Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2022, filière PSI

Chimie

Durée : 1 heure 30 minutes

Ce que traite le sujet

- Partie 1. La filière hydrogène
- Partie 2. Piles zinc-air
- Partie 3. Énergie du sportif

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/psi/2022/chimie

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

A2022 – CHIMIE PSI

**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 2022

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 - PSI

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.

Chimie et énergie

Ce problème comporte trois parties indépendantes.
Les données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé (page 5).

Partie 1. La filière hydrogène

Production de dihydrogène par hydrolyse catalytique du tétrahydruroborate de sodium

« L'hydrogène est un des vecteurs énergétiques de demain même si les complications liées à sa production et à son stockage limitent son développement. L'hydrolyse, catalysée du tétrahydruroborate de sodium ($NaBH_4$), est une alternative intéressante pour le stockage et la production embarqués d'hydrogène car, en présence d'eau et d'un catalyseur, cet hydrure chimique produit de façon contrôlée de l'hydrogène pur et du métaborate de sodium.[1] »

En présence d'un catalyseur adapté, le tétrahydruroborate de sodium est décomposé par l'eau pour produire du dihydrogène selon l'équation suivante :

$$Na^+_{(aq)} + BH_4^-{}_{(aq)} + 2\,H_2O \longrightarrow Na^+_{(aq)} + BO_2^-{}_{(aq)} + 4\,H_{2\,(g)}$$

Q1- Donner la configuration électronique du bore dans son état fondamental. Identifier les électrons de valence et donner des quadruplets de nombres quantiques pouvant caractériser ces électrons.

Q2- Donner la représentation de Lewis de l'ion tétrahydruroborate BH_4^-. En déduire sa géométrie. Justifier.

Q3- Déterminer le volume $V(H_2)$ de dihydrogène que l'on peut générer à partir de $V = 1{,}0$ L de solution aqueuse de concentration $C = 1{,}0$ mol·L^{-1} en ions sodium $Na^+_{(aq)}$ et en ions tétrahydruroborate $BH_4^-{}_{(aq)}$ (on se placera dans les conditions standard de température et de pression : $T = 25$ °C et $P = 1$ bar).

Q4- La réaction d'hydrolyse peut être catalysée par des catalyseurs à base de platine. Le volume de dihydrogène obtenu serait-il plus élevé si on réalise la réaction en présence de platine ? Justifier.

Stockage du dihydrogène

S'il n'est pas préparé « à la demande » comme avec l'hydrolyse du tétrahydruroborate de sodium, un des problèmes de l'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique est son stockage. Des alliages à base de fer et de titane permettent le stockage du dihydrogène. Dans ces composés, l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non pas moléculaire (H_2). L'alliage utilisé ici a une structure cubique dans laquelle les atomes de fer occupent les sommets de la maille cubique et un atome de titane son centre. Les sites octaédriques de la structure sont de deux types : type A (situés au milieu de chaque arête) et type B (situés au centre de chaque face).

[1] U. B. Demirci, *Actualité Chimique* **2008**, *316*, 22–27.

Q5- Représenter la maille cubique de l'alliage de fer/titane.

Q6- Calculer le paramètre de maille a associé à cette maille sachant que les atomes de fer et de titane sont en contact mais pas les atomes de fer entre eux.

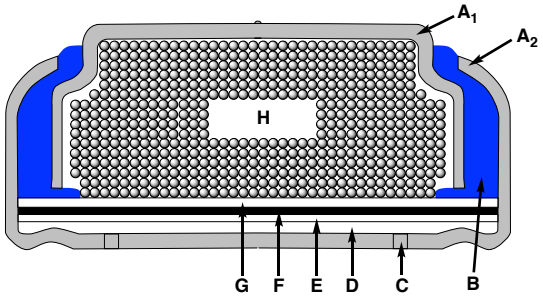
Q7- Les sites octaédriques de type B sont-ils des octaèdres réguliers ? Justifier. Ces derniers seront-t-ils déformés après introduction d'un atome d'hydrogène ? Justifier.

Q8- Des atomes d'hydrogène occupent la totalité des sites octaédrique de type B. Indiquer le nombre d'atomes de fer, de titane et d'hydrogène par maille. Justifier. En déduire la formule de cet « alliage hydrogéné ».

