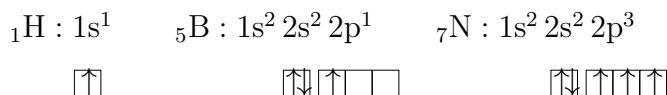
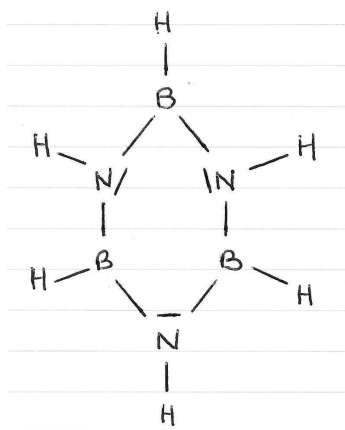
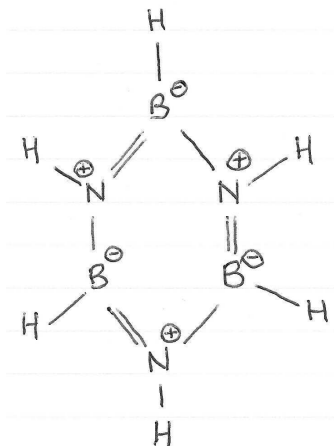


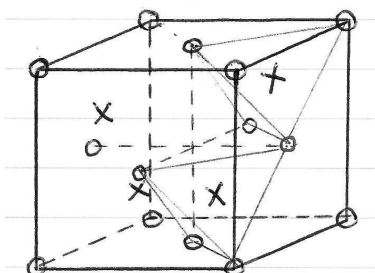
## THE LAST ONE ;-)

**I. Épreuve de chimie - Mines-Ponts MP 2025****I.1** Les configurations électroniques sont :

L'hydrogène, le bore et l'azote comptent respectivement 1, 3 et 5 électrons de valence.

**I.2** La borazine est la molécule de formule  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ . Le nombre d'électrons à répartir dans le schéma de Lewis est  $N_e = 3 \times 3 + 3 \times 5 + 6 \times 1 = 30$ . Ainsi, il y a  $D = 15$  doublets à répartir. Les schémas possibles (formes mésomères) sont :Schéma sans charge formelle  
(et les B qui ne respectent pas l'octet)Schéma avec charges formelles  
(et les B qui respectent l'octet)**I.3** La molécule est plane. La géométrie est triangulaire autour des atomes N et B.**I.4** B et N appartiennent tous deux à la deuxième période. Le bore est situé sur la 1<sup>ère</sup> colonne du bloc p (donc dans la 13<sup>ème</sup> colonne du tableau) tandis que l'azote est situé sur la 3<sup>ème</sup> colonne du bloc p (donc dans la 15<sup>ème</sup> colonne du tableau). Comme l'électronégativité  $\chi$  augmente de bas en haut et de gauche à droite dans la classification, cela permet de conclure que :

$\chi(\text{N}) > \chi(\text{B})$

**I.5** La maille du nitrure de bore BN est la suivante :

Les liaisons entre les atomes de bore et d'azote sont des liaisons covalentes.

**I.6** Les nombres d'atomes par maille sont :

$$N_B = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad \text{et} \quad N_N = 4 \times \frac{1}{1} = 4$$

d'où

$$N_B = 4 \quad \text{et} \quad N_N = 4$$

La coordinnence est le nombre de plus proches voisins.

