Banque PT, France

Session 2023, filière PT

Physique B, chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : étude cristallographique d'un composé du chrome
- Partie B : étude cinétique mettant en jeu un composé du chrome
- Partie C : réduction de l'oxyde de chrome par le dihydrogène
- Partie D : étude thermodynamique d'une pile
- Partie E : étude d'une solution contenant du laiton dissous
- Partie F : étude électrochimique d'une réaction d'oxydoréduction

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/2023/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.

On veillera au respect du nombre de chiffres significatifs.

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

Attention : annexe à rendre obligatoirement en fin d'épreuve même si cette dernière n'a pas été complétée.

AUTOUR DES METAUX DE TRANSITION

Les métaux de transition occupent la partie centrale de la classification périodique, le bloc d. Ce sont de bons conducteurs électriques, ils sont solides, sauf le mercure, dans les conditions normales de température et de pression, avec une masse volumique et une température de fusion élevées. Dans ce problème nous allons nous intéresser à quelques métaux de transition. Les différentes parties sont indépendantes.

Partie A : étude cristallographique d'un composé du chrome (environ 20% du barème)

Le trioxyde de chrome est un oxydant fort, très utilisé au laboratoire. Il est obtenu industriellement à partir de la chromite de formule $Fe_xCr_yO_z$ qui est le principal minerai du chrome. Nous nous intéressons à la structure de la chromite pour déterminer x, y et z ainsi que le degré d'oxydation (t) du chrome dans le minerai.

La chromite $Fe_xCr_yO_z$ cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la façon suivante : les ions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), les ions Fe^{2+} occupent certains sites tétraédriques et les ions Cr^{t+} occupent certains sites octaédriques.

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées formé par les anions O^{2-}. Indiquer la position des sites tétraédriques et des sites octaédriques dans un réseau cubique à faces centrées. Préciser sur le schéma la position d'un site tétraédrique et d'un site octaédrique.
2. Déterminer le nombre d'ions O^{2-} par maille.
3. Déterminer le nombre de sites tétraédriques et le nombre de sites octaédriques par maille. Sachant que les ions Fe^{2+} occupent 1/8 des sites tétraédriques et les ions Cr^{t+} occupent la moitié des sites octaédriques, déterminer le nombre d'ions Fe^{2+} par maille et le nombre d'ions Cr^{t+} par maille.
4. En déduire la formule de la chromite $Fe_xCr_yO_z$. Quelle est la formule de l'ion du chrome dans le cristal ?
5. Le paramètre de la maille vaut a = 420 pm, le rayon ionique de l'ion O^{2-} vaut $r(O^{2-})$ = 140 pm. Dans l'hypothèse où les cations sont tangents aux anions, calculer le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site octaédrique. Calculer de même le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique. (On précise que dans la structure les ions O^{2-} ne sont pas tangents).
6. En réalité, les rayons ioniques sont les suivants : $r(Fe^{2+})$ = 76 pm $r(Cr^{t+})$ = 61,5 pm. Comparer ces valeurs aux valeurs calculées à la question précédente. Commenter.
7. Etablir la formule de la masse volumique de la chromite.

PARTIE B : étude cinétique mettant en jeu un composé du chrome (environ 20% du barème)

On se propose de réaliser l'étude cinétique de l'oxydation du propan-2-ol par le dichromate en milieu acide. En solution aqueuse acide, l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ se transforme en $HCrO_4^-$. C'est ce dernier qui oxyde le propan-2-ol (noté A) en propanone (notée B) selon la réaction :

$$3A + 2HCrO_4^- + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3B + 8H_2O$$

La température est constante et de 40°C. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux 1 et 2. Les graphes utiles sont donnés en fin de partie (les concentrations sont en $mol.L^{-1}$ pour le tracé des graphes)

On notera dans le tableau d'avancement : $a = [A]_0,\ b = [HCrO_4^-]_0,\ 2x = [Cr^{3+}]$

