Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2024, filière TSI

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : solution d'acide benzoïque
- Partie 2.1 : atomes et molécules
- Partie 2.2 : préparation du protoxyde d'azote
- Partie 2.3 : cinétique de décomposition du protoxyde d'azote

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/tsi/2024/chimie

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

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties de l'épreuve sont relativement indépendantes entre elles.*

Le sujet est composé de deux parties totalement indépendantes. La partie 1 est notée sur ***4 points***, la partie 2 sur ***16 points***.

Partie 1

Une solution aqueuse d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration $C = 10^{-2} mol.L^{-1}$ a un pH de $3{,}1$. On donne la constante d'acidité du couple $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$: $K_a = 6{,}6.10^{-5}$.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction de mise en solution de l'acide benzoïque dans l'eau.

2. Exprimer le pH de la solution d'acide benzoïque en fonction de la grandeur $pK_a = -\log(K_a)$, et des concentrations $[C_6H_5COOH]$ et $[C_6H_5COO^-]$.

3. Représenter sur une échelle de pH les domaines de prédominance de l'acide benzoïque et de sa base conjuguée.

4. Quelle espèce prédomine dans la solution au $pH = 3{,}1$?

Partie 2

Le protoxyde d'azote

Le protoxyde d'azote, appelé aussi monoxyde de diazote, ou encore oxyde nitreux, a été découvert en 1772 par le chimiste anglais Joseph Priestley. Dans les conditions normales de température et de pression, c'est un gaz incolore et inodore, sans effet toxicologique, mais il peut être asphyxiant à forte concentration. Il est employé depuis la fin du 18e siècle à des fins récréatives (gaz hilarant), médicales (analgésique et anesthésique)… Le protoxyde d'azote est un puissant gaz à effet de serre qui subsiste longtemps dans l'atmosphère. Les émissions de protoxyde d'azote proviennent essentiellement de l'utilisation d'engrais azotés, de déjections animales et de certains procédés industriels tels que la fabrication du glyoxal et des acides, nitrique, adipique et glyoxylique.

Données :

- Numéro atomique de l'azote : $Z(N) = 7$.
- Numéro atomique de l'oxygène : $Z(O) = 8$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

- $2{,}3\dfrac{RT}{F} = 0{,}06V$ à $25°C$.
- Classement énergétique des différentes sous-couches électroniques d'un atome : $1s \to 2s \to 2p \to 3s \to 3p \to 4s \to 3d \to 4p \to 5s \to 4d \to 5p \to 6s \to 4f \to$.
- Les gaz sont considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées.
- Le constituant A est noté $A_{(aq)}$ en solution aqueuse, $A_{(s)}$ en phase solide, $A_{(g)}$ en phase gazeuse et $A_{(l)}$ en phase liquide.

1. Atomes et molécules

1.1. Donner la configuration électronique de l'azote N et celle de l'oxygène O dans leur état fondamental.

1.2. Quel est le nombre d'électrons de valence de l'atome d'azote ?

1.3. Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans les espèces suivantes : N_2, NH_4^+, NO_3^-, NH_4NO_3 et N_2O.

1.4. La demi-équation redox du couple N_2O/N_2 en milieu acide s'écrit :

$$N_2O_{(g)} + \alpha H_3O^+_{(aq)} + ne^- \rightleftharpoons N_{2(g)} + \beta H_2O_{(l)}$$

Déterminer les entiers, α, n et β, et exprimer le potentiel de NERNST du couple N_2O/N_2. On note $E^0\left(N_2O/N_2\right)$ le potentiel standard de ce couple.

2. Préparation du protoxyde d'azote

Le protoxyde d'azote N_2O est obtenu par décomposition thermique du nitrate d'ammonium liquide à la température $T = 520K$. L'équation-bilan de cette réaction est :

$$NH_4NO_{3(l)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)} + N_2O_{(g)} \qquad (E)$$

Dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM, l'expression alphanumérique de l'enthalpie libre standard de la réaction (E) est $\Delta_r G^0(T) = -46{,}8 - 414.10^{-3}T$, avec $\Delta_r G^0(T)$ en $kJ.mol^{-1}$ et T en K.

2.1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de la réaction (E). Cette réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier le signe de $\Delta_r S^0$.

2.2. Comment faut-il choisir la température pour favoriser la formation du protoxyde d'azote ?

2.3. Comment faut-il choisir la pression pour favoriser la formation du protoxyde d'azote ?

2.4. Calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre $K^0(520K)$ de la réaction (E) à la température $T = 520K$. En déduire que l'on peut faire l'hypothèse d'une réaction totale.