Coordinnence N-B : 4                      Coordinnence B-N : 4

**I.7** Les atomes de bore et d'azote sont en contact suivant la diagonale d'un sous cube d'arête  $a/2$ .

On a ainsi

$$r_B + r_N = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_B + r_N)$$

Calcul :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(85 + 65) = \frac{4\sqrt{3} \times 150}{3} \approx \frac{7 \times 150}{3}$$

d'où

$$a \approx 350 \text{ pm}$$

**I.8** La masse volumique est

$$\rho = \frac{N_B \times M(B) + N_N \times M(N)}{\mathcal{N}_A \times a^3}$$

$$\text{Calcul : } \rho = \frac{4 \times (11 + 14) \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23} \times (350 \cdot 10^{-12})^3} = \frac{100 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23} \times 10^{-36} \times (350)^3} = \frac{100 \cdot 10^{-26+36}}{6 \times 10^3 \times 35^3}$$

$$\dots \quad \rho = \frac{10^{12}}{6 \cdot 10^3 \times 42875} \approx \frac{10^9}{25 \cdot 10^4}$$

d'où

$$\rho \approx 4 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

**I.9** L'hydrogène a ici pour nombre d'oxydation +I et l'oxygène -II. On obtient ainsi pour le zirconium les nombres d'oxydation suivants :

Espèce	Zr <sub>(s)</sub>	ZrO <sub>2(s)</sub>	Zr <sub>(aq)</sub> <sup>4+</sup>	HZrO <sub>3(aq)</sub> <sup>-</sup>
n.o. (Zr)	0	+IV	+IV	+IV

**I.10** Les espèces sont présentes dans le diagramme E-pH de bas en haut par ordre de n.o (Zr) croissant. On en déduit directement que :

Le domaine A correspond au domine d'existence de Zr<sub>(s)</sub>.

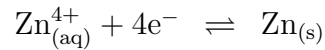
Il faut désormais classer les espèces ZrO<sub>2(s)</sub>, Zr<sub>(aq)</sub><sup>4+</sup> et HZrO<sub>3(aq)</sub><sup>-</sup> par ordre de basicité croissante. En l'occurrence, les équilibres acido/basiques à considérer sont :



Ainsi, les couples acido/basiques à considérer sont Zr<sub>(aq)</sub><sup>4+</sup>/ZrO<sub>2(s)</sub> et ZrO<sub>2(s)</sub>/HZrO<sub>3(aq)</sub><sup>-</sup>. On en déduit que :

Domaine B : domaine de prédominance de Zr<sub>(aq)</sub><sup>4+</sup> et domaine C : domaine d'existence de ZrO<sub>2(s)</sub>

**I.11** On utilise la frontière B/A, qui correspond à la frontière  $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{4+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$  :



Relation de Nernst à 298K, sachant que l'activité d'une espèce solide est égale à 1 :

$$E_{\text{B/A}} = E^0 \left( \text{Zn}_{(\text{aq})}^{4+}/\text{Zn}_{(\text{s})} \right) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{Zn}^{4+}]}{c^0} \right)$$

Sur la frontière B/A,  $[\text{Zn}^{4+}] = c_0$ .

d'où

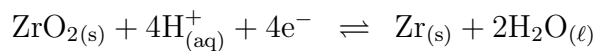
$$c_0 = c^0 10^{\frac{4}{0,06} (E_{\text{A/B}} - E^0 (\text{Zn}_{(\text{aq})}^{4+}/\text{Zn}_{(\text{s})}))}$$

On lit  $E_{\text{B/A}} = -1,50 \text{ V}$  et par ailleurs,  $E^0 \left( \text{Zn}_{(\text{aq})}^{4+}/\text{Zn}_{(\text{s})} \right) = -1,44 \text{ V}$ .

d'où

$$c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

**I.12** On s'intéresse à la frontière C/A, qui correspond à la frontière  $\text{ZrO}_{2(\text{s})}/\text{Zr}_{(\text{s})}$ . La demi-équation électronique associée à ce couple est



Relation de Nernst à 298K, sachant que l'activité d'une espèce solide est égale à 1 :

