

14h15: Distribution du sujet de chimie (ci-joint)

15h40: Distribution du sujet de physique

15h45: Rendu des copies de chimie (merci de déposer votre copie sur le coin de votre table pour faciliter le ramassage)

18h00: Rendu des copies de physique



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 Si₃N₄), 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 B₃N₃H₆. 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).

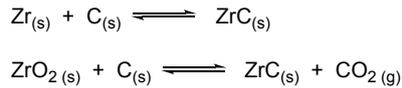
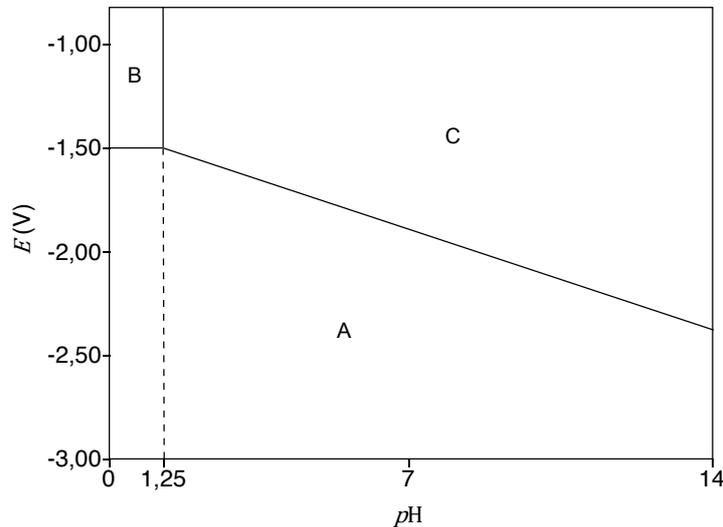


Schéma 1. Voies de synthèse du carbure de zirconium.

Le diagramme potentiel-*pH* du zirconium (*E-pH*) a été déterminé en se limitant aux quatre espèces $\text{Zr}_{(s)}$, $\text{ZrO}_2(s)$, $\text{Zr}_{(aq)}^{4+}$ et $\text{HZrO}_3^-(aq)$ (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 $\text{Zr}_{(s)}$, $\text{ZrO}_2(s)$, $\text{Zr}_{(aq)}^{4+}$ et $\text{HZrO}_3^-(aq)$ (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 $E = a + b \cdot pH$.

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

Q13- Quel serait le *pH* associé à la frontière verticale entre les espèces $\text{HZrO}_3^-(aq)$ et $\text{ZrO}_2(s)$. Conclure sur l'absence d'une des espèces de ce diagramme *E-pH*.

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 $\text{Zr}_{(s)}$ 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 :~~



- 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 : $\mathcal{N}_A \approx 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

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

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

Annexe 2. Masses molaires et rayons atomiques.

$M(\text{H}) = 1$; $M(\text{B}) = 11$; $M(\text{N}) = 14$.

$r_{\text{B}} = 85 \text{ pm}$; $r_{\text{N}} = 65 \text{ pm}$.

Annexe 3. Potentiels standards d'oxydoréduction à $\text{pH} = 0$ et à 25°C .

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

$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$: $E^\circ = 1,23 \text{ V}$;

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

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

$\text{Zr}_{(\text{aq})}^{4+} + 4 \text{HO}_{(\text{aq})}^- \rightleftharpoons \text{ZrO}_{2(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ $\log K_1 = 55$

$\text{ZrO}_{2(\text{s})} + \text{HO}_{(\text{aq})}^- \rightleftharpoons \text{HZrO}_{3(\text{aq})}^-$ $\log K_2 = -5$

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_m^0 (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				

THE LAST ONE ;-)

JEUDI 12 JUIN 2025 - DURÉE 3H45

Les consignes suivantes sont valables pour l'intégralité de la partie physique du devoir :

- ★ Il sera tenu le plus grand compte du soin, de la présentation, et de la rédaction
- ★ Chaque réponse doit être justifiée
- ★ Même lorsque ce n'est pas explicitement demandé, toute application numérique doit être précédée d'une expression littérale
- ★ L'usage du téléphone portable n'est pas autorisé. Celui de la calculatrice est autorisé pour la composition de physique uniquement.