Tableau 1 : $a = 0{,}080 mol.L^{-1}, b = 1{,}08.10^{-3} mol.L^{-1}, [H^+]_{0,1} = 0{,}270 mol.L^{-1}$

t(min)	0	20	40	60	80
$[HCrO_4^-](10^{-4} mol.L^{-1})$	10,8	6,71	4,17	2,59	1,61

Tableau 2 : $a' = 15.10^{-3} mol.L^{-1}, b' = 10.10^{-3}\ mol.L^{-1}, [H^+]_{0,2} = 0{,}405 mol.L^{-1}$

t(min)	0	40	160	270	450
$[Cr^{3+}](10^{-3} mol.L^{-1})$	0	2,87	6,16	7,31	8,19

8. Donner l'expression générale de la loi de vitesse (on appellera α, β et γ les ordres partiels respectifs de A, $HCrO_4^-$ et H^+).

Exploitation du tableau 1 et de la figure 1

9. Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction se met sous une forme simplifiée. On notera k_1 la constante de vitesse apparente de la réaction.

10. Donner la définition de la vitesse utile dans ce cas. Montrer alors que β =1 et calculer la constante de vitesse apparente de la réaction k_1.

Exploitation du tableau 2 et de la figure 2

11. Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction se met sous une forme simplifiée.

12. Quelle relation existe-t-il entre certaines concentrations initiales ? Montrer que la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k_2[HCrO_4^-]^{\alpha+1}$$

où k_2 est la constante de vitesse apparente de la réaction dont on donnera l'expression.

13. Montrer alors que α =1 et calculer la constante de vitesse apparente de la réaction k_2. Pour cela on établira la relation suivante :

$$\frac{1}{b' - [Cr^{3+}]} - \frac{1}{b'} = 2k_2 t$$

14. Expliquer comment, à partir des résultats précédents, on peut déterminer l'ordre partiel γ. On trouve $\gamma = 2$. Expliquer comment déterminer la valeur de la constante de vitesse. On ne demande pas l'application numérique mais seulement de préciser l'unité de la constante de vitesse.

$$ln[HCrO_4^-] = f(t)$$

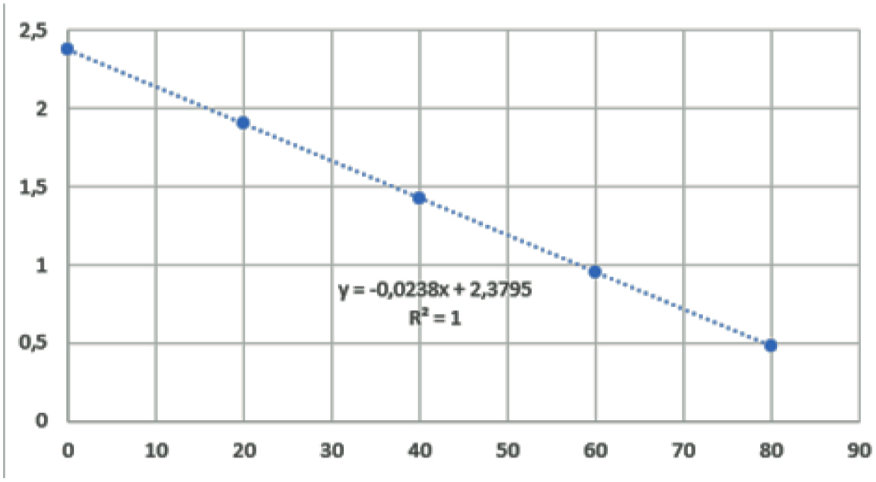


Figure 1 (le temps est en minutes)

Tournez la page S.V.P.

