Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2007, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : structure électronique
- Partie 2.1 : étude thermodynamique de l'oxydation du monoxyde d'azote
- Partie 2.2 : étude cinétique
- Partie 3 : purification de l'acide nitrique par distillation fractionnée

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/mp/2007/chimie

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

ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement
Supérieur, de la Formation des Cadres
et de la Recherche Scientifique

Présidence du Concours National Commun 2007
École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique
ENSEM

Concours National Commun d'Admission aux Grandes Écoles d'Ingénieurs ou Assimilées

Session 2007

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **MP**

Durée 2 heures

Cette épreuve comporte 5 pages au format **A4**, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

L'énoncé de cette épreuve comporte 5 pages.
L'usage de la calculatrice est autorisé.

On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.

Dérivés oxygénés de l'azote

L'azote joue un rôle important dans la vie. Ses dérivés oxygénés présentent une Chimie très riche. Le présent problème propose de découvrir quelques aspects de la Chimie de certains de ces dérivés. Aucune connaissance préalable de la chimie de ces composés n'est requise pour traiter le problème.

Données utiles

– Données générales
- Constante des gaz parfaits $R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

– Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$:

Elément	H	N	O
Masse molaire	1,00	14,0	16,0

– Enthalpies standard de formation (en $kJ.mol^{-1}$), entropies standard absolues (en $JK^{-1}mol^{-1}$) et capacités thermiques molaires standard à pression constante (en $JK^{-1}mol^{-1}$) à 298 K :

	$O_2(g)$	$NO(g)$	$NO_2(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_r H_f^\circ$	-	90,3	33,2	-
S°	205	-	-	-
c_p°	42,5	31,1	-	29,6

– Tous les gaz rencontrés dans le problème seront considérés comme parfaits.

$1^{ère}$ partie : Structure électronique

L'azote est l'élément de numéro atomique $Z = 7$; il est immédiatement suivi par l'oxygène dans la table périodique des éléments.

1.1 Donner la configuration électronique des atomes d'azote et d'oxygène dans leur état fondamental.

1.2 Quelle est la position (ligne et colonne) de l'azote dans la table périodique des éléments. À quel bloc d'éléments appartient-il ? Justifier.

1.3 Quelle est la valence de l'azote ? Justifier. Répondre à la même question pour l'oxygène.

1.4 Donner la structure de LEWIS des molécules de dioxygène et de diazote.

1.5 Donner de même les structures de LEWIS des ions : NO_2^+, NO_2^- et NO_3^-.

1.6 En faisant appel à la théorie V.S.E.P.R, prévoir la géométrie des ions : NO_2^+, NO_2^- et NO_3^-.

1.7 Expliquer l'évolution de la valeur de l'angle $\widehat{XNO}$ dans le tableau suivant :

Composé XNO	FNO	$C\ell NO$	$BrNO$
angle $\widehat{XNO}$	110°	113°	117°

$2^{ème}$ partie :
Étude de l'oxydation du monoxyde d'azote

On se propose d'étudier dans cette partie quelques aspects de la Chimie de l'oxydation, en phase gazeuse, du monoxyde d'azote par le dioxygène conduisant à la formation du dioxyde d'azote dont l'équation bilan s'écrit :

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad (1)$$

2.1 Étude thermodynamique

2.1.1 Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction d'oxydation (1) du monoxyde d'azote à $T = 298\ K$?

2.1.2 Quel est l'effet d'une augmentation de température sur cet équilibre ? Justifier la réponse.

2.1.3 Calculer la variance du système général siège de la réaction (1) et obtenu par mélange de NO, O_2 et NO_2. Interpréter.

2.1.4 Calculer de même la variance du système obtenu par décomposition de NO_2 selon (1). Comparer et commenter.

2.1.5 On place dans une enceinte initialement vide de 10 L à température fixée $T = 400\ K$, une mole de $NO(g)$ et une demi-mole de $O_2(g)$ Calculer la constante de l'équilibre (1) à cette température sachant la pression totale d'équilibre vaut $P_e = 4,20\ bar$.

