

# Concours Blanc du 7/01/25

## Epreuve de Chimie

Durée 2h

### Calculatrices autorisées

*Tout résultat fourni dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré.*

*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.*

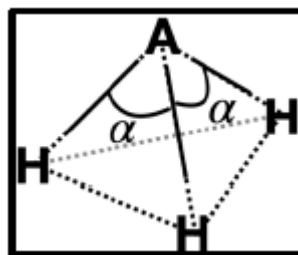
## Problème 1 : Azote et phosphore

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. Des données sont présentes à la fin de ce problème.

### 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  $\alpha$  vaut  $107^\circ$  pour  $NH_3$  et  $94^\circ$  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.*

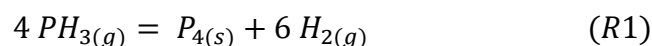
- Q1.** Dans le cas de l'ammoniac  $NH_3$ , reproduire le schéma de la Figure 1 en indiquant les polarisations des liaisons. En justifiant, indiquer si l'ammoniac est une molécule polaire ou apolaire. Représenter alors son *éventuel* moment dipolaire (qu'il n'est alors pas nécessaire de calculer).
- 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  $-33^\circ C$  et la phosphine bout à  $-133^\circ C$ .

- 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) :



- Q4.** Déterminer l'influence d'une élévation de pression à température et composition constantes sur l'équilibre (R1). Justifier.
- Q5.** Dans les données à la fin de ce problème, on peut lire «  $\Delta_f H^\circ(P_{4(s)}) = 0$  ». 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  $K^\circ$  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 :  $K^\circ(800\text{ K}) = 5 \times 10^6$ .

### A.3. Cinétique de décomposition de la phosphine

On étudie maintenant la cinétique de la réaction (R1), supposée totale. A  $t = 0$ , 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  $T = 800\text{ K}$  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  $\xi$  quelconque.
- Q11.** Etablir la relation 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  $t$  :

$$P_{PH_3} = \alpha P_0 - \beta P \text{ avec } \alpha \text{ et } \beta \text{ des entiers à déterminer}$$

- 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.

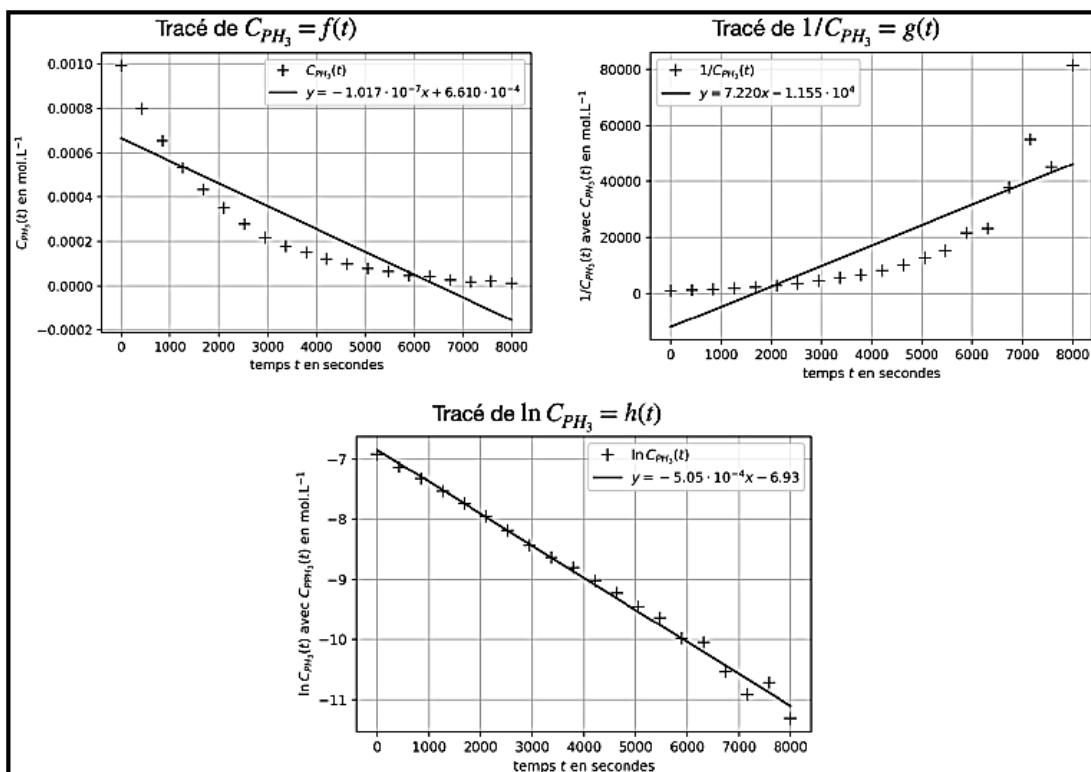


Figure 2

**Q13.** En vous basant sur la Figure 2, déterminer l'ordre de la loi de vitesse de la décomposition de la phosphine, 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).