$$\frac{1}{b' - [Cr^{3+}]} = f(t)$$

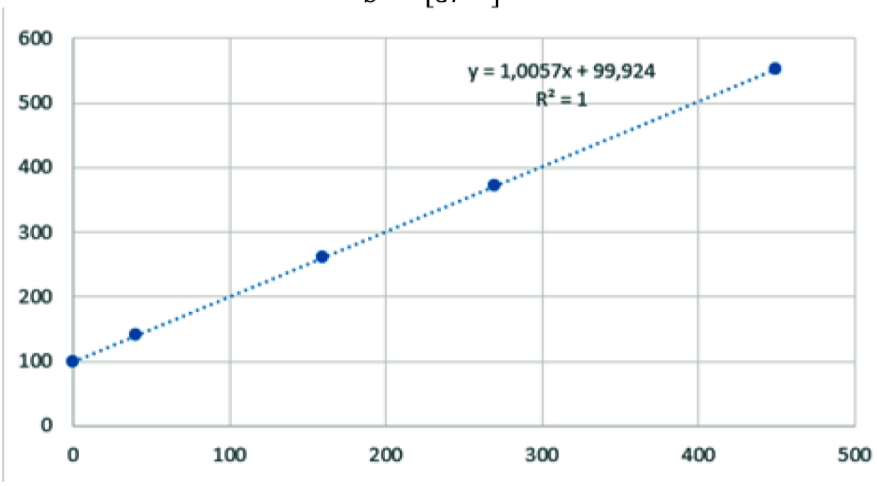


Figure 2 (le temps est en minutes)

Partie C : réduction de l'oxyde de chrome par le dihydrogène (environ 15% du barème)

Le premier réducteur utilisé pour réduire l'oxyde de chrome (III) Cr_2O_3 en chrome métallique solide fut le dihydrogène qui est alors oxydé en vapeur d'eau selon la réaction :

$$Cr_2O_{3(s)} + 3H_{2(g)} = 2Cr_{(s)} + 3H_2O_{(g)}$$

15. Calculer l'enthalpie standard, l'entropie standard de cette réaction à 1300 K.
16. Proposer une optimisation des conditions de formation du chrome solide.
17. Donner la relation qui permet de calculer l'enthalpie libre standard. L'enthalpie libre standard de cette réaction à 1300 K est de $225\ kJ.mol^{-1}$. La réaction est-elle favorable thermodynamiquement ? Donner la relation qui permet d'avoir accès à la valeur de la constante d'équilibre à cette température.

Dans un récipient de volume V = 10 L, initialement vide, on introduit 0,1 mol de dihydrogène gazeux et $5{,}0.10^{-4}$ mol de Cr_2O_3 solide. Le récipient est porté à 1300 K. La constante K° de la réaction est alors égale à 1.10^{-9}.

18. La valeur proposée pour la constante est-elle en accord avec vos résultats précédents ?
19. Donner l'expression du quotient réactionnel en fonction des pressions partielles.
20. Etablir le tableau d'avancement de la réaction.
21. Calculer, à l'équilibre, l'avancement de la réaction et le nombre de moles de chrome formé.

Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standards S_m° à 1300 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol^{-1})	S_m° (en J.K^{-1}.mol^{-1})
$H_{2(g)}$	0	130
$H_2O_{(g)}$	- 240	190
$Cr_2O_{3(s)}$	-1140	80
$Cr_{(s)}$	0	25

Partie D : étude thermodynamique d'une pile (environ 15% du barème)

On considère deux solutions aqueuses :

- Une solution A contenant des ions Fe^{3+} et des ions Fe^{2+} de concentrations égales et ayant pour valeur $0{,}06 mol.L^{-1}$
- Une solution B acidifiée contenant des ions $Cr_2O_7^{2-}$ et des ions Cr^{3+} de concentrations égales chacune à $0{,}06 mol.L^{-1}$, le pH de cette solution étant égal à 0 (le pH est maintenu constant grâce à une solution tampon).

On prendra $\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln X = 0{,}06\log X$; $R = 8{,}3\ J.mol^{-1}.K^{-1}$.

$E_1^{\circ}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1{,}33\ V$

$E_2^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77\ V$

On prendra $\log 0{,}06 = -1$

On constitue à l'aide de ces solutions une pile grâce à un pont salin. On néglige toutes surtensions aux électrodes ainsi que le potentiel de jonction du pont salin. Chaque compartiment a un volume de 1 litre.

On réalise le circuit présenté sur la figure 3. La pile est insérée dans un circuit contenant une résistance et un interrupteur.

