Banque PT, France

Session 2022, filière PT

Physique B, chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A. Propriétés du baryum
- Partie B. Découverte du baryum
- Partie C. Carbonatation de l'oxyde de baryum
- Partie D. Solubilité du diiodate de baryum

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/2022/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 quatre parties indépendantes qui peuvent être traitées dans l'ordre de leur choix par les candidats. Dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.

CONSIGNES :

- Composer lisiblement sur les copies avec un stylo à bille à encre foncée : bleue ou noire.

- L'usage de stylo à friction, stylo plume, stylo feutre, liquide de correction et dérouleur de ruban correcteur est interdit.

- Remplir sur chaque copie en MAJUSCULES toutes vos informations d'identification : nom, prénom, numéro inscription, date de naissance, le libellé du concours, le libellé de l'épreuve et la session.

- Une feuille, dont l'entête n'a pas été intégralement renseigné, ne sera pas prise en compte.

- 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

Autour du baryum

Le baryum de symbole $_{56}Ba$ (M = 137 g.mol^{-1}) est utilisé pour piéger les gaz résiduels dans les tubes à vide, lors de la désoxydation de la fonte ou encore pour former des alliages. Les composés ioniques du baryum sont utilisés dans diverses fabrications industrielles : céramiques, peinture, verres, caoutchouc... En médecine, le sulfate de baryum est également une substance de marquage en radiographie.

Partie A. Propriétés du baryum

Q1. Donner la configuration électronique du baryum dans son état fondamental.

Q2. En déduire l'ion ou les ions le(s) plus courant(s) de cet élément.

Q3. Dans quelle période et quelle colonne du tableau périodique se situe le baryum (justifier)?

Q4. A quelle famille appartient les éléments de cette colonne ?

Q5. Le baryum est-il un métal ou un non métal ? En déduire au moins deux propriétés générales de ces éléments.

Le baryum, en brûlant dans le dioxygène, donne lieu à la formation d'un oxyde de baryum solide BaO dont le paramètre de maille est égal à 0,554 nm. La maille élémentaire est de symétrie cubique. Les ions oxyde O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC). Le rayon ionique de l'ion oxyde est égal à 0,140 nm.

Q6. Combien existe-t-il de motifs par maille ? Justifier.

Q7. Combien y-a-t-il de sites interstitiels tétraédriques (T) et octaédriques (O) dans la maille CFC formée par les anions ? Justifier.

Q8. Sachant que les cations occupent soit 100% des sites T, soit 100% des sites O, établir quel type de site interstitiel occupent les ions baryum.

Q9. Placer les différents ions dans la maille que l'on dessinera.

Q10. Calculer le rayon ionique de l'ion Ba^{2+}.

Partie B. Découverte du baryum

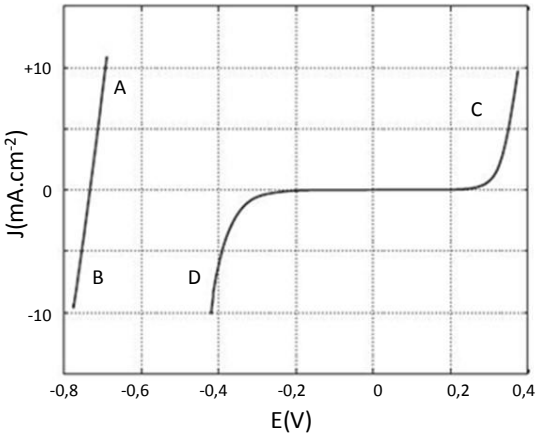
Le baryum métallique a été découvert en 1808 par le chimiste Davy au moyen d'un système électrochimique inspiré de la pile voltaïque. A l'origine, la pile Volta est constituée d'un empilement de disques de cuivre et de zinc alternés et séparés par du carton imbibé d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4).

Q11. Quelles sont les réactions électrochimiques se déroulant dans la pile de Volta ? En déduire l'équation de la réaction globale qui a lieu au sein de la pile.

Q12. Indiquer le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'empilement.

Q13. Faire un schéma simplifié mais détaillé de la pile en ne représentant qu'un seul disque de cuivre et un seul de zinc.

Q14. On s'intéresse à une pile Volta constituée de 10 éléments (Cu,H_2SO_4aq, Zn) associés en série. Chaque disque métallique présente une surface de 10 cm^2. Les activités des espèces étudiées seront considérées égales à 1. Le schéma ci-dessous représente des courbes i = f(E) du cuivre et du zinc en solution aqueuse acidifiée. Indiquer les réactions pouvant se produire éventuellement en A, B, C et D.