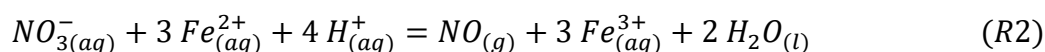
**Q14.** Déterminer la valeur de  $k$ .

**Q15.** Etablir l'expression littérale du temps  $\tau$  nécessaire à la décomposition de 90 % de la phosphine dans les conditions de l'expérience en fonction de  $k$ .

**Q16.** Evaluer  $\tau$  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  $m = 400 \text{ mg}$  d'engrais liquide,  $5 \text{ mL}$  d'acide sulfurique concentré et  $V_1 = 30,0 \text{ mL}$  d'une solution de sel de Mohr contenant des ions  $Fe_{(aq)}^{2+}$  à la concentration  $c_1 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ . Le mélange est chauffé à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes. Il se produit alors la réaction totale (R2). Les ions  $Fe_{(aq)}^{2+}$  sont introduits en excès.



Les ions  $Fe_{(aq)}^{2+}$  restants sont ensuite titrés par une solution de dichromate de potassium ( $2 K^+, Cr_2O_7^{2-}$ )<sub>(aq)</sub> de concentration  $c_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ . L'équivalence est repérée pour un volume  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  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  $298 \text{ K}$ , la constante d'équilibre de la réaction (R2) et commenter la valeur obtenue.

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

**Q20.** En déduire l'expression de la quantité  $n_1$  d'ions  $Fe_{(aq)}^{2+}$  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 de  $n_1$ ,  $c_1$  et  $V_1$  puis réaliser l'application numérique.

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

## 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  $m_e = 200 \text{ g}$  d'eau distillée dans un calorimètre de capacité thermique  $K = 80 \text{ J. K}^{-1}$ . A l'équilibre thermique, on mesure  $\theta_1 = 21,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . On ajoute alors une masse

$m = 20 \text{ g}$  de chlorure d'ammonium de masse molaire  $M_{NH_4Cl}$ . Après dissolution totale, la température d'équilibre du mélange est  $\theta_2 = 15,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . La capacité thermique de la solution peut être assimilée à celle de l'eau pure, dont la capacité thermique massique isobare est  $c_e = 4,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Q23.** Ecrire 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  $\Delta_{diss}H^\circ$  en fonction des paramètres du problème. Faire l'application numérique.

## C.2. 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.

**Q25.** Réaliser un schéma légendé de la maille. On représentera l'ion ammonium par l'atome d'azote uniquement.

**Q26.** Déterminer la coordinence de chaque ion.

**Q27.** Etablir une relation entre le paramètre de maille  $a$  et les rayons ioniques  $R_{NH_4^+}$  et  $R_{Cl^-}$ .

**Q28.** 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 que l'on déterminera pour que le cristal de chlorure d'ammonium soit stable.

## Données

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															

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

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

Masse molaire du chlorure d'ammonium :  $M_{NH_4Cl} = 53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation, supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_f H^\circ(P_{4(s)}) = 0 \quad \Delta_f H^\circ(PH_{3(g)}) = 5,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

	$Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}$	$H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$	$Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$	$NO_{3(aq)}^-/NO_{(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$
$E^\circ / \text{V}$	-0,76	0	0,77	0,97	1,23

## Problème 2 : Utilisation des nanoparticules d'or en catalyse hétérogène

La combustion du carburant dans un moteur thermique automobile conduit à la formation de monoxyde de carbone, gaz toxique inodore et incolore. Le pot catalytique vise à réduire la nocivité des gaz d'échappement. Le monoxyde de carbone y est oxydé en dioxyde de carbone au contact d'éléments catalyseurs qui contiennent des métaux nobles comme le platine, le palladium ou le rhodium.

Jusqu'à la fin des années 1980, l'or était considéré comme un métal inactif en catalyse, contrairement aux autres métaux nobles précédemment cités. C'est en 1987 qu'une équipe de recherche japonaise a mis en évidence non seulement les propriétés de catalyse remarquables de nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone, mais aussi que l'or était le seul métal capable de catalyser cette réaction à température ambiante, voire à plus basse température.

### A. Influences de la température, de la pression et de la composition du mélange gazeux sur l'oxydation du monoxyde de carbone

On étudie l'équilibre chimique résultant de l'oxydation du monoxyde de carbone par le dioxygène. Toutes les espèces chimiques considérées sont en phase gazeuse à la température  $T$  et à la pression totale  $P$  fixées et sont assimilées à des gaz parfaits.

**Q 1.** Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'oxydation en phase gazeuse du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en se ramenant à une mole de dioxygène.

**Q 2.** Calculer la valeur de la constante thermodynamique  $K^o(T)$  de cet équilibre chimique dans le cas particulier où  $T = 298$  K.

**Q 3.** L'état initial est constitué d'un mélange idéal de monoxyde de carbone et de dioxygène gazeux seulement. On définit la proportion initiale de dioxygène par le paramètre  $\sigma$ , égal au rapport de la quantité initiale de dioxygène sur la quantité initiale de monoxyde de carbone. On définit aussi le taux de conversion du monoxyde de carbone comme étant la quantité de monoxyde de carbone qui a réagi, rapportée à la quantité initiale de monoxyde de carbone. On le note  $\alpha$ .