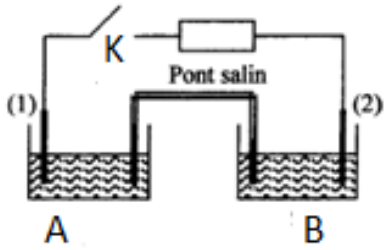


Figure 3

22. Quelle est la polarité de la pile ? Calculer sa force électromotrice.

23. On ferme l'interrupteur K. Donner l'équation de la réaction qui a lieu. Préciser l'anode et la cathode.

24. Exprimer l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction des potentiels standard. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction d'oxydoréduction.

25. Déterminer la concentration des différentes espèces présentes en quantité notable dans les solutions lorsque la pile est « usée ».

Partie E : étude d'une solution contenant du laiton dissous (environ 10% du barème)

Les laitons sont des alliages à base de cuivre et de zinc, contenant de 5 à 45 % en masse de zinc. En modifiant la teneur en zinc, on peut moduler les propriétés physiques des laitons (températures de changement d'état, conductivités thermiques et électriques, dureté…).
On se propose dans cette partie de déterminer le pourcentage massique en zinc d'un laiton.

On dispose de 5 mL d'une solution aqueuse dans laquelle ont été préalablement dissous 24 mg d'un laiton. Cette solution est étiquetée **«** laiton dissous **»**. Les ions cuivre Cu^{2+} forment un complexe coloré avec l'eau, de formule $Cu(H_2O)_{6(aq)}^{2+}$. Le complexe $Zn(H_2O)_{6(aq)}^{2+}$ avec les ions Zn^{2+} est quant à lui incolore.

Donnée : $M_{Cu} = 64\ g.mol^{-1}$

Tournez la page S.V.P.

On trace le spectre d'absorption des ions cuivre. On obtient le graphe de la figure 4 :

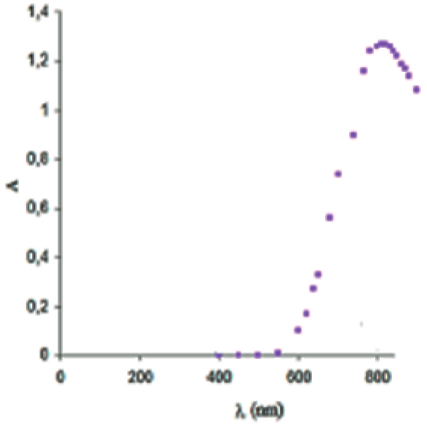


Figure 4

26. On décide de travailler à une longueur d'onde de 808 nm. Justifier ce choix.

Pour déterminer la concentration de la solution inconnue on réalise une série de mesures d'absorbance à différentes concentrations. On obtient le tableau de mesures suivant :

Tableau 3 :

$c(mol.L^{-1})$	0,01	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
A	0,122	0,242	0,375	0,488	0,616	0,728	0,851	0,974	1,089	1,203

On trace alors le graphe A=f(c) dont l'allure est donnée sur la figure 5.

