Banque PT, France

Session 2020, filière PT

Physique B, chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- 1. Synthèse de l'ammoniac
- 2. Diagramme potentiel-pH
- 3. Le nitrure de titane
- 4. Teneur en élément azote d'un engrais
- 5. Pollution par les nitrates

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/banque-pt/pt/2020/physique-b-chimie

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

Epreuve de Physique B - Chimie

Durée 2 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est interdit.

AVERTISSEMENT

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction, la clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans **l'appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

Le sujet est composé de cinq parties indépendantes qui peuvent être traitées dans l'ordre de leur choix par les candidats.

Dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

Tournez la page S.V.P.

Données à 25°C :

$HNO_{3(aq)}/NO_{3}^{-}{}_{(aq)}$ pKa = -1,37
$HNO_{2(aq)}/NO_{2}^{-}{}_{(aq)}$ pKa = 3,3
$NH_{4}^{+}{}_{(aq)}/NH_{3(aq)}$ pKa = 9,2

A T = 298 K :

espèces	**$N_{2(g)}$**	**$H_{2(g)}$**	**$NH_{3(g)}$**
$\Delta_f H°$ (kJ. mol^{-1})	**?**	**?**	**-46**
$S_m°$ (J. mol^{-1}. K^{-1})	**190**	**130**	**192**

E° ($NO_{3}^{-}{}_{(aq)}/HNO_{2(aq)}$) = 0,94 V
E°($NO_{3}^{-}{}_{(aq)}/NO_{(g)}$) = 0,96 V
E° ($HNO_{2(aq)}/NO_{(g)}$) = 0,99 V
E° ($Cu^{2+}{}_{(aq)}/Cu_{(s)}$) = 0,34 V
E° ($Fe^{3+}{}_{(aq)}/ Fe^{2+}{}_{(aq)}$)= 0,77 V
E°($MnO_{4}^{-}{}_{(aq)}/ Mn^{2+}{}_{(aq)}$) = 1,5 V

$\frac{RT}{F} ln\,(10) = 0{,}06\,V$ à 25°C
Volume molaire d'un gaz V_m = 22,4 L. mol^{-1}
Faraday : $1.\mathrm{F}$ = 9,65. 10^4 C.mol^{-1}
R= 8,3 J. mol^{-1}. K^{-1}

Paramètre de la maille du nitrure de titane a = 425 pm
Constante d'Avogadro Na = 6,0.10^{23} mol^{-1}
r(Ti) = 145 pm
$\sqrt{2} - 1 = 0{,}414$

Masse molaire du cuivre = 63,5 g. mol^{-1}
Masse molaire du titane = 48,0 g. mol^{-1}
Masse molaire de l'azote = 14,0 g. mol^{-1}
Masse molaire de NO_3^- = 62,0 g. mol^{-1}

La chimie de l'azote : Quelques applications industrielles

1. (20%) Synthèse de l'ammoniac

Le procédé *Haber* est un procédé chimique en phase gazeuse servant à la synthèse de l'ammoniac $NH_{3(g)}$ par hydrogénation du diazote $N_{2(g)}$ atmosphérique par le dihydrogène $H_{2(g)}$ en présence d'un catalyseur.

Q.1 Ecrire l'équation de la réaction, notée (1) pour une mole de diazote.

Q.2 Que valent les enthalpies standard de formation de $N_{2(g)}$ et $H_{2(g)}$? Justifier.

Q.3 Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). Que peut-on en déduire ?

Q.4 Calculer l'entropie standard de la réaction (1). Justifier son signe.

Q.5 Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction à 300 K. en fonction des grandeurs thermodynamiques calculées dans les questions précédentes. On obtient : $K° = 6{,}03.10^5$

Q.6 Quelle est l'influence d'une augmentation de pression isotherme sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue

Q.7 Quelle est l'influence d'une augmentation de température isobare sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue.

Q.8 Indiquer la définition d'un catalyseur. Expliquer pourquoi on utilise un catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac.

Q.9 La synthèse de l'acide nitrique HNO_3 à partir de l'ammoniac passe notamment par les intermédiaires NO et NO_2. Proposer une représentation de Lewis de NH_3, NO et NO_2 sachant qu'aucune d'entre elles ne fait intervenir de liaison O-O.