I. Épreuve de chimie - Mines-Ponts MP 2025

II. Autour de la luge

La luge est devenue un sport olympique en 1964 à Innsbruck (Autriche). Le lugeur est allongé, sur le dos et les pieds en avant, sur la luge qui glisse sur une piste de glace. Pour freiner, le lugeur ne peut compter que sur ses pieds car la luge ne comporte pas de frein. Les spécialistes peuvent atteindre des vitesses supérieures à 100 km/h.

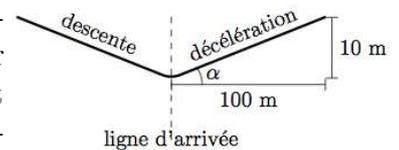
Pour la modélisation, on assimile l'ensemble {luge+lugeur} (désigné par la suite sous le terme simple de luge) à un point matériel M de masse $m = 100$ kg. La piste est considérée comme un référentiel galiléen. La norme de l'accélération de la pesanteur est prise égale à $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$.

II.1 Dispositifs de freinage

La luge franchit la ligne d'arrivée à la vitesse $v_a = 30 \text{ m.s}^{-1}$. Les frottements sont négligés devant les autres forces en jeu.

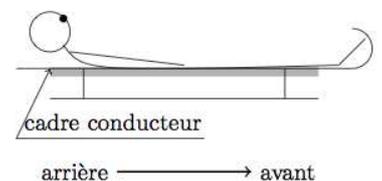
Ralentissement mécanique

1. Le ralentissement à l'arrivée se fait sur une piste inclinée de 10% (la piste monte verticalement de 10 m quand la luge avance horizontalement de 100 m). On note l'angle d'inclinaison α . Déterminer, par une méthode énergétique, la longueur \mathcal{L} de la piste de ralentissement nécessaire pour que la luge passe de $v_a = 30 \text{ m.s}^{-1}$ à l'arrêt. Faire l'application numérique et conclure sur la faisabilité de cette méthode de ralentissement.

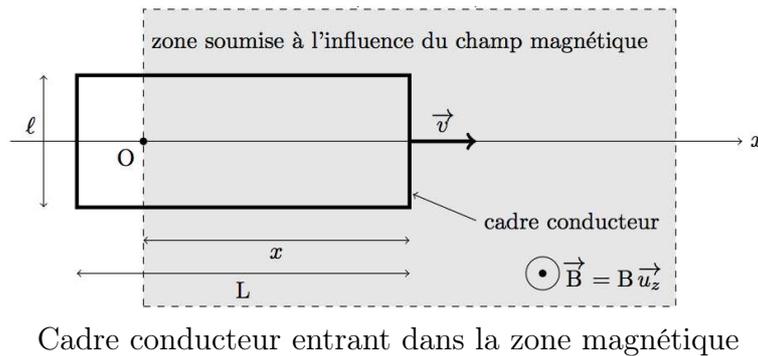


Freinage par induction

On cherche une autre solution que celle de la pente inclinée pour ralentir la luge : le freinage par induction. On fixe sous la luge un cadre métallique rigide, conducteur, rectangulaire, de résistance totale $R_c = 1,0 \cdot 10^{-3} \Omega$ et de côtés $\ell \times L$ ($\ell = 50,0$ cm et $L = 100$ cm) et de masse négligeable par rapport à m . La piste est horizontale et le long de l'axe Ox , dont l'origine O est fixée sur la ligne d'arrivée, avant la zone de freinage. L'origine des temps est également fixée au passage de la ligne d'arrivée. L'axe Oz désigne la verticale ascendante. On note $\vec{v} = v \vec{u}_x$.