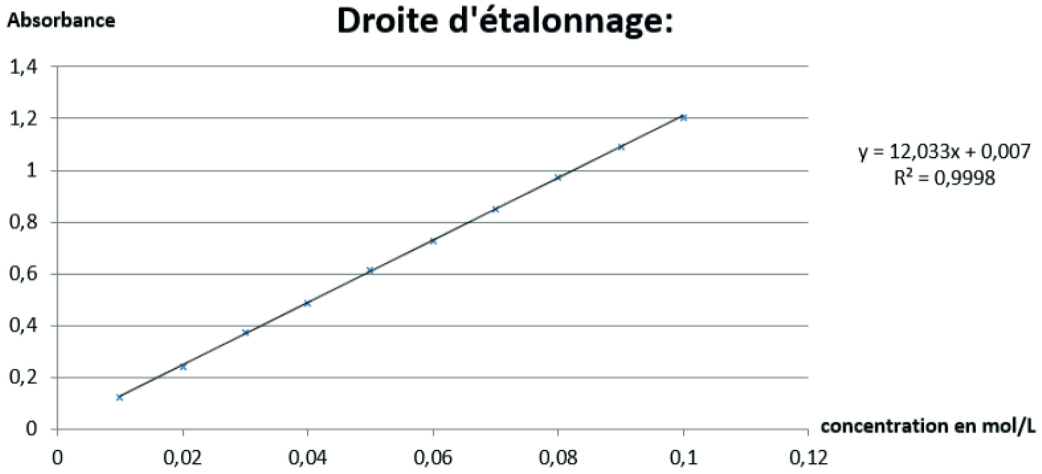


Figure 5

27. Justifier l'allure de ce graphe à l'aide d'une loi que l'on précisera.

28. Quelle grandeur caractéristique de l'ion cuivre peut-on déterminer à l'aide de ce graphe ? La calculer sachant que l'épaisseur de la cuve est de 1 cm.

29. L'absorbance mesurée pour la solution de laiton est de 0,62. En déduire la concentration approximative de la solution en ions cuivre.

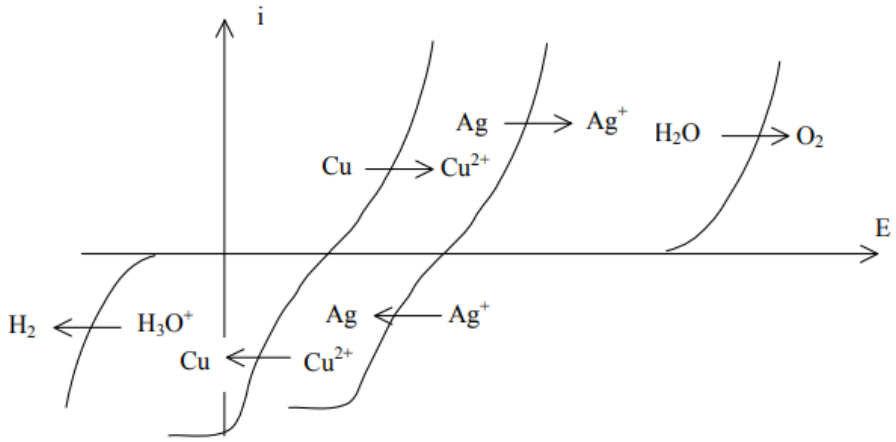
30. Quels sont les pourcentages massiques de cuivre et de zinc de ce laiton ? Conclure.

Partie F : étude électrochimique d'une réaction d'oxydoréduction (environ 15% du barème)

Les courbes intensité-potentiel des couples Cu^{2+}/Cu, Ag^{+}/Ag et de certains couples de l'eau sont représentées sur le diagramme ci-dessous. On donne les potentiels standard des couples métalliques :

$E_3^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = 0{,}80\ V$

$E_4^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34\ V$

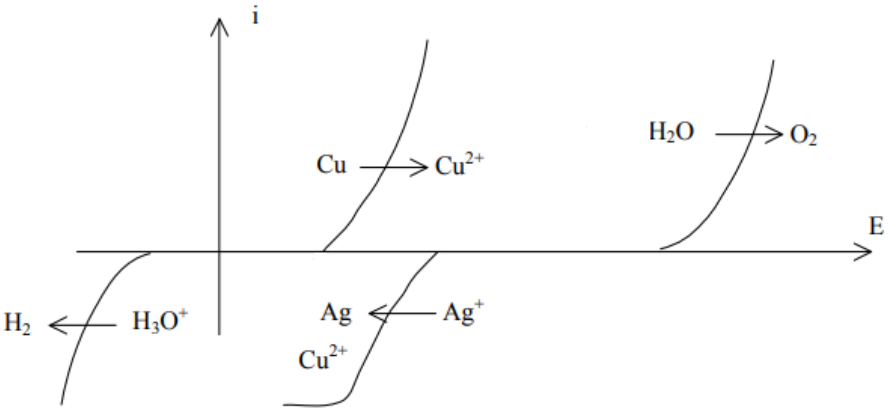


31. Préciser la nature lent ou rapide des systèmes portés sur le graphe. Préciser également si le graphe ne permet pas de conclure.

32. Sur certaines courbes on observe un palier. A quoi correspond ce phénomène ?

33. Pourquoi les autres courbes ne présentent-elles pas ce palier ?

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent (Ag^{+}, NO_3^{-}). Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentés ci-dessous.



34. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu.

35. Déterminer sa constante d'équilibre. Commenter la valeur obtenue.

36. A l'aide des courbes intensité-potentiel, prévoir si cette réaction est rapide ou lente. Positionner sur le graphique fourni en annexe, le potentiel mixte associé à la réaction.

Fin d'épreuve

IMPRIMERIE NATIONALE – 23 1020 – D'après documents fournis

Modèle CMEN-DR v2 ©EXATECH

Nom de famille :
(Suivi, s'il y a lieu, du nom d'usage)

Prénom(s) :

Numéro Inscription :

Né(e) le : / /

(Le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la feuille d'émargement)

(Remplir cette partie à l'aide de la notice)

Concours / Examen : …….. **Section/Spécialité/Série :** ……

Epreuve : …….. **Matière :** …….. **Session :** ……..

CONSIGNES

- *Remplir soigneusement, sur CHAQUE feuille officielle, la zone d'identification en MAJUSCULES.*
- *Ne pas signer la composition et ne pas y apporter de signe distinctif pouvant indiquer sa provenance.*
- *Numéroter chaque PAGE (cadre en bas à droite de la page) et placer les feuilles dans le bon sens et dans l'ordre.*
- *Rédiger avec un stylo à encre foncée (bleue ou noire) et ne pas utiliser de stylo plume à encre claire.*
- *N'effectuer aucun collage ou découpage de sujets ou de feuille officielle. Ne joindre aucun brouillon.*