2.1.6 On enferme, à pression maintenue constante à 1 bar une mole de $NO(g)$, une demi-mole de $O_2(g)$ et deux moles de $N_2(g)$ dans une enceinte initialement vide et supposée à parois athermanes. Les gaz sont initialement à 300 K. La température finale vaut 400 K. Le diazote est supposé être inerte dans les conditions de l'expérience. En plus on négligera les variations des capacités thermiques avec la température.

2.1.6.1 Déterminer la composition du système à l'équilibre.

2.1.6.2 Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 400 K. Commenter.

2.2 Étude cinétique

On note k la constante de vitesse de la réaction (1) d'oxydation du monoxyde d'azote.

2.2.1 Pour déterminer l'ordre partiel par rapport au monoxyde d'azote NO, on travaille en présence d'un excès de dioxygène par rapport au monoxyde d'azote.

2.2.1.1 En faisant l'hypothèse d'un ordre partiel égal à 2 par rapport au monoxyde d'azote NO, montrer que la loi d'évolution de la concentration $[NO]$ en monoxyde d'azote vérifie :

$$\frac{1}{[NO]} = \frac{1}{[NO]_0} + k't \qquad (2)$$

où :
- $[NO]_0$ est la concentration initiale en oxyde d'azote ;
- k' est une constante que l'on exprimera en fonction de la constante de vitesse k de la réaction (1) d'oxydation du monoxyde d'azote et de la concentration $[O_2]$ en dioxygène.

Une première série de mesures effectuées en présence d'un excès de dioxygène par rapport au monoxyde d'azote donne les résultats suivants :

Temps en min	1	2	4	8	12	20	30
$[NO]$ en $10^{-6} mol.l^{-1}$	9,6	9,2	8,5	7,4	6,5	5,3	4,3

2.2.1.2 Montrer, à l'aide d'une représentation graphique adéquate, que les résultats expérimentaux ci-dessus sont compatibles avec une cinétique d'ordre 2 par rapport à NO.

2.2.1.3 En déduire la valeur numérique de la constante de vitesse k de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote par le dioxygène sachant que la concentration initiale de dioxygène vaut : $[O_2]_0 = 5\ 10^{-3} mol.l^{-1}$.

2.2.1.4 L'hypothèse de travail est-elle vérifiée ?

2.2.2 De même, pour déterminer l'ordre partiel par rapport au dioxygène, on effectue une deuxième série de mesures en présence d'un excès de monoxyde d'azote. Le tableau ci-dessous donne l'évolution de la concentration en dioxygène en fonction du temps :

Temps en s	10	20	30	60	120	240	360
$[O_2]$ en $10^{-6} mol.l^{-1}$	9,3	8,6	8,0	6,4	4,1	1,7	0,7

avec $[NO]_0 = 1\ 10^{-3} mol.l^{-1}$ et $[O_2]_0 = 1\ 10^{-5} mol.l^{-1}$.

2.2.2.1 En s'inspirant de la démarche utilisée en 2.2.1, montrer à l'aide d'une représentation graphique, que les résultats expérimentaux ci-dessus sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport à O_2.

2.2.2.2 En déduire une autre détermination de la valeur de la constante de vitesse k de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote par le dioxygène. Commenter.

2.2.3 Donner l'expression de la vitesse de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote par le dioxygène en fonction de k, $[NO]$ et $[O_2]$.

2.2.4 Pour expliquer la loi de vitesse ainsi obtenue, on propose un mécanisme réactionnel en deux étapes élémentaires.

$1^{ère}$ **étape :**

$$2NO \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2 \qquad (3)$$

$2^{ème}$ **étape :**

$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_2} 2NO_2 \qquad (4)$$

Dans ce mécanisme, le dioxyde de diazote N_2O_2 apparaît comme un intermédiaire réactionnel ; sa concentration obéit donc au principe de l'état quasi-stationnaire :

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = 0 \qquad (5)$$

2.2.4.1 Pourquoi dit-on que N_2O_2 est un intermédiaire réactionnel ?

2.2.4.2 En appliquant le principe de l'état quasi-stationnaire, exprimer la concentration $[N_2O_2]$ en fonction de k_1, k_{-1}, k_2, $[NO]$ et $[O_2]$.

2.2.4.3 En déduire l'expression de la vitesse v de la réaction (1) d'oxydation du monoxyde d'azote en fonction de k_1, k_{-1}, k_2, $[NO]$ et $[O_2]$.