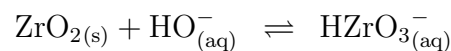
$$E_{\text{C/A}} = E^0 \left( \text{ZrO}_{2(\text{s})}/\text{Zr}_{(\text{s})} \right) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4}{c^{04}} \right)$$

$$E_{\text{C/A}} = E^0 \left( \text{ZrO}_{2(\text{s})}/\text{Zr}_{(\text{s})} \right) - 0,06\text{pH}$$

On en déduit que

$$b = -0,06 \text{ V.pH}^{-1}$$

**I.13** Les espèces  $\text{HZrO}_{3(\text{aq})}^-$  et  $\text{ZrO}_{2(\text{s})}$  constituent le couple acido/basique  $\text{ZrO}_{2(\text{s})}/\text{HZrO}_{3(\text{aq})}^-$  :



La constante  $K_2$  de cet équilibre s'écrit :

$$K_2 = \frac{[\text{HZrO}_{3(\text{aq})}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HO}_{(\text{aq})}^-]_{\text{éq}}}$$

Le pH recherché serait le pH de la frontière telle que  $[\text{HZrO}_{3(\text{aq})}^-]_{\text{éq}} = c_0$  et  $[\text{HO}_{(\text{aq})}^-]_{\text{éq}} = 10^{\text{pH}-14} c^0$ .

d'où

$$\text{pH} = \log \left( \frac{10^{14} c_0}{K_2 \cdot c^0} \right) = 14 - \log K_2 + \log c_0$$

*Application numérique :*

$$\text{pH} = 15$$

$\text{pH} > 14$  : pas de  $\text{HZrO}_{3(\text{aq})}^-$  en solution aqueuse avec une concentration de tracé  $c_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

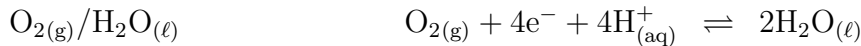
**I.14** Les couples de l'eau sont :



$$\text{De relation de Nernst : } E = E^0 \left( \text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_{2(\text{g})} \right) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2 p^0}{c^{02} p_{\text{H}_2}} \right)$$

d'où

$$\boxed{E = -0,06\text{pH}}$$



$$\text{De relation de Nernst } E = E^0 \left( \text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \right) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4 p_{\text{O}_2}}{c^{04} p^0} \right)$$

d'où

$$\boxed{E = 1,23 - 0,06\text{pH}}$$

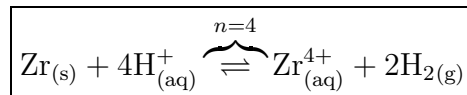
**I.15**  $\text{Zr}_{(\text{s})}$  est instable dans l'eau car son domaine d'existence est disjoint de celui de l'eau.

L'eau va donc être réduite en dihydrogène tandis que le zirconium solide va être oxydé. L'espèce obtenue dépend de la valeur du pH.

★ Pour un  $\text{pH} \leq 1,25$  :



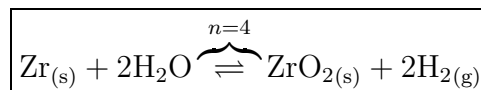
donnent



★ Pour  $\text{pH} \in [1,25; 14]$  :



donnent



## II. Autour de la luge

- ★ Référentiel : terrestre supposé galiléen ;
- ★ Système : {luge+lugeur} assimilé à un point matériel M de masse  $m$  ;
- ★ Hypothèses : frottements négligés ;

**II.1** Le théorème de l'énergie mécanique s'écrit

$$\Delta E_m = W \left( \vec{F}_{\text{non conservatives}} \right) = 0$$

Étant donné que l'on néglige ici les frottements, il n'y a en effet pas ici de force non conservative.

$$\text{Au début de la phase de freinage} \quad E_m = \frac{1}{2} m v_a^2 + 0$$

$$\text{Quand la luge est à l'arrêt} \quad E_m = 0 + m g \mathcal{L} \sin \alpha$$

On a donc

$$\frac{1}{2} m v_a^2 = m g \mathcal{L} \sin \alpha$$

d'où

$$\mathcal{L} = \frac{v_a^2}{2 g \sin \alpha}$$

Application numérique :

$$\mathcal{L} = 4,6.10^2 \text{ m}$$

Cette longueur est bien trop importante et la faisabilité de ce moyen de freinage est très incertaine !