On étudie la préparation du protoxyde d'azote à partir de la décomposition du nitrate d'ammonium liquide dans un réacteur thermostaté à la température T. Le réacteur de volume V, initialement vide, contient une quantité n_0 de

nitrate d'ammonium liquide. On note P la pression totale. On note $n\left(H_2O_{(g)}\right)$ et $n\left(N_2O_{(g)}\right)$ les quantités molaires respectivement de $H_2O_{(g)}$ et $N_2O_{(g)}$ à un instant donné, et $n_{é}\left(H_2O_{(g)}\right)$ et $n_{é}\left(N_2O_{(g)}\right)$ à l'équilibre.

2.5. Quelle relation y a-t-il entre $n\left(H_2O_{(g)}\right)$ et $n\left(N_2O_{(g)}\right)$?

2.6. Calculer la variance du système dans le cas particulier de la décomposition du nitrate d'ammonium liquide. Commenter.

Le réacteur thermostaté à la température $T = 520K$ et de volume $V = 10,0L$, initialement vide, contient une quantité $n_1 = 1,00mol$ de nitrate d'ammonium liquide. On suppose que l'on peut faire l'hypothèse d'une réaction totale.

2.7. Déterminer la quantité de matière de chaque produit ainsi que la pression totale dans l'enceinte à l'état final du système à l'issue de la réaction (E).

2.8. Calculer le quotient de réaction Q_f à l'état final. En déduire que la rupture d'équilibre s'est bien produite avant que l'état d'équilibre n'ait été atteint.

On fait cette fois l'hypothèse que l'on a apporté initialement dans le réacteur vide, thermostaté à la température T et de volume V, une quantité de nitrate d'ammonium n_2 suffisante pour que l'état final de la réaction (E) soit un état d'équilibre.

2.9. Montrer que la constante d'équilibre K^0 a pour expression $K^0 = 4\xi_{é}^3\left(\frac{RT}{P^0V}\right)^3$, où $\xi_{é}$ est l'avancement de la réaction à l'équilibre.

2.10. Calculer $\xi_{é}$ pour $T = 520K$ et $V = 10,0L$.

2.11. En déduire la quantité minimale $n_{2\min}$ de nitrate d'ammonium qu'il faudrait apporter initialement dans le réacteur pour que l'état final soit un état d'équilibre chimique. Commenter la valeur numérique obtenue.

3. Cinétique de la décomposition du protoxyde d'azote

Pour étudier la cinétique de la décomposition thermique du protoxyde d'azote en phase gazeuse (réaction (E')), les japonais TANAKA et OZAKI ont introduit dans un réacteur thermostaté de volume constant V, initialement vide, une quantité de matière n_0 de protoxyde d'azote et ont mesuré la pression totale P du gaz dans le récipient au cours du temps à la température $T = 873K$.

$$N_2O_{(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \qquad (E')$$

La mesure de la variation de la pression totale P dans le réacteur en fonction du temps de réaction t donne les résultats suivants :

Temps t (en s)	0	12	25	45	65	90
Pression P (en bar)	1	1,062	1,119	1,195	1,254	1,314

On note P_0 la pression initiale et $\xi(t)$ l'avancement de la réaction (E') à l'instant t. On supposera la réaction (E') totale dans le domaine de température considéré.

3.1. Exprimer les quantités de matières $n(N_2O)$, $n(N_2)$ et $n(O_2)$ respectivement de N_2O, N_2 et O_2 en fonction des données utiles.

3.2. Définir la vitesse v de la réaction (E') par rapport à N_2O.

3.3. Exprimer $n(N_2O)$ en fonction de R, P_0, P, V et T.

3.4. Montrer que la vitesse de la réaction (E') est donnée par $v = \frac{2}{RT}\frac{dP}{dt}$.

On suppose que la vitesse de la réaction se met sous la forme $v = k[N_2O]$, où k est la constante de vitesse.

3.5. Que vaut l'ordre de la réaction ? Quelle est l'unité de k ?

3.6. Montrer que la pression P vérifie l'équation :

$$\ln\left(3 - 2\frac{P}{P_0}\right) = -kt$$

3.7. Vérifier que les données du tableau ci-dessus, correspondent bien à la réponse à la question **3.6** et donner la valeur numérique de la constante k.

3.8. Définir le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$. Calculer sa valeur numérique à la température $T = 873K$.

3.9. La constante de vitesse k en fonction de la température suit la loi d'ARRHENIUS :

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où A est le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation supposée indépendante de la température.

Le temps de demi-réaction $t'_{1/2}$ à la température $T' = 1200K$ est $t'_{1/2} = 1,6ms$. Calculer l'énergie d'activation E_a.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI 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

- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Réactions acide-base
- 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/tsi