Q9- Calculer le volume molaire V_m' du dihydrogène H_2 stocké dans ce composé en supposant qu'il en occupe tout le volume (on prendra pour valeur de a celle trouvée à la question 6). Comparer au volume molaire V_m d'un gaz parfait à $T = 25$ °C et $P = 1$ bar. Conclure.

Partie 2. Piles zinc–air

Les piles zinc-air sont des accumulateurs tirant leur énergie de l'oxydation du zinc avec le dioxygène de l'air ambiant (Figure 1). Ces piles possèdent de hautes densités énergétiques et sont peu chères. Leur format varie des piles boutons pour les audioprothèses à des formats intermédiaires, pouvant être utilisés dans des appareils tels les caméras, jusqu'aux grands formats utilisables dans les véhicules électriques.



A_1 et A_2 : revêtements métalliques, B : joint isolant, C : orifice d'entrée d'air, D : membrane semi-perméable, E : dioxygène (air), F : membrane hydrophobe, G : séparateur, H : poudre de zinc et électrolyte (solution gélifiée de potasse).

Caractéristiques :

Force électromotrice : $e \approx 1{,}6$ V.

Réaction de fonctionnement :

$$2\,Zn_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,ZnO_{(s)}$$

Masse de zinc dans la pile : 0,65 g.

Masse de la pile : 1,0 g.

Intensité de fonctionnement : 0,80 mA.

Tension de fonctionnement : 1,5 V.

***Figure 1**. Schéma et caractéristiques d'une pile bouton zinc-air.*

Q10- Identifier l'anode et la cathode de cette pile et déterminer la polarité de la pile. Justifier.

Q11- Calculer la force électromotrice standard e° de cette pile à partir des valeurs des potentiels standards E° des couples redox.

Q12- Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction de fonctionnement de la pile à 298 K en utilisant les grandeurs thermodynamiques fournies (Annexe 3, page 5). En déduire la valeur de la constante K° de cette même réaction. Conclure.

Q13- Calculer la valeur de la force électromotrice standard à l'aide de la valeur de $\Delta_r G^\circ$.

Q14- Calculer la durée théorique pendant laquelle cette pile peut fonctionner sans être déchargée.

Q15- Calculer l'énergie que peut fournir cette pile.

Partie 3 – Energie du sportif

Le glucose, un sucre de formule brute $C_6H_{12}O_6$, est stocké chez les plantes sous forme d'amidon et chez les animaux sous forme de glycogène, qui peuvent être hydrolysés à tout moment pour redonner des molécules de glucose prêtes à être dégradées en fournissant de l'énergie dès que la cellule en a besoin. Nous allons nous intéresser au titrage du glucose dans un jus d'orange selon le protocole proposé dans le Document 1.

Document 1. *Dosage du glucose présent dans du jus d'orange.*

• Presser une demi-orange et filtrer sur Büchner sous pression réduite pour récupérer le jus.

• Diluer 5 fois le jus d'orange. Cette solution est nommée (S1).

• En se plaçant en milieu basique, oxyder le glucose présent dans $V_G = 20{,}0$ mL de la solution (S1) à l'aide de 20,0 mL de solution aqueuse de diiode de concentration $C = 5{,}00\times10^{-2}$ mol·L^{-1}. Dans cette étape il se produit deux réactions :

Dismutation du diiode : $3\ I_{2(aq)} + 6\ HO^-_{(aq)} \longrightarrow 5\ I^-_{(aq)} + IO_3^-{}_{(aq)} + 3\ H_2O_{(\ell)}$

Réaction du glucose avec les ions iodates : $3\ C_6H_{12}O_{6(aq)} + IO_3^-{}_{(aq)} \longrightarrow 3\ C_6H_{12}O_{7(aq)} + I^-_{(aq)} + 3\ H_2O_{(\ell)}$

• Revenir en milieu acide pour reformer du diiode par une réaction de médiamutation :

$$6\ H^+_{(aq)} + 5\ I^-_{(aq)} + IO_3^-{}_{(aq)} \longrightarrow 3\ I_{2(aq)} + 3\ H_2O_{(\ell)}$$

• Titrer le diiode présent par une solution de thiosulfate de sodium à 0,100 mol·L^{-1}. On obtient un volume équivalent $V_{éq} = 8{,}8$ mL.