**II.2** Un champ magnétique de 1 T dans l'air est considéré comme intense. La norme de la composante horizontale du champ magnétique terrestre a pour ordre de grandeur  $B_H \approx 10^{-5} \text{ T}$ .

Ainsi

$$B \gg ||\vec{B}_H||$$

**II.3** Cette force ayant une composante négative suivant l'axe dirigeant le freinage, elle va bien contribuer à freiner la luge.

**II.4** Les seules forces à alors prendre en considération sont :

- ★ le poids  $\vec{P}$  ;
- ★ la réaction  $\vec{R}$  du support, perpendiculaire à ce dernier car on néglige les frottements solides ;
- ★ la force de Laplace déterminée ci-avant.

Le principe fondamental de la dynamique appliqué à la luge dans le référentiel galiléen d'étude s'écrit

$$\underbrace{\vec{P} + \vec{R}}_{=\vec{0}} + \vec{F}_L = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

En projection sur l'axe des  $x$ , on obtient

$$-\frac{\ell^2 B^2}{R_c} v = m \frac{dv}{dt}$$

Et sous forme canonique

$$\frac{dv}{dt} + \frac{\ell^2 B^2}{m R_c} v = 0$$

**II.5** La solution de cette équation différentielle s'écrit

$$v(t) = v_a \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1)$$

avec

$$\tau = \frac{m R_c}{\ell^2 B^2}$$

Application numérique :

$$\tau = 4,0.10^{-1} \text{ s}$$

**II.6** En intégrant l'expression de la vitesse par rapport au temps, on obtient

$$x(t) = -\tau v_a \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + C^{\text{te}}$$

À  $t = 0$ ,  $x(0) = 0$ . On en déduit donc

$$x(t) = \tau v_a \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]$$

**II.7** La durée  $T$  que met le cadre de longueur  $L$  pour pénétrer entièrement dans la zone magnétique vérifie

$$L = \tau v_a \left[ 1 - \exp \left( -\frac{T}{\tau} \right) \right]$$

d'où

$$T = -\tau \ln \left( 1 - \frac{L}{\tau v_a} \right)$$

*Application numérique :*

$$T = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}$$

**II.8** Le temps  $T$  est tel que  $\exp \left( -\frac{T}{\tau} \right) = 1 - \frac{L}{\tau v_a}$

En utilisant cette relation ainsi que la relation (1), on a

$$v(T) = v_a \times \left( 1 - \frac{L}{\tau v_a} \right)$$

d'où

$$v(T) = v_a - \frac{L}{\tau}$$

On a donc

$$\Delta v = \frac{L}{\tau} = \frac{L \ell^2 B^2}{m R_c}$$

*Application numérique :*

$$\Delta v = 2,5 \text{ m.s}^{-1}$$

**II.9** On s'intéresse ici à la phase 2.

La luge a un mouvement rectiligne uniforme de vitesse  $v(T) = 27,5 \text{ m.s}^{-1}$

Il est donc inutile de faire une zone magnétique plus longue que la longueur de la luge.

L'idéal serait d'avoir une zone magnétique de longueur  $L$ .

**II.10** On s'intéresse ici à la phase 3. Lorsque le cadre sort de cette zone, il subit de nouveau la force  $\vec{F}_L = -\ell^2 B^2 v / R_c \vec{u}_x$ . En suivant la même démonstration :

Le cadre subira la même diminution de vitesse  $\Delta v = L/\tau$ .