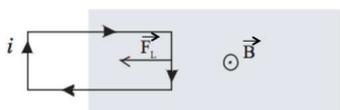
Un dispositif crée un champ magnétique $\vec{B} = B \vec{u}_z$ ($B = 1,00 \text{ T}$) sur toute la piste de décélération.



2. Que peut-on dire de la valeur du champ magnétique de ce dispositif par rapport à celle du champ magnétique terrestre ?

Les différentes phases sont les suivantes :

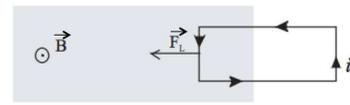
- Phase n°1 : lorsque le cadre entre dans la zone magnétique, le flux magnétique $|\phi|$ augmente, un courant induit i apparaît ainsi qu'une force s'opposant au mouvement (appliquée sur la barre avant du cadre). La luge ralentit.
- Phase n°2 : lorsque le cadre est entièrement dans la zone magnétique, le flux magnétique $|\phi|$ reste constant et le phénomène d'induction disparaît. La luge a un mouvement rectiligne uniforme en l'absence de force la ralentissant.
- Phase n°3 : lorsque le cadre sort de la zone magnétique, le flux magnétique $|\phi|$ diminue, un courant induit i apparaît (dans l'autre sens que lors de la phase n°1) ainsi qu'une force s'opposant au mouvement (appliquée sur la barre arrière du cadre). La luge ralentit.



Phase n°1



Phase n°2



Phase n°3

Étude de la phase n°1

On s'intéresse ici au mouvement du cadre lorsqu'il n'a pas entièrement pénétré dans la zone soumise à l'influence du champ magnétique \vec{B} .

Le phénomène d'induction est à l'origine d'une force \vec{F}_L , appelée force de Laplace, qui s'applique au centre de la tige avant du cadre. Elle est telle que $\vec{F}_L = -\frac{\ell^2 B^2}{R_c} v \vec{u}_x$.

3. Commenter le sens de cette force.
4. Déterminer l'équation différentielle (forme canonique) qui porte sur la vitesse v de la luge.
5. Résoudre cette équation différentielle. On introduira la constante τ , temps caractéristique du mouvement lorsque la luge pénètre dans la zone soumise au champ magnétique.

Exprimer τ en fonction de B , m , ℓ et R_c . Faire l'application numérique.

Pour toute la suite, on pourra laisser la grandeur τ dans les expressions littérales finales.

6. Exprimer la position $x(t)$ de la luge en fonction de t , τ et v_a .
7. Calculer la durée T que met le cadre pour pénétrer entièrement dans la zone magnétique.
8. En déduire l'expression de $v(T)$. Calculer numériquement la variation $\Delta v = v_a - v(T)$ de vitesse de la luge entre les instants $t = 0$ et T .

Étude de la phase n°2

9. Quelle est la vitesse de la luge une fois que le cadre est entièrement dans la zone soumise au champ magnétique? En déduire la longueur idéale de la zone soumise au champ magnétique.

Étude de la phase n°3

10. La zone soumise au champ magnétique n'occupe pas toute la piste de décélération mais est limitée à la longueur idéale déduite précédemment. Lorsque le cadre sort de cette zone (phase n°3), il subit de nouveau la force $\vec{F}_L = -\frac{\ell^2 B^2 v}{R_c} \vec{u}_x$. En déduire, en fonction de τ et L , la nouvelle variation de vitesse subie par la luge lors de cette phase.

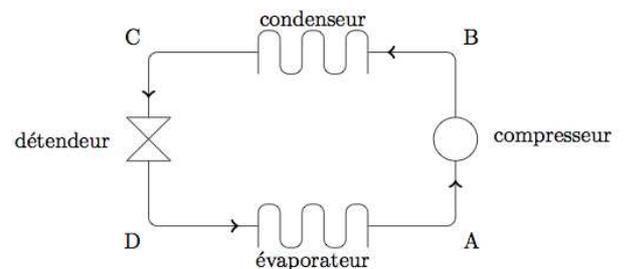
Longueur de la piste de ralentissement

11. On installe une alternance de zones magnétiques et non magnétiques. Combien de zones magnétiques sont nécessaires pour que la vitesse de la luge diminue jusque environ 5 m.s^{-1} , vitesse à partir de laquelle le lugeur peut freiner avec ses pieds? Quelle est alors la longueur de la piste de ralentissement?