Q15. Définir un système rapide. Indiquer si les systèmes étudiés sont lents ou rapides.

Q16. Quelle est la valeur de la tension à vide de la pile ?

Q17. Donner la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction.

Q18. La tension à vide mesurée aux bornes de cette pile est de 5,2 V. Expliciter cette valeur.

Q19. Calculer la tension aux bornes de la pile en prenant en compte des chutes de tension ohmique et cinétique sachant que cette pile constituée de 10 éléments débite un courant d'intensité 100 mA. On pourra considérer que la résistance de chaque disque en carton équivaut à 1 ohm.

Q20. Calculer la puissance fournie par la pile dans les conditions de fonctionnement de la question précédente.

Q21. On constata que dans ces piles Cu/Zn la tension baissait de manière drastique au cours de leur fonctionnement. Proposer une explication à cette chute de tension.

Q22. La pile Volta a été par la suite améliorée en remplaçant la solution d'acide sulfurique par une solution de sulfate de cuivre. Expliquer en quoi consiste cette amélioration.

Partie C. Carbonatation de l'oxyde de baryum

Le carbonate de baryum solide $BaCO_{3(s)}$ peut être formé à partir de l'oxyde de baryum solide $BaO_{(s)}$ et du dioxyde de carbone gazeux $CO_{2(g)}$.

Q23. Ecrire l'équation de la réaction de formation du carbonate de baryum à partir de $BaO_{(s)}$.

Q24. Combien de paramètres faut-il fixer pour déterminer totalement la composition du système à l'équilibre ? Justifier.

Q25. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction étudiée. Conclure.

Q26. Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction, puis calculer sa valeur.

Q27. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction de carbonatation à 298 K en fonction des valeurs thermodynamiques obtenues précédemment. On obtient $K° = 2.10^{38}$.

Q28. Calculer la valeur de la pression partielle du CO_2 à l'équilibre, PCO_2eq, à 298 K.

Q29. Sachant que la pression partielle du CO_2 dans l'air vaut $3{,}0.10^{-4}$ bar, est-il possible de conserver de l'oxyde de baryum à l'air libre à 298 K?

Q30. On enferme maintenant une mole de $BaCO_{3(s)}$ dans un récipient initialement vide de volume variable V. La température demeure constante et égale à 298 K.
Quel est l'effet d'une augmentation de volume à température et composition constantes sur l'équilibre chimique précédemment étudié ?

Q31. En déduire l'évolution de la quantité de matière de CO_2 dans l'enceinte en fonction de la valeur de V (V évoluant de 0 à ∞). Si l'évolution n'est pas monotone, on précisera la valeur de la quantité de matière de CO_2 au point de changement de pente.

Partie D. Solubilité du diiodate de baryum

Le diiodate de baryum $Ba(IO_3)_{2(s)}$ que l'on nommera par la suite iodate de baryum est un sel peu soluble en solution aqueuse dont il est possible de vérifier expérimentalement la solubilité selon le protocole suivant : Une solution saturée en iodate de baryum est filtrée pour éliminer le précipité. Un dosage par conductimétrie des ions baryum restant dans un volume donné du filtrat est effectué en les faisant précipiter par des ions sulfates à l'aide d'une solution de sulfate de sodium ($2Na^+, SO_4^{2-}$). Parallèlement, il est possible de doser par oxydoréduction des ions iodate.

Q32. L'iode a pour numéro atomique Z= 53. Proposer une structure de Lewis et donner la géométrie de l'ion IO_3^-.

Q33. Ecrire l'équation de la réaction bilan de la dissolution du précipité d'iodate de baryum.

Q34. Exprimer le produit de solubilié Ks de l'iodate de baryum en fonction de la solubilité s.

1) Dosage conductimétrique.

On considère une solution saturée en iodate de baryum. On la filtre pour récupérer 100 mL de filtrat. Dans 50,0 mL du filtrat précédent, sont ajoutés environ 350 mL d'eau. La burette est remplie avec une solution de sulfate de sodium à $5{,}00.10^{-2} mol.L^{-1}$. Le suivi du titrage par conductimétrie permet de tracer le graphe G = f(V).

