Banque PT, France

Session 2024, filière PT

Physique B, chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : l'ammoniac et la phosphine
- Partie B : titrage des ions nitrate dans un engrais
- Partie C : utilisations du chlorure d'ammonium

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/2024/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

Tournez la page S.V.P

Données pour l'ensemble du sujet

Tableau périodique des éléments et électronégativités sur l'échelle de Pauling :

H 2.1																	He ---
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne ---
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar ---
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn ---
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-No 1.1-1.7															

Les applications numériques seront réalisées avec les valeurs approchées suivantes :

• $\ln 10 \approx 2{,}3$

• $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0{,}06\ V$ à 298 K

Masse molaire de l'ion nitrate : $M_{NO_3^-} = 62\ g \cdot mol^{-1}$

Enthalpies standard de formation, supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_f H^\circ\big(P_4(s)\big) = 0 \qquad \Delta_f H^\circ\big(PH_3(g)\big) = 5{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Potentiels standard d'oxydo-réduction à $pH = 0$ et à 298 K :

	$Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$	$H_{2\,(g)}/H^+_{(aq)}$	$Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$	$NO^-_{3\,(aq)}/NO_{(g)}$	$O_{2\,(g)}/H_2O_{(\ell)}$
E°/V	$-0{,}76$	0	$0{,}77$	$0{,}97$	$1{,}23$

Quelques constantes thermodynamiques d'équilibre en solution aqueuse à 298 K :

Les constantes sont exprimées sous la forme $pK = -\log_{10} K$.

• Produit de solubilité de $Zn(OH)_2(s)$: $pK_s = 17$

• Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$

Azote et phosphore

L'azote et le phosphore sont les deux premiers éléments de la famille des pnictogènes, située à la quinzième colonne du tableau périodique. Ce sujet s'intéresse à quelques-uns de leurs composés.

Partie A – L'ammoniac et la phosphine

A.1 Structures et changements d'état

Parmi les composés hydrogénés de l'azote et du phosphore, on trouve l'ammoniac NH_3 et la phosphine PH_3. Dans leurs géométries d'équilibre, ces deux composés de formule générique AH_3 ont leurs atomes placés sur les sommets d'une pyramide dont la base est un triangle (Figure 1). L'angle au sommet α vaut 107° pour NH_3 et 94° pour PH_3.

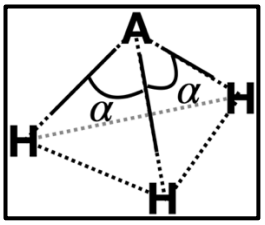


Figure 1 – Les traits pleins symbolisent les liaisons chimiques $A-H$, les traits pointillés symbolisent la pyramide à base triangulaire sur laquelle les atomes sont disposés.

Q1. Dans le cas de l'ammoniac NH_3, reproduire le schéma de la Figure 1 en indiquant les polarisations des liaisons. En justifiant, indiquer si l'ammoniac est une molécule polaire ou apolaire. Représenter alors son *éventuel* moment dipolaire (qu'il n'est alors pas nécessaire de calculer).

Q2. Lorsqu'on refroidit l'ammoniac gazeux à une température inférieure à sa température d'ébullition, on obtient de l'ammoniac liquide. Nommer la ou les forces assurant la cohésion de l'ammoniac liquide et indiquer les ordres de grandeur des énergies associées.

Sous pression de 1 bar, l'ammoniac bout à $-33°C$ et la phosphine bout à $-133°C$.

Q3. Interpréter la différence de température d'ébullition de l'ammoniac et de la phosphine.

A.2 Thermodynamique de décomposition de la phosphine

On considère la décomposition thermique de la phosphine PH_3 sur catalyseur de silice $SiO_2(s)$ selon la réaction $(R1)$:

$$4\,PH_3(g) = P_4(s) + 6\,H_2(g) \qquad (R1)$$

Q4. Déterminer l'influence d'une élévation pression à température et composition constantes sur l'équilibre $(R1)$. Justifier.