Q.10 NO et NO_2 possèdent une propriété chimique particulière. Laquelle ? Justifier la possibilité de dimérisation de NO et NO_2.

2. (20%) Diagramme potentiel-pH

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en se limitant aux substances ions nitrates $NO_{3(aq)}^-$, acide nitreux $HNO_{2(aq)}$, ions nitrites $NO_{2(aq)}^-$ et monoxyde d'azote $NO_{(g)}$. La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance ou de stabilité correspondra à une concentration de 1 $mol.L^{-1}$ pour chaque espèce en solution, et pour les gaz, à la pression standard de référence $P° = 1$ bar.

Q.11 En vous aidant de la valeur de pKa de l'acide nitrique HNO_3, expliquer pourquoi cette espèce n'intervient pas dans le diagramme potentiel-pH. Ecrire l'équation de dissolution de cet acide en solution aqueuse.

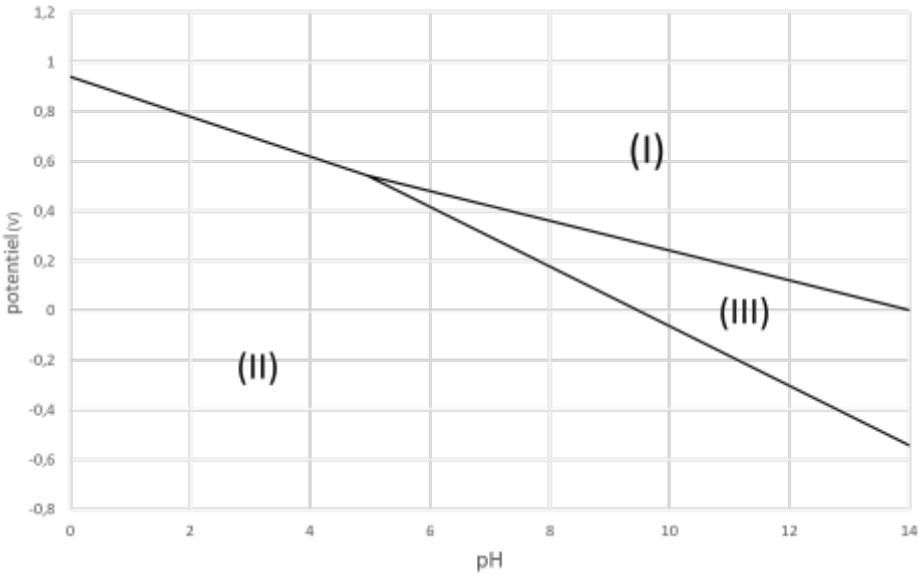
Q.12 Ecrire les équations des demi-réactions redox associées aux couples $NO_{3(aq)}^-/HNO_{2(aq)}$ et $HNO_{2(aq)}/NO_{(g)}$

Q.13 Que peut-on dire de la stabilité de HNO_2 ? Ecrire l'équation correspondante et nommer la réaction.

Tournez la page S.V.P.

Q.14 Donner les degrés d'oxydation de l'azote dans les quatre espèces azotées concernées. A l'aide d'un schéma présentant en ordonnée le degré d'oxydation et en abscisse les valeurs de pH, indiquer les domaines de prédominance ou de stabilité des différentes espèces de l'azote.

Q.15 On fournit ci-dessous un diagramme potentiel-pH muet de l'élément azote. Reporter le diagramme sur votre copie en indiquant la correspondance entre les espèces chimiques $NO_{(g)}$, $NO_3^-{}_{(aq)}$ et $NO_2^-{}_{(aq)}$ et les zones I, II et III.



Q.16 Quel couple redox faut-il prendre en compte pour tracer la ligne frontière séparant les domaines de I et III? Donner l'équation de la ligne frontière en fonction des valeurs de pH et du potentiel standard du couple redox-considéré.

Q.17 Prévoir le comportement d'une lame de cuivre de 12,7 g plongée dans 300 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration c = 2,00 $mol.L^{-1}$: écrire une équation pour la réaction qui a lieu. Quelle est la quantité de matière initiale de chaque réactif ? En déduire le réactif limitant.

Q.18 Calculer l'avancement de la réaction ainsi que les quantités de matière des espèces à l'issue de la réaction.

Q.19 Quelle est la formule du gaz formé ? Indiquer la relation entre la quantité de matière de gaz formé et le volume de gaz produit.