020

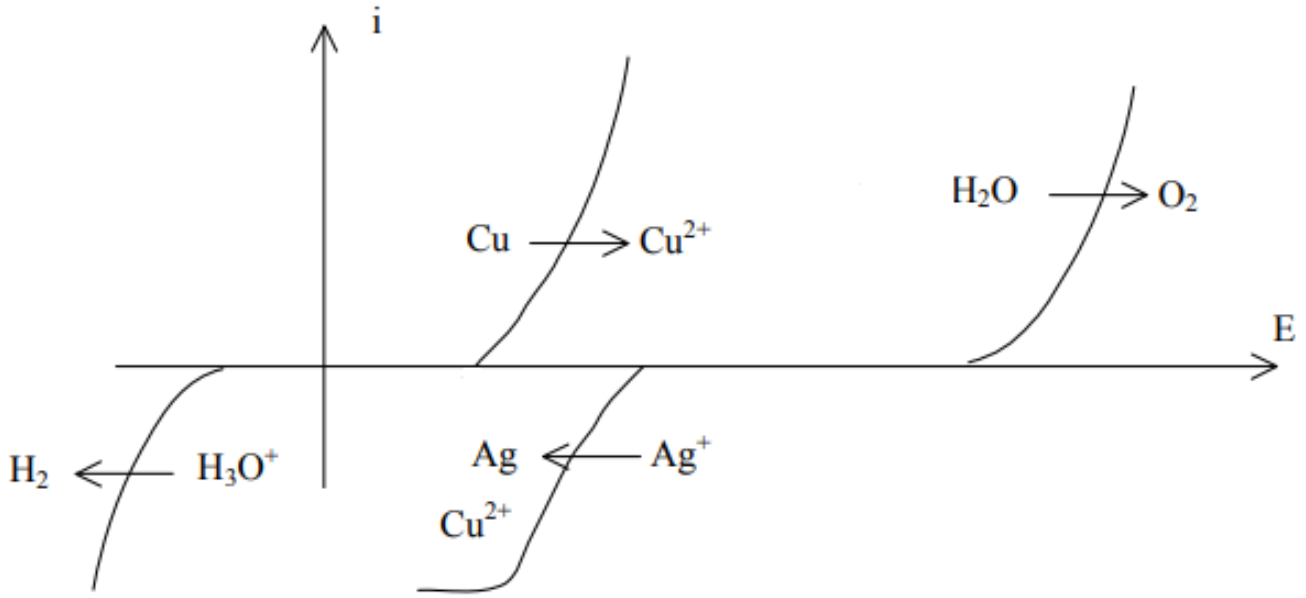
ANNEXE À RENDRE EN FIN D'ÉPREUVE

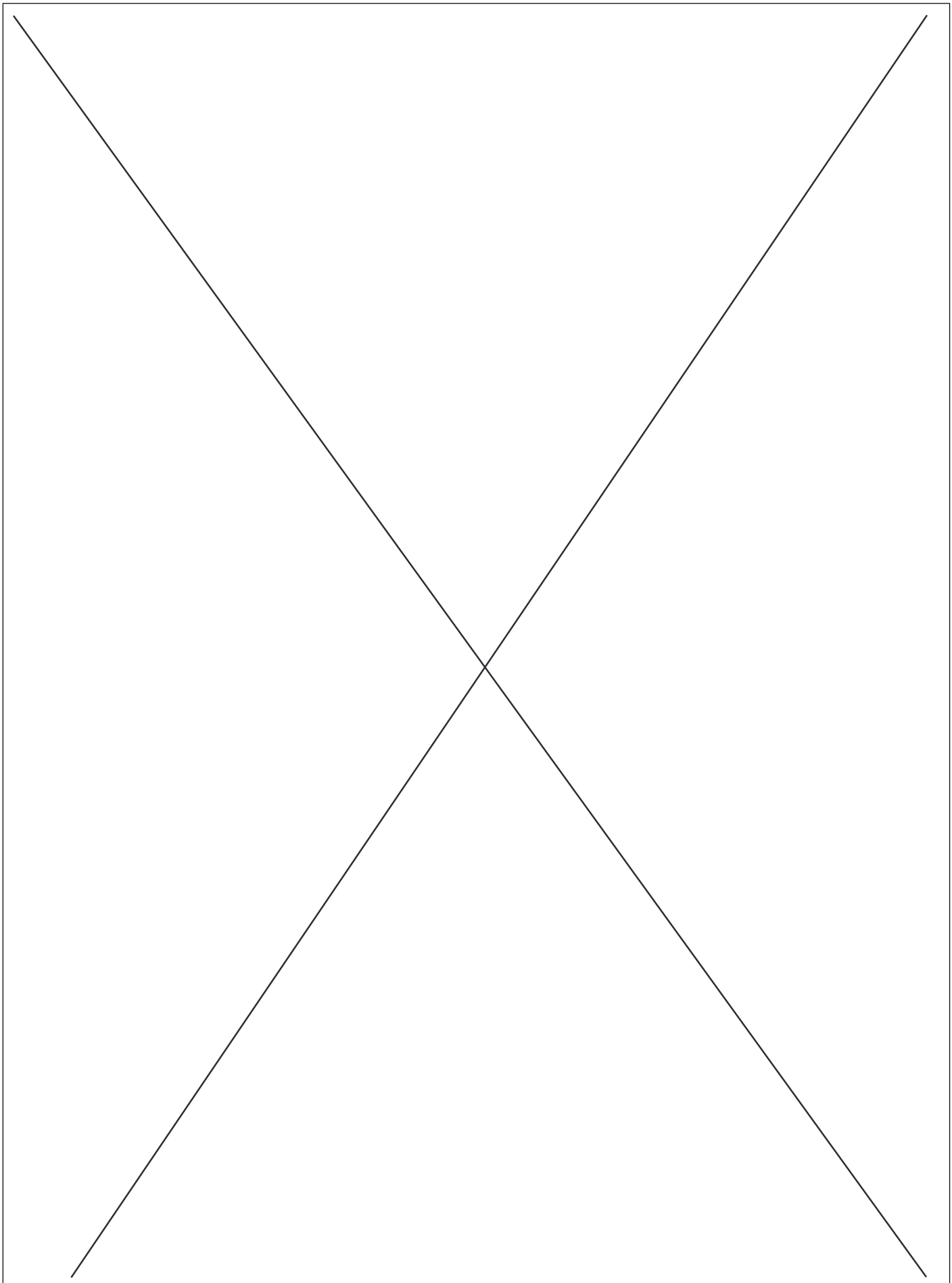
Renseigner la cartouche d'identification : une feuille, dont l'entête n'a pas été intégralement renseigné, ne sera pas prise en compte.