Q5. Dans les données en début d'énoncé, on peut lire « $\Delta_f H^\circ\big(P_4(s)\big) = 0$ ». En déduire une information sur l'espèce $P_4(s)$.

Q6. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction $(R1)$.

Q7. En justifiant, déterminer le signe de l'entropie standard de la réaction $(R1)$.

Q8. Exprimer littéralement la constante d'équilibre K° de la réaction $(R1)$ en fonction, entre autres, de son enthalpie standard de réaction et de son entropie standard de réaction.

L'application numérique fournit à 800 K : $K^\circ(800\ K) = 5 \times 10^6$.

Tournez la page S.V.P

A.3 Cinétique de décomposition de la phosphine

On étudie maintenant la cinétique de la réaction $(R1)$, supposée totale. À $t = 0$, on introduit une quantité n_0 de phosphine et une quantité connue de catalyseur dans un réacteur indéformable, initialement vide, de volume V et maintenu à la température $T = 800\,K$ pendant toute la durée de l'expérience. On mesure alors l'évolution temporelle de la pression totale P dans le réacteur. Les gaz sont modélisés par des gaz parfaits.

Q9. En justifiant la réponse, indiquer si au cours de la transformation l'opérateur doit chauffer ou refroidir le réacteur afin de maintenir la température constante.

Q10. Dresser un tableau d'avancement pour la réaction $(R1)$ en indiquant une ligne pour l'état initial et une ligne à un état d'avancement ξ quelconque.

Q11. Établir l'équation ci-dessous liant la pression initiale P_0 dans le réacteur, la pression totale P à l'instant t, et la pression partielle P_{PH_3} en phosphine à l'instant t :

$$P_{PH_3} = 3P_0 - 2P$$

Q12. En déduire l'expression de la concentration molaire en phosphine C_{PH_3} dans la phase gazeuse en fonction, entre autres, de la pression totale P et de la pression initiale P_0.

Grâce à la relation précédente, on établit les tracés de la Figure 2 et les régressions linéaires associées.