Q16- Déterminer le nombre d'oxydation de l'iode dans les trois espèces qui ont pour formules I_2, I^- et IO_3^-.

Q17- Attribuer à chaque domaine **A**, **B**, **C** du diagramme potentiel-*p*H (*E*-*p*H) de l'iode (Figure 2, $C_{tracé} = 1{,}0\times10^{-2}$ mol·L^{-1} en élément iode) aux 3 espèces données dans la question précédente. Justifier.

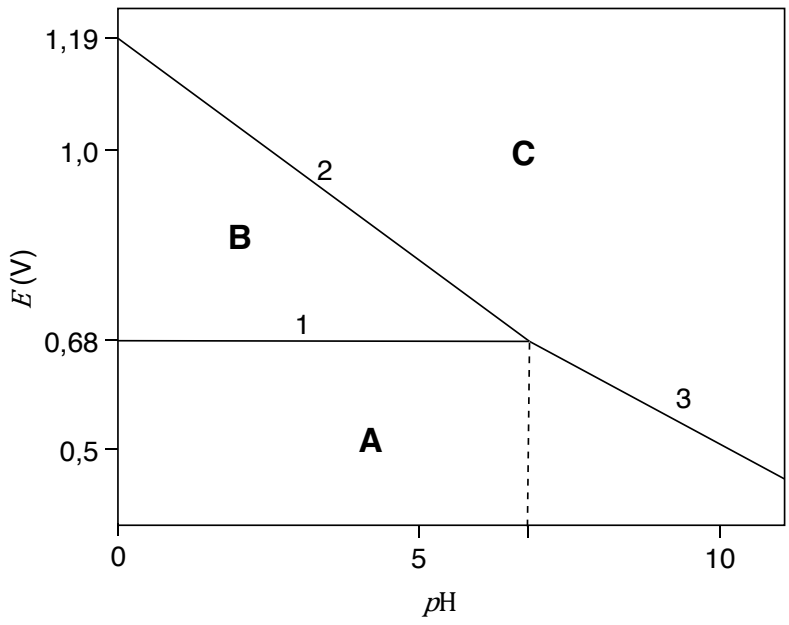


Figure 2*. Diagramme potentiel-*p*H de quelques espèces de l'iode.*

Q18- Déterminer le coefficient directeur de la droite 2 à l'aide de la formule de Nernst.

Q19- Écrire la réaction de titrage du diiode I_2 par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. Comment repère-t-on l'équivalence du titrage ?

Q20- Calculer la concentration massique en glucose dans un jus d'orange.

Fin de l'épreuve

Annexes

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

Constante de Faraday : $\mathcal{F} \approx 10^5$ C·mol^{-1}.
Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A \approx 6.10^{23}$ mol^{-1}.
Constante des gaz parfaits : $R \approx 8$ J·K^{-1}·mol^{-1}.
Approximations : $\sqrt{3} \approx 1{,}8$ et $\sqrt{2} \approx 1{,}4$.

Annexe 2. *Données numériques*.

Volume molaire d'un gaz parfait à $T = 25$ °C et $P = 1$ bar : $V_m = 24$ L·mol^{-1}.
Numéro atomique : Z(B) = 5 ; Z(Fe) = 26 et Z(Ti) = 22.
Rayons métalliques : R(Fe) = 125 pm et R(Ti) = 145 pm.
Rayon atomique de l'hydrogène : R(H) = 35 pm.
Masses molaires : M(Zn) = 65 g·mol^{-1} ; M(glucose) = 180 g·mol^{-1}.

Annexe 3. *Données thermodynamiques à 298 K (valeurs arrondies)*.

	$Zn_{(s)}$	$O_{2(g)}$	$ZnO_{(s)}$	$H_2O_{(\ell)}$
$\Delta_f H°$ (kJ·mol^{-1})	0	0	–350	–300
$S°$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	40	200	40	70

Potentiels redox standards à pH = 0 : $E°(O_2/H_2O) = 1{,}23$ V ; $E°(ZnO/Zn) = -0{,}43$ V ; $E°(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0{,}08$ V.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI 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

- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Diagrammes potentiel-pH

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/psi