Q.20 Calculer la charge transférée lors de la réaction.

3. (20%) Le nitrure de titane

Le nitrure de titane présente une dureté dépassant celle de la plupart des matériaux métallique et a une température de fusion très élevée (environ 3000°C). Ces remarquables propriétés physiques sont contrebalancées par sa fragilité, ce qui conduit à l'employer principalement comme film de revêtement. Ce composé présente une structure cristalline dans laquelle les

atomes de titane forment un réseau cubique à face centrée, les atomes d'azote occupant tous les sites interstitiels octaédriques de la structure.

Q.21 Représenter en perspective la maille du réseau métallique. Vous indiquerez et décrirez précisément la localisation et le nombre de sites octaédriques.

Q.22 Déterminer le nombre de motifs par maille, ainsi que la coordinence du titane et de l'azote

Q.23 Donner un ordre de grandeur de la masse volumique du nitrure de titane.

Q.24 Ecrire la relation de tangence entre le métal et l'azote.

Q.25 En considérant que les atomes de titane ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon r_{Ti} des atomes métalliques.

Q.26 Indiquer la relation entre la taille du site octaédrique et r_{Ti} le rayon de l'atome métallique dans une maille cubique à face centrée de titane pur de paramètre de maille a.

Q.27 Le rayon de l'atome d'azote est de 65 pm. Que pouvez-vous en conclure ?

4. (20%) Teneur en élément azote d'un engrais

L'ammonitrate est un engrais azoté solide, bon marché, très utilisé dans l'agriculture. Il est vendu par sac de 500 kg et contient du nitrate d'ammonium $NH_4NO_{3(s)}$. Les indications fournies par le fabricant d'engrais sur le sac à la vente stipulent que le pourcentage en masse de l'élément azote N est de 34,4%.

Afin de vérifier l'indication du fabricant, on dose les ions ammonium $NH_4^+{}_{(aq)}$ présents dans l'engrais en introduisant dans un bécher V_1 =10,0 mL d'une solution préparée en dissolvant 6,00 g d'engrais dans une fiole jaugée de V_0 = 250 mL. Cette solution est dosée à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration c = 0,200 mol.L^{-1}. A l'équivalence, le volume de soude ajouté V_E est de 14,0 mL.

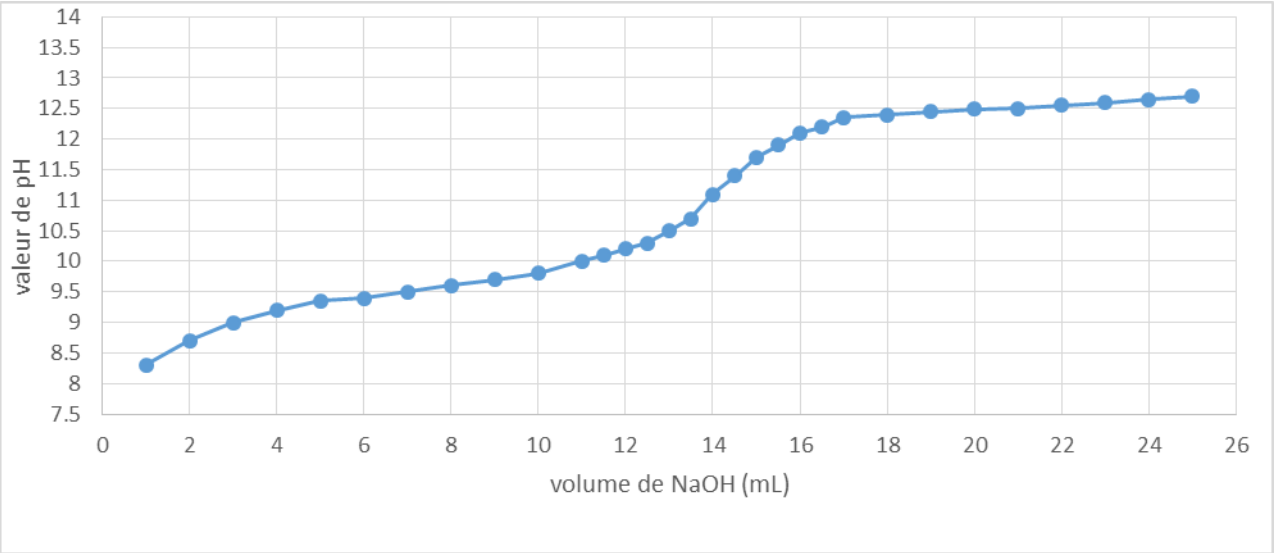
Q.28 Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau. Ecrire la réaction de dissolution correspondante.