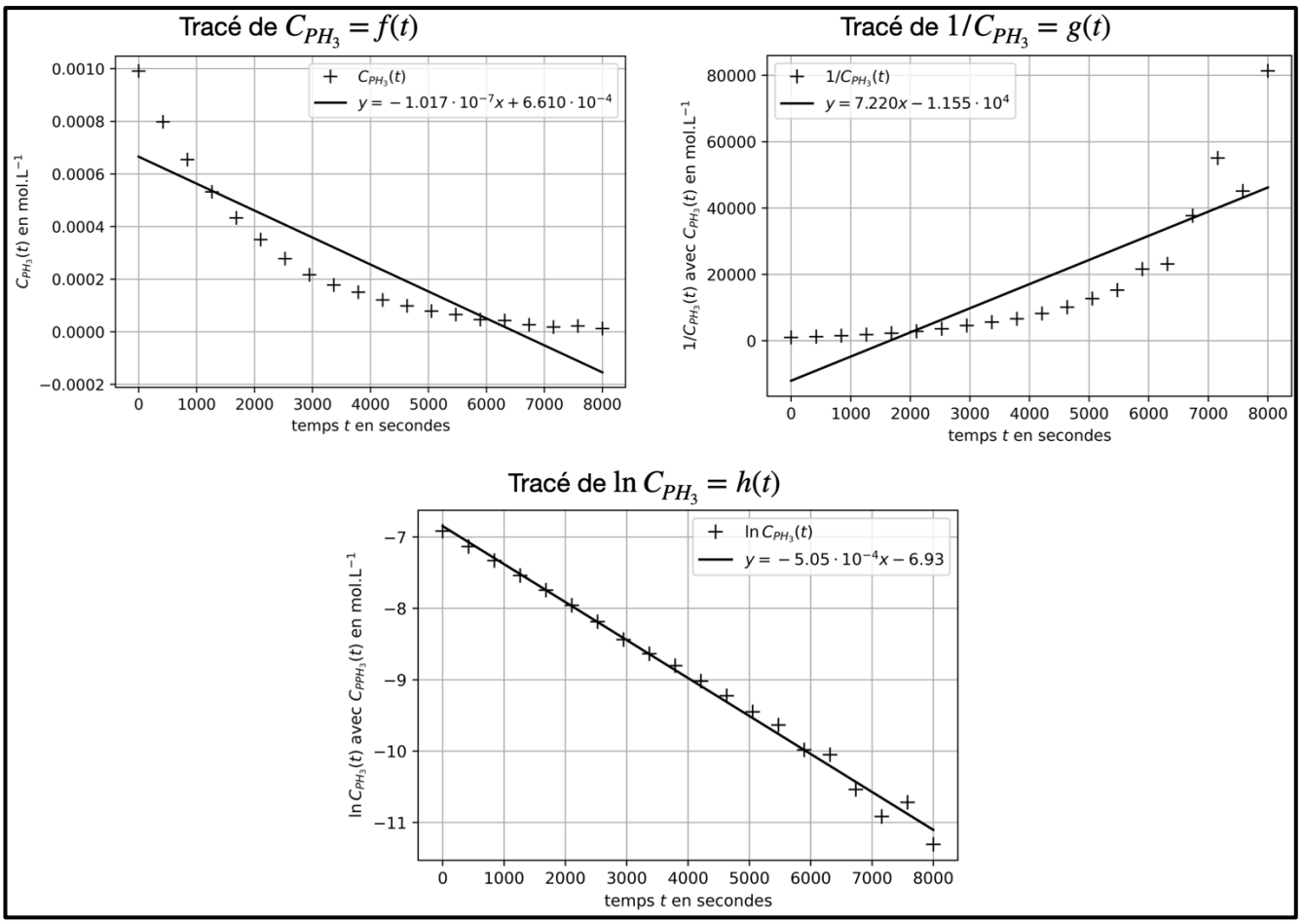


Figure 2

Q13. En vous basant sur la Figure 2, montrer que la décomposition de la phosphine obéit à une loi de vitesse d'ordre 1, et établir une relation entre les concentrations molaires $C_{PH_3}(t)$ et $C_0 = C_{PH_3}(t=0)$, le temps t et la constante de vitesse k associée à $(R1)$.

Q14. Déterminer la valeur de k.

Q15. Établir l'expression littérale du temps τ nécessaire à la décomposition de 90% de la phosphine dans les conditions de l'expérience en fonction de k.

Q16. Évaluer τ en secondes.

Partie B – Titrage des ions nitrate dans un engrais

La teneur en éléments nutritifs des engrais chimiques est quantifiée par le symbole NPK, où N représente des composés de l'azote, P des composés du phosphore et K des composés du potassium. On trouve dans ces engrais des ions nitrate NO_3^-, qu'on cherche à titrer. Pour ce faire, sous une hotte bien ventilée, on mélange une masse $m = 400\,mg$ d'engrais liquide, $5\,mL$ d'acide sulfurique concentré et $V_1 = 30{,}0\,mL$ d'une solution de sel de Mohr contenant des ions $Fe^{2+}(aq)$ à la concentration $c_1 = 2{,}00 \times 10^{-1}\,mol \cdot L^{-1}$. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 15 minutes. Il se produit alors la réaction totale $(R2)$. Les ions $Fe^{2+}(aq)$ sont introduits en excès.

$$NO_3^-(aq) + 3Fe^{2+}(aq) + 4H^+(aq) = NO(g) + 3Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(\ell) \qquad (R2)$$

Les ions $Fe^{2+}(aq)$ restants sont ensuite titrés par une solution de dichromate de potassium $(2K^+, Cr_2O_7^{2-})(aq)$ de concentration $c_2 = 2{,}00 \times 10^{-2}\,mol \cdot L^{-1}$. L'équivalence est repérée pour un volume $V_2 = 10{,}0\,mL$ de solution titrante. Les couples en jeu pour ce titrage sont $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Q17. Proposer un schéma de Lewis pour l'ion nitrate NO_3^- (l'azote est l'atome central et il n'y a aucune liaison entre atomes d'oxygène).