2.2.4.4 Montrer que la loi de vitesse ainsi obtenue est comparable à celle établie expérimentalement en 2.2.3 à une condition que l'on précisera.

On augmente la concentration en dioxygène jusqu'à ce que $k_{-1} \ll k_2[O_2]$.

2.2.4.5 Quelle est la nouvelle loi de vitesse obtenue ? Quel est l'ordre de la réaction ? Quelle est dans ce cas l'étape limitante de la vitesse ? Expliquer.

$3^{ème}$ partie : Purification de l'acide nitrique par distillation fractionnée

Dans l'industrie chimique, l'acide nitrique HNO_3 est synthétisé à partir de l'ammoniac. La dernière étape du processus industriel consiste à purifier l'acide nitrique par distillation fractionnée.

Cette opération a pour but d'augmenter la teneur en acide nitrique d'un mélange que nous allons considérer, pour simplifier, comme un système binaire eau-acide nitrique. La figure 1 donne le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire eau-acide nitrique sous pression constante.

3.1 Quelles sont les phases présentes dans les différents domaines notés 1 à 4 ? On donnera le résultat sous forme d'un tableau.

3.2 Donner les noms des différentes courbes du diagramme.

3.3 Déterminer, à partir du diagramme, la valeur de la température d'ébullition de l'acide nitrique HNO_3 pur dans les conditions de relevé du diagramme. De quoi dépend-elle ?

3.4 On s'intéresse au mélange liquide dont la composition correspond à l'abscisse du maximum A.

3.4.1 Comment appelle-t-on un tel mélange ?

3.4.2 Calculer la variance du système au point A. Commenter.

3.4.3 Quelle propriété commune avec un corps pur, possède un tel mélange ?

3.4.4 Comment peut-on le distinguer simplement d'un corps pur ?

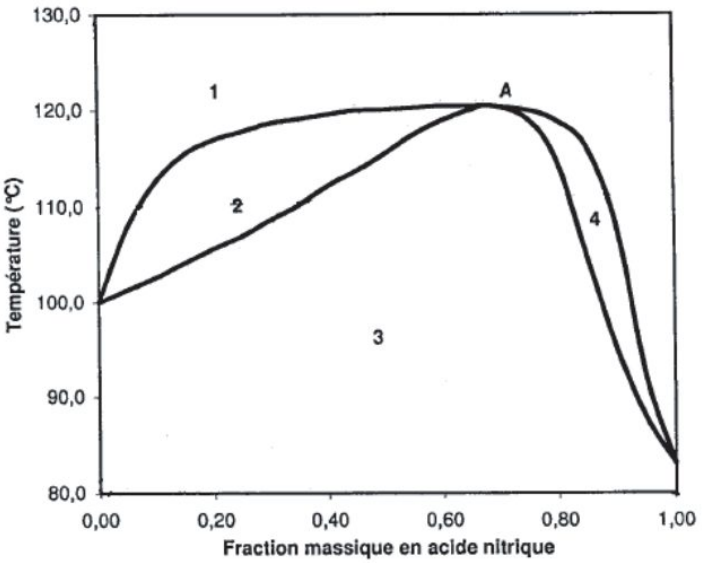


Fig 1 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire eau-acide nitrique.

3.5 Un échantillon du mélange eau-acide nitrique constitué de 15 *moles* contient 1 *mole* d'acide nitrique.

3.5.1 Calculer la fraction massique w_{HNO_3} en acide nitrique de ce mélange et montrer que le système est homogène à 100°C. Préciser la nature de la phase.

3.5.2 On chauffe ce mélange à pression constante jusqu'à 110°C.

3.5.2.1 Déterminer la masse m de liquide obtenue à 110°C.

3.5.2.2 Quelle est la fraction massique w'_{HNO_3} en acide nitrique dans cette phase liquide. Commenter le résultat obtenu.

3.6 On effectue une distillation fractionnée de l'échantillon précédent.

3.6.1 Expliquer le principe d'une telle opération et indiquer sur une figure la suite des opérations effectuées.

3.6.2 En considérant comme efficace la suite des opérations effectuées, préciser de quoi sont constitués :

- le distillat à la sortie de la colonne de fractionnement.
- le résidu de distillation dans le ballon.

fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP 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

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/cnc/mp