Établir la relation qui lie le taux de conversion du monoxyde de carbone à l'équilibre  $\alpha_e$  à la constante thermodynamique d'équilibre  $K^o(T)$  à la température  $T$ , à la pression totale  $P$  du mélange gazeux, à la pression standard  $P^o$  et à la proportion initiale de dioxygène  $\sigma$ .

**Q 4.** Indiquer quelles sont les conditions de température et de pression qui favorisent l'oxydation du monoxyde de carbone. Dans ces conditions, discuter de l'intérêt d'utiliser un catalyseur.

Le graphe de la figure 1 représente les variations de la fonction  $F : \alpha \mapsto \frac{\alpha^2(1 + \sigma - \alpha/2)}{(1 - \alpha)^2(\sigma - \alpha/2)}$  en fonction de  $\alpha$  pour différentes valeurs de  $\sigma$ , dans une échelle semilogarithmique.

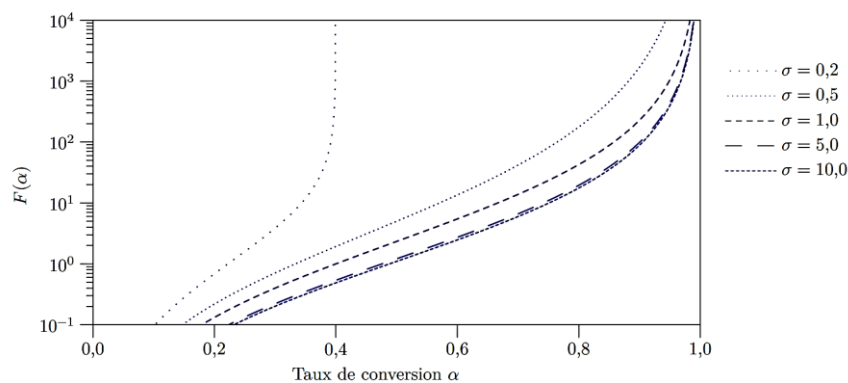


Figure 1

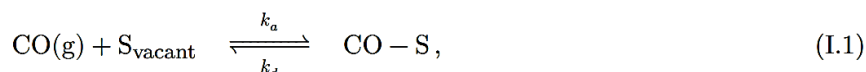
**Q 5.** Indiquer comment il convient de choisir la proportion initiale de dioxygène  $\sigma$  pour favoriser l'oxydation du monoxyde de carbone.

## B. Modèle cinétique de l'adsorption

La catalyse de l'oxydation du monoxyde de carbone par des nanoparticules d'or fait intervenir une étape d'adsorption (plus précisément de chimisorption) au cours de laquelle les molécules de monoxyde de carbone viennent se lier, par liaison chimique, à certains sites d'adsorption sur la surface d'une nanoparticule. Un site d'adsorption lié à une molécule de monoxyde de carbone est qualifié d'*occupé*, par opposition à un site *vacant*.

On propose de déterminer à l'aide d'un modèle de cinétique chimique dans un premier temps, puis grâce à des arguments de thermodynamique statistique dans un second temps, la fraction des sites d'adsorption occupés à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$  en fonction de la pression  $p$  en monoxyde de carbone. Cette fraction, également appelée *taux d'occupation*, est notée  $\theta$ . Elle est égale au nombre de sites occupés divisé par le nombre total de sites.

L'adsorption d'une molécule de monoxyde de carbone sur une surface est modélisée par le processus



où un site d'adsorption vacant est noté  $\text{S}_{\text{vacant}}$  et un site occupé par une molécule de monoxyde de carbone adsorbée est noté  $\text{CO-S}$ . La constante de vitesse de la réaction d'adsorption est notée  $k_a$  alors que la constante de vitesse du processus réciproque, appelé désorption, est notée  $k_d$ .

On suppose que la vitesse de la réaction d'adsorption est d'ordre 1 par rapport à la pression partielle en monoxyde de carbone, notée  $p$ , et d'ordre 1 par rapport au taux de sites vacants. De même, on suppose que la vitesse de la réaction de désorption est d'ordre 1 par rapport au taux de sites occupés.

**Q 6.** Établir l'expression de la vitesse d'apparition des sites occupés,  $\frac{d\theta}{dt}$ , en fonction de  $k_a$ ,  $k_d$ ,  $\theta$  et  $p$ .

**Q 7.** Exprimer  $\theta$ , lorsque l'équilibre est établi, en fonction du rapport  $K = k_a/k_d$  des constantes de vitesse et de la pression  $p$ . L'expression obtenue a été établie pour la première fois par Irving Langmuir, physicien et chimiste américain, récipiendaire du prix Nobel de chimie en 1932 pour ses travaux en physico-chimie des surfaces.

*Données thermodynamiques à 298 K*

	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		-110,6	-393,5
Entropie molaire standard $S^\circ$ ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	204,8	197,6	213,7

Constante des gaz parfaits

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$