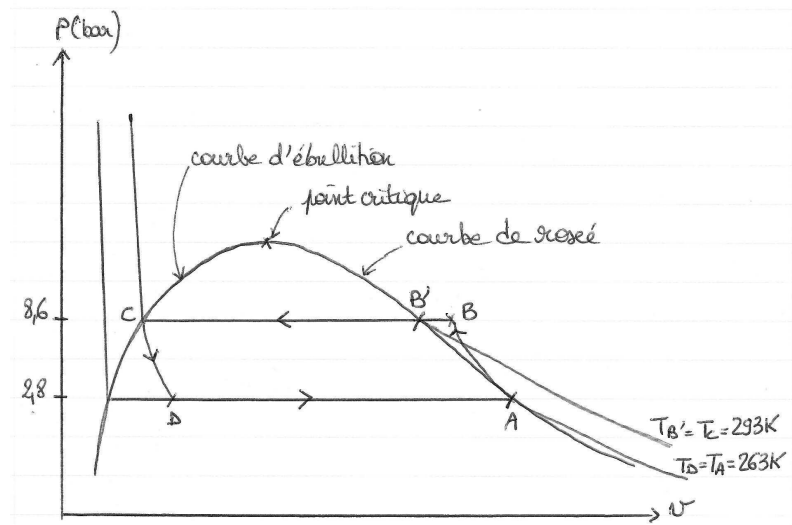
**II.11** À chaque zone, la luge perd  $5 \text{ m.s}^{-1}$  donc pour passer de  $30 \text{ m.s}^{-1}$  à  $5 \text{ m.s}^{-1}$ .

Il faut donc 5 zones.

On alterne une zone magnétique de longueur 1 m avec une zone sans champ de longueur 1 m.

La piste de ralentissement a donc une longueur de 10 m.

**II.12** Le diagramme de Clapeyron est le suivant :



**II.13** Les transformations AB et CD sont des transformations adiabatiques.

Donc

$$Q_{AB} = 0 \quad \text{et} \quad Q_{CD} = 0$$

**II.14** La transformation AB est adiabatique, réversible. Elle est subie par un gaz parfait, caractérisé par  $\gamma$  constant. On peut ainsi appliquer la loi de Laplace en variables (T,P) :

$$T_B = T_A \left( \frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Application numérique :

$$T_B = 3,4 \cdot 10^2 \text{ K}$$

**II.15** La transformation BB' est isobare. Aussi, le premier principe s'écrit

$$Q_{BB'} = \Delta_{BB'} H$$

Par ailleurs, comme il s'agit d'un gaz parfait, la deuxième loi de Joule s'applique. Elle se traduit ici par  $\Delta_{BB'} H = m_{\text{NH}_3} c_P (T_{B'} - T_B)$ , avec  $T_{B'} = T_C$ .

On en déduit

$$Q_{BB'} = m_{\text{NH}_3} c_P \left( T_C - T_A \left( \frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right)$$

Application numérique :

$$Q_{BB'} = -1,0 \cdot 10^2 \text{ kJ}$$

**II.16** Le transfert thermique  $Q_{BC}$  se détaille comme suit :

$$Q_{BC} = Q_{BB'} + Q_{B'C}$$

Il s'agit donc d'expliciter  $Q_{B'C}$ . La transformation B'C correspond à la liquéfaction (isobare et à la température constante de 293 K) de la totalité de la masse  $m_{\text{NH}_3}$ . Le transfert thermique  $Q_{B'C}$  s'écrit donc directement

$$Q_{B'C} = \Delta_{B'C} H = -m_{\text{NH}_3} \Delta_{\text{vap}} h (293 \text{ K})$$

Finalement

$$Q_{BC} = m_{\text{NH}_3} \left[ c_P \left( T_C - T_A \left( \frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right) - \Delta_{\text{vap}} h (293 \text{ K}) \right]$$

Application numérique :

$$Q_{BC} = -1,3 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

**II.17** L'enthalpie est une fonction extensive :

$$m_{\text{NH}_3} h_D(T_D) = m_{\text{NH}_3} x h_{\text{vap}}(T_D) + m_{\text{NH}_3} (1-x) h_{\text{liq}}(T_D)$$