Q.29 L'ion ammonium $NH_4^+{}_{(aq)}$ est-il un acide ou une base selon Brönsted ? Justifier la réponse.

Q.30 Ecrire l'équation de la réaction correspondant au titrage.

Q.31 La figure ci-après représente la courbe pH = f(V_{NaOH}). Indiquer une méthode graphique pour trouver le point d'équivalence. Donner les coordonnées ce point.

Tournez la page S.V.P.



Q.32 Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence ? Justifier le pH basique de la solution en ce point.

Q.33 Donner la formule littérale permettant de calculer la quantité de matière d'ions $NH_4^+{}_{(aq)}$ dans la fiole jaugée en fonction des données.
L'application numérique donne $7{,}00.10^{-2}$ mol d'ions $NH_4^+{}_{(aq)}$. En déduire la quantité de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.

Q.34 Calculer la masse d'azote (arrondie au gramme près) présente dans l'échantillon. Les indications du fabricant sont-elles correctes ?

5. (20%) Pollution par les nitrates : dosage indirect des nitrates contenus dans une eau

Les nitrates ne sont dangereux pour la santé que s'ils sont en trop grande concentration dans l'eau. L'Organisation Mondiale de la Santé préconise, pour une personne, de ne pas consommer plus de 3,65 mg d'ions nitrate par kilogramme de masse corporelle et par jour. La législation française impose donc une teneur inférieure à 50 $mg.L^{-1}$ dans les eaux de consommation. Des analyses sont effectuées régulièrement pour vérifier la potabilité de l'eau, en particulier la teneur en ions nitrates.

Principe du dosage :

Lors du dosage indirect, on ajoute un excès de sel de Mohr, de formule $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2.6H_2O_{(s)}$, à un volume connu d'eau. Dans le sel de Mohr, le fer est à l'état d'oxydation +II.

Les ions $Fe^{2+}{}_{(aq)}$ en excès sont ensuite dosés par des ions permanganate $MnO_4^-{}_{(aq)}$. La concentration en nitrate dans l'eau s'en déduit.

Protocole expérimental du dosage :

Pour effectuer ce dosage, on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer, V_0 = 50,0 mL d'eau, puis 10 mL de solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 5 $mol.L^{-1}$ et V_1= 100,0 mL d'une solution aqueuse de sel de Mohr de concentration molaire c_1 = 1,00 $mmol.L^{-1}$. Après 45 min de chauffage au bain-marie, on dose ensuite les ions $Fe^{2+}{}_{(aq)}$ en excès à l'aide d'une solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ de concentration $c_2 = 3{,}00.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$. On repère

l'équivalence grâce au changement de couleur du mélange réactionnel, et on trouve un volume équivalent V = 11,0 mL pour l'eau analysée.

Q.35 Ecrire les deux demi-équations d'oxydo-réduction des couples $NO_{3(aq)}^-/NO_{(g)}$ et $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$.

Q.36 En déduire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction ayant lieu dans l'erlenmeyer avant le dosage. Justifier le fait que cette réaction est quasi-totale.

Q.37 En déduire une relation entre la quantité de matière de Fe^{2+} restants présente dans l'erlenmeyer et les quantités de matière initiales des réactifs.

Q.38 Ecrire la réaction du dosage des ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ par les ions permanganates.

Q.39 Donner l'expression littérale permettant de calculer la quantité d'ions $NO_{3(aq)}^-$ présents dans l'échantillon d'eau. Le calcul donne 2,78 10^{-5} moles d'ions $NO_{3(aq)}^-$.

Q.40 Peut-on considérer que l'eau dosée soit considérée comme potable ?

Q.41 Quel volume de cette eau un enfant de 35 kg peut-il boire par jour sans préjudices pour sa santé ?

FIN DE L'ÉPREUVE

IMPRIMERIE NATIONALE – 20 1104 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PT 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

- 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
- Diagrammes potentiel-pH
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Réactions acide-base

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/banque-pt/pt