Q18. Déterminer, à 298 K, la constante d'équilibre de la réaction $(R2)$ et commenter la valeur obtenue.

Q19. Établir l'équation de la réaction $(R3)$ support du titrage des ions $Fe^{2+}(aq)$ restants.

Q20. En déduire l'expression de la quantité n_1 d'ions $Fe^{2+}(aq)$ restant dans le mélange à l'issue de la réaction $(R2)$ en fonction de c_2 et V_2, puis calculer n_1.

Q21. Exprimer littéralement la quantité de matière d'ions nitrate dans l'échantillon d'engrais en fonction n_1, c_1 et V_1 puis réaliser l'application numérique.

Q22. En déduire le pourcentage massique en ions nitrate dans l'engrais analysé.

Partie C – Utilisations du chlorure d'ammonium

Le chlorure d'ammonium, de formule NH_4Cl, est un solide constitué d'ions NH_4^+ et Cl^-.

C.1 Mesure de son enthalpie standard de dissolution

Dans un premier temps, on cherche à évaluer l'enthalpie standard de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau. On place $m_e = 200\ g$ d'eau distillée dans un calorimètre de capacité thermique $K = 80\ J \cdot K^{-1}$. À l'équilibre thermique, on mesure $\theta_1 = 21{,}0°C$. On ajoute alors une masse $m = 20\ g$ de chlorure d'ammonium de masse molaire M_{NH_4Cl}. Après dissolution totale, la température d'équilibre du mélange est $\theta_2 = 15{,}0°C$. La capacité thermique de la solution peut être assimilée à celle de l'eau pure, dont la capacité thermique massique isobare est $c_e = 4{,}2\ J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$.

Q23. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau distillée en précisant les états physiques des constituants.

Q24. En exposant clairement les étapes du raisonnement, exprimer littéralement l'enthalpie standard de la réaction de dissolution $\Delta_{diss}H°$ en fonction des paramètres du problème. L'application numérique n'est pas demandée.

C.2 Utilisation comme « sel de fond »

Le chlorure d'ammonium peut être utilisé comme « sel de fond » en électrochimie. Jusqu'à la fin du sujet, la température de travail est de 298 K.

On note (S) une solution de sulfate de zinc (II) $(Zn^{2+},\ SO_4^{2-})(aq)$ à $1{,}0 \times 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}$, et de chlorure d'ammonium, acidifiée par de l'acide sulfurique.

La Figure 3 représente la courbe courant-potentiel enregistrée pour la solution (S) sur une électrode de zinc. Les ions SO_4^{2-}, NH_4^+ et Cl^- sont électro-inactifs.