On a donc 
$$x = \frac{h_D(T_D) - h_{\text{liq}}(T_D)}{h_{\text{vap}}(T_D) - h_{\text{liq}}(T_D)}$$

Par ailleurs 
$$h_{\text{vap}}(T_D) - h_{\text{liq}}(T_D) = \Delta_{\text{vap}} h(T_D)$$

et 
$$h_D(T_D) - h_{\text{liq}}(T_D) = h_{\text{liq}}(T_C) - h_{\text{liq}}(T_D) = c_\ell (T_C - T_D)$$

d'où

$$x = \frac{c_\ell (T_C - T_D)}{\Delta_{\text{vap}} h(263 \text{ K})}$$

Application numérique :

$$x = 11 \%$$

**II.18** La transformation DA est isobare donc  $Q_{\text{DA}} = \Delta_{\text{DA}} H$ . L'enthalpie étant une grandeur extensive, on a

$$\Delta_{\text{DA}} H = m_{\text{NH}_3} (1-x) \Delta_{\text{vap}} h(263 \text{ K})$$

d'où

$$Q_{\text{DA}} = m_{\text{NH}_3} \left( 1 - \frac{c_\ell (T_C - T_D)}{\Delta_{\text{vap}} h(263 \text{ K})} \right) \Delta_{\text{vap}} h(263 \text{ K})$$

Application numérique :

$$Q_{\text{DA}} = 1,2 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

**II.19** Le premier principe appliqué au système fluide dans le référentiel galiléen et sur un cycle s'écrit

$$W + Q_F + Q_C = 0 \quad Q_F > 0 \text{ et } Q_C < 0$$

avec

$$Q_F = Q_{\text{DA}} \quad \text{et} \quad Q_C = Q_{\text{BC}}$$

On en déduit donc

$$W = -m_{\text{NH}_3} \left( \left[ 1 - \frac{c_\ell (T_C - T_D)}{\Delta_{\text{vap}} h(263 \text{ K})} \right] \Delta_{\text{vap}} h(263 \text{ K}) - \left[ c_P \left( T_{B'} - T_A \left( \frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right) - \Delta_{\text{vap}} h(293 \text{ K}) \right] \right)$$

Application numérique :

$$W = 1,4 \cdot 10^2 \text{ kJ}$$

**II.20** L'efficacité  $e$  correspond au rapport

$$e = \frac{\text{Grandeur utile}}{\text{Grandeur dépensée}}$$

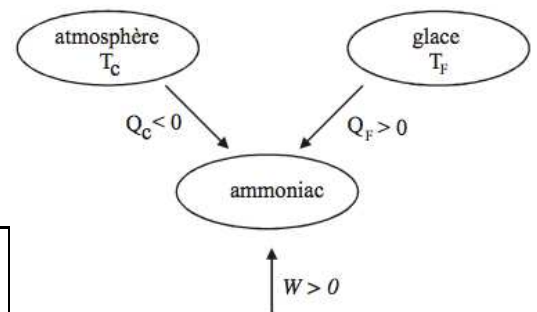
Ici, la grandeur utile est  $Q_{\text{DA}}$  et la grandeur dépensée  $W$ .

On en déduit

$$e = \frac{Q_{\text{DA}}}{W} = - \frac{Q_{\text{DA}}}{Q_{\text{DA}} + Q_{\text{BC}}}$$

Application numérique :

$$e = 8,2$$



Un cycle totalement réversible permettrait d'atteindre une efficacité  $e_{\text{max}} = T_A / (T_C - T_A) = 8,8$  (on utilise l'égalité de Clausius pour le démontrer). L'efficacité calculée dans notre cas d'étude (cycle non réversible) vérifie bien  $e < e_{\text{max}}$ .