Q35. Ecrire l'équation de la réaction du titrage conductimétrique sachant que le sulfate de baryum est totalement insoluble en solution aqueuse.

Q36. Quel est le rôle des 350 mL d'eau ?

Q37. Tracer et expliquer l'allure de la courbe G = f(V).

On donne (en 10^{-3} $S.m^2.mol^{-1}$) :

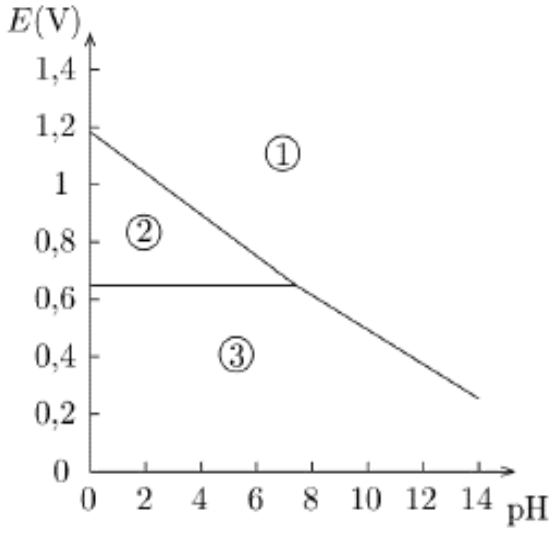
$\lambda°(H_3O^+) = 35$; $\lambda°(OH^-) = 20$; $\lambda°(Na^+) = 5$; $\lambda°(Ba^{2+}) = 13$; $\lambda°(SO_4^{2-}) = 16$; $\lambda°(IO_3^-) = 7$

Q38. Calculer la concentration en baryum sachant que l'équivalence est atteinte pour un volume de 11,0 mL en sulfate de sodium.

2) <u>Dosage des ions iodate</u> :

Dans 20 mL du filtrat contenant les ions iodate, on ajoute 10 mL d'iodure de potassium (KI) molaire et quelques cm^3 d'acide chlorhydrique. La solution devient alors marron. On dose ensuite cette solution colorée par du thiosulfate de sodium ($2Na^+$,$S_2O_3^{2-}$) à 10^{-2} mol.L^{-1}.

Q39. On donne ci-dessous le diagramme potentiel pH muet de l'élément iode. Indiquer le nombre d'oxydation de l'élément iode dans les trois espèces. On se limitera aux espèces I_2, I^- et IO_3^-, la concentration de chacune des espèce étant de 0,1 mol.L^{-1}.



Q40. Reporter ce diagramme sur votre feuille et compléter le en indiquant la correspondance des espèces avec les numéros.

Q41. Etablir l'expression littérale du potentiel E_{23} sur la frontière séparant les domaines 2 et 3 en fonction des concentrations de chacune des espèces. Calculer la valeur de ce potentiel frontière.

Q42. Expliquez à l'aide d'une équation d'oxydo-réduction la formation de l'espèce marron. Exprimer la constante d'équilibre associée à cette réaction et conclure.

Q43. En déduire la relation entre la quantité de IO_3^- et la quantité de l'espèce marron, puis relier la quantité initiale d'ions iodate avec le volume équivalent de la réaction de titrage par le thiosulfate.

Données:

Constante de Faraday F = 96485 $C \cdot mol^{-1}$
Constante des gaz parfaits R = 8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

$pKa_{(H_2SO_4/HSO_4^-)} = 0$

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K : $\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$) et S° ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

	$\Delta_f H°(kJ.mol^{-1})$	$S°(J.mol^{-1}.K^{-1})$
$BaCO_{3(s)}$	-1216	112
$BaO_{(s)}$	-553	70
$CO_{2(g)}$	-393	213

Potentiels standards :

$E°(Na^{2+}/Na) = -2,71$ V ; $E°(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V ; $E°(Cu^{2+}/Cu) = 0,34$ V

$E°(O_2/H_20) = 1,26$ V ; $E°(H^+/H_2) = 0$ V

$E°(Cl_2/Cl^-) = 1,36$V ; $E°(IO_3^-/I_2) = 1,20$ V ; $E°(I_2/I^-) = 0,62$V

$E°(S_4O_6^{2-}/S_2O_2^{3-}) = 0,08$V

FIN DE L'EPREUVE

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

- Courbes courant-potentiel
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- 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
- Réactions de dissolution et de précipitation
- 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/banque-pt/pt