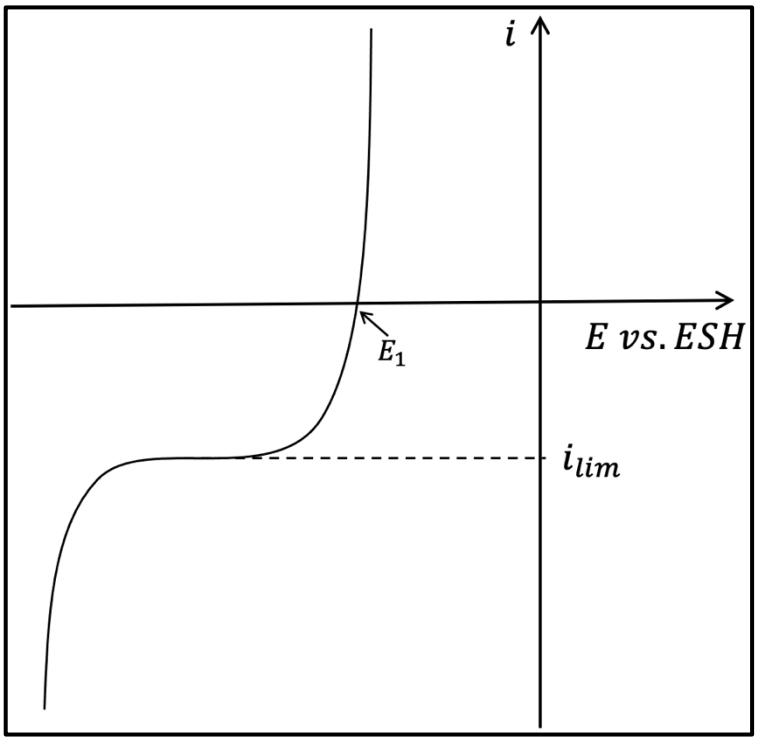


Figure 3

Q25. Écrire l'inégalité impliquant les concentrations $[Zn^{2+}]$ et $[OH^-]$ dans la solution (S) pour que le précipité $Zn(OH)_2(s)$ ne se forme pas. En déduire que le pH de la solution (S) doit alors être inférieur à une valeur qu'on calculera. On supposera cette condition sur le pH vérifiée pour le reste du sujet.

Q26. Reproduire la courbe de la Figure 3 sur la copie et indiquer les processus se déroulant sur chaque section.

Q27. Calculer la valeur attendue pour le potentiel E_1, défini sur la Figure 3.

Q28. Indiquer deux grandeurs auxquelles i_{lim}, défini sur la Figure 3, est proportionnel.

Q29. Indiquer pourquoi la courbe n'admet pas de palier de courant pour $i > 0$.

On souhaite utiliser la solution (S) pour déposer du zinc ultra-pur sur l'électrode de zinc par électrolyse en utilisant également une électrode de carbone graphite.

Q30. Écrire la réaction électrochimique se déroulant sur l'électrode de zinc et indiquer, en justifiant, si cette dernière joue le rôle d'anode ou de cathode.

Q31. Schématiser le montage d'électrolyse en indiquant sans ambigüité les branchements du générateur et le déplacement des électrons.

Q32. Établir l'expression de la masse m_{Zn} de zinc théoriquement déposée sur l'électrode en fonction de la masse molaire du zinc M_{Zn}, de l'intensité I du courant constant utilisé, de la durée de l'électrolyse Δt et de la constante de Faraday $\mathcal{F}$.

Q33. En réalité, la masse obtenue expérimentalement est inférieure à celle précédemment calculée car le rendement faradique est strictement inférieur à 1. En augmentant la tension d'électrolyse, le rendement faradique diminue. Expliquer.

Q34. Indiquer l'intérêt d'utiliser du chlorure d'ammonium comme « sel de fond » lors de cette électrolyse.

C.3 Structure cristalline du chlorure d'ammonium

Pour finir, on s'intéresse à la structure cristalline du chlorure d'ammonium. La maille cristallographique est un cube dont les sommets sont occupés par des ions chlorure et dont le centre est occupé par un ion ammonium.

Q35. Réaliser un schéma légendé de la maille. On représentera l'ion ammonium par l'atome d'azote uniquement.

Q36. Déterminer la coordinence de chaque ion.

Q37. Établir une relation entre le paramètre de maille a et les rayons ioniques $R_{NH_4^+}$ et R_{Cl^-}.

Q38. On suppose que le cristal est stable si les anions ne sont pas tangents. En déduire que le rapport $R_{NH_4^+}/R_{Cl^-}$ doit être supérieur à une valeur qu'on déterminera pour que le cristal de chlorure d'ammonium soit stable.

Fin de l'épreuve

IMPRIMERIE NATIONALE – 24 1012 – 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
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- 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