II.2 Réfrigération de la piste

Pour obtenir une qualité de glace optimale, la piste doit être réfrigérée. On fait ainsi circuler près de 50 tonnes d'ammoniac (NH_3) dans une centaine de kilomètres de canalisations pour assurer 10 cm de glace à -10°C sur l'ensemble de la piste. L'ammoniac a une masse molaire $M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ g.mol}^{-1}$.

Pour la modélisation, on considère une masse $m_{\text{NH}_3} = 1,0 \text{ kg}$ d'ammoniac, dont la phase gazeuse est supposée parfaite, qui suit un cycle composé de quatre phases :



- A \rightarrow B : Compression adiabatique réversible : l'ammoniac, constitué uniquement de vapeur sèche, est comprimé de la pression de vapeur saturante $P_A = 2,8 \text{ bar}$ à la pression $P_B = 8,6 \text{ bar}$. Il passe de la température $T_A = -10^\circ\text{C}$ à la température T_B .
 - B \rightarrow C : Transformation isobare : le gaz est refroidi de manière isobare (état B') puis se liquéfie complètement, à la température $T_C = 20^\circ\text{C}$. La pression est maintenue constante : $P_B = P_C$.
 - C \rightarrow D : Détente adiabatique isenthalpique : l'ammoniac est détendu jusqu'à la pression $P_D = P_A$. On note x le titre massique en vapeur obtenu en D.
 - D \rightarrow A : Vaporisation isobare : sous la piste, l'ammoniac liquide se vaporise totalement sous la pression P_A .
12. Tracer le cycle dans un diagramme de Clapeyron. Faire figurer les points A, B, B', C, D, la courbe de rosée et la courbe d'ébullition.
13. Déterminer les transferts thermiques Q_{AB} et Q_{CD} .
14. Déterminer la température T_B . Application numérique.
15. Exprimer alors le transfert thermique $Q_{BB'}$ entre les états B et B' en fonction des données. Application numérique.
16. En déduire le transfert thermique Q_{BC} entre les états B et C. Application numérique.
17. Déterminer l'expression du titre massique en vapeur x au point D en fonction de c_ℓ , T_C , T_D et $\Delta_{\text{vap}}h$ (263 K). Application numérique.
18. En déduire le transfert thermique Q_{DA} lors de l'évaporation sous la piste. Application numérique.
19. Déterminer le travail total W fourni au fluide lors du cycle. Application numérique.

20. Définir, en justifiant soigneusement, l'efficacité e de la machine frigorifique puis l'exprimer en fonction de Q_{DA} et Q_{BC} . Application numérique. La comparer à l'efficacité maximale e_{\max} que l'on déterminera littéralement et numériquement.

DONNÉES :

- ★ Pressions de vapeur saturante de l'ammoniac à 20 °C et -10 °C :

$$P_{\text{sat}}(293 \text{ K}) = P_B = 8,6 \text{ bar} \quad \text{et} \quad P_{\text{sat}}(263 \text{ K}) = P_A = 2,8 \text{ bar}$$

- ★ Enthalpies massiques de vaporisation de l'ammoniac à 20 °C et -10 °C :

$$\Delta_{\text{vap}}h(293 \text{ K}) = 1,2 \cdot 10^3 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{vap}}h(263 \text{ K}) = 1,3 \cdot 10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

- ★ Capacité thermique massique à pression constante de l'ammoniac gazeux : $c_p = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- ★ Capacité thermique massique de l'ammoniac liquide : $c_\ell = 4,7 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- ★ $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1,3$;
- ★ Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