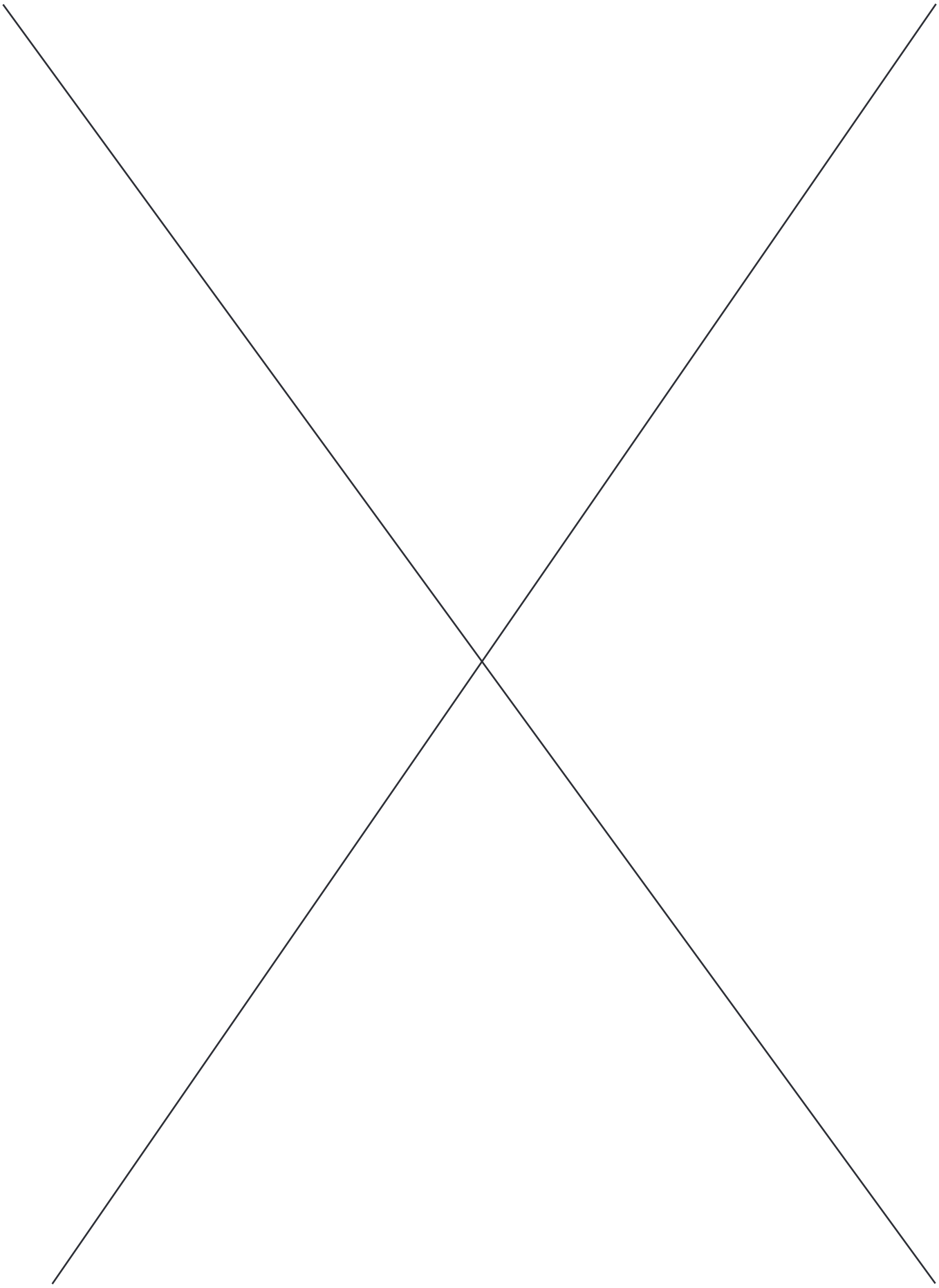
Tournez la page S.V.P

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

Question 36







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
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Courbes courant-potentiel

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