**. Voies de synthèse du carbure de zirconium.*

Le diagramme potentiel-*p*H du zirconium (*E*-*p*H) a été déterminé en se limitant aux quatre espèces $Zr_{(s)}$, $ZrO_{2\,(s)}$, $Zr^{4+}_{(aq)}$ et $HZrO^{-}_{3\,(aq)}$ (Figure 1).



Le diagramme a été tracé à 298 K et sous 1 bar en solution aqueuse, en prenant les concentrations des espèces en solution égales à c_0.

***Figure 1**. Diagramme E-pH du zirconium.*

Q9- Indiquer le nombre d'oxydation du zirconium dans chacune des quatre espèces $Zr_{(s)}$, $ZrO_{2\,(s)}$, $Zr^{4+}_{(aq)}$ et $HZrO^{-}_{3\,(aq)}$ (l'oxygène et l'hydrogène sont dans leur état d'oxydation classique dans ces espèces).

Q10- Attribuer, en le justifiant, les différents domaines de prédominance ou d'existence (numérotés de A à C, Figure 1) parmi les différentes espèces considérées.

Q11- Quelle concentration c_0 de tracé a été utilisée pour établir ce diagramme ?

La droite de la frontière entre les domaines A et C a pour équation $E = a + b.pH$.

Q12- Par le calcul (et non par lecture sur la Figure 1), déterminer la valeur du coefficient b.

Q13- Quel serait le *p*H associé à la frontière verticale entre les espèces $HZrO^{-}_{3\,(aq)}$ et $ZrO_{2\,(s)}$. Conclure sur l'absence d'une des espèces de ce diagramme *E*-*p*H.

Q14- Donner les relations $E = f(pH)$ des couples de l'eau, après avoir indiqué les demi-équations redox correspondantes (les pressions des gaz seront supposés égales à la pression standard P^0).

Q15- Le zirconium $Zr_{(s)}$ est-il stable en présence d'eau ? Justifier, et écrire le cas échéant toutes les équations de réaction possibles.

Oxydation du carbure de zirconium

Le carbure de zirconium peut être oxydé en présence d'oxygène, selon la réaction suivante :

$$ZrC_{(s)} + 2\,O_{2\,(g)} \rightleftharpoons ZrO_{2\,(s)} + CO_{2\,(g)}$$

Q16- Indiquer, en le justifiant, le caractère endothermique ou exothermique de la réaction.

Q17- Calculer l'entropie standard de réaction et justifier qualitativement son signe.

Q18- Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de réaction à 300 K dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Q19- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K^0 de la réaction à 300 K. La réaction peut-elle être considérée comme totale ?

Q20- Préciser, en justifiant la réponse, le sens de variation de la constante d'équilibre K^0 avec la température.

Q21- Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre d'oxydation du carbure de zirconium ? Justifier votre réponse.

Q22- Conclure quant aux conditions opératoires optimales pour cette réaction.

Fin de l'épreuve

Annexes

***Annexe 1**. Constantes usuelles et approximations de calcul.*

Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A \approx 6.10^{23}$ mol^{-1}.

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8$ J·K^{-1}·mol^{-1}.

On considèrera : $\sqrt{2} \approx 10/7$; $\sqrt{3} \approx 7/4$ et $\frac{RT}{\mathcal{F}} \times \ln x \approx 0{,}06 \times \log x$ à 298 K.

***Annexe 2**. Masses molaires et rayons atomiques.*

M(H) = 1 ; M(B) = 11 ; M(N) = 14.

r_B = 85 pm ; r_N = 65 pm.

***Annexe 3.** Potentiels standards d'oxydoréduction à pH = 0 et à 25 °C.*

$Zr^{4+}_{(aq)}/Zr_{(s)}$: $E^o = -1{,}44$ V ;

$O_{2\,(g)}/H_2O_{(\ell)}$: $E^o = 1{,}23$ V ;

$H^+_{(aq)}/H_{2\,(g)}$: $E^o = 0{,}00$ V.

***Annexe 4**. Constantes d'équilibre à 25°C.*

$Zr^{4+}_{(aq)} + 4\ HO^-_{(aq)} \rightleftharpoons ZrO_{2\,(s)} + 2\ H_2O_{(\ell)}$ $\quad \log K_1 = 55$

$ZrO_{2\,(s)} + HO^-_{(aq)} \rightleftharpoons HZrO_{3\,(aq)}^-$ $\quad \log K_2 = -5$

***Annexe 5**. Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température).*

Espèce	$ZrC_{(s)}$	$O_{2\,(g)}$	$CO_{2\,(g)}$	$ZrO_{2\,(s)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ·mol^{-1})	–200	0	–400	–1100
S^0_m (J·mol^{-1}·K^{-1})	30	200	210	50

***Annexe 6**. Classification périodique.*

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
119 Uue																	
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

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

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

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