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
École Nationale d'Électricité et de Mécanique
ENSEM

Concours National Commun d'admission aux Grandes Écoles d'Ingénieurs ou assimilées Session 2007

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **PSI**

Durée 3 heures

Cette épreuve comporte 7 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1871 - Wadifa Info - page 1/9

L'énoncé de cette épreuve comporte 7 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.

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 les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Dans les applications numériques, qui ne doivent pas être négligées, une attention particulière sera prêtée au nombre de chiffres à utiliser pour afficher les résultats. Ce nombre, qui dépend en général du niveau de précision recherché, ne doit en aucun cas dépasser le nombre de chiffres significatifs permis par les données. La valeur numérique de toute grandeur physique doit être accompagnée de son unité.

Données utiles

- Données générales
  - Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,314$ J.K^{-1}.mol^{-1}.
  - $\dfrac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \approx 0,06$ V à $T = 298$ K, $\mathcal{F} = N_A\, e$ désignant la constante de FARADAY et ln le logarithme népérien.
- Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) :

H	N	O
1,00	14,0	16,0

- Enthalpies standard de formation (en kJ.mol^{-1}), entropies standard absolues (en J.K^{-1}.mol^{-1}) et capacités thermiques molaires standard à pression constante (en J.K^{-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	–	–	–
${c_p}^\circ$	42,5	31,1	–	29,6

- Potentiels standard d'oxydoréduction en solution aqueuse à 298 K :

Couple	O_2/H_2O	NO_3^-/NO_2^-	MnO_4^-/MnO_2	MnO_2/Mn^{2+}
E° (V)	1,23	0,94	1,69	1,22

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

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1871 - Wadifa Info - page 2/9

1ère 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 VSEPR, 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	ClNO	BrNO
Angle $\widehat{XNO}$	110°	113°	117°

2ème 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 :

$$2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2 \qquad (1)$$

2.1. Étude thermodynamique

2.1.1. Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ 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 que la pression totale d'équilibre vaut $P_e = 4,20$ bar.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1871 - Wadifa Info - page 3/9

2.1.6. On enferme, à pression maintenue constante à $1\ \text{bar}$, 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 $300\ \text{K}$. La température finale vaut $400\ \text{K}$. 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 $400\ \text{K}$. 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 :

$$\frac{1}{[NO]} = \frac{1}{[NO]_0} + k'\,t \tag{2}$$

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 $10^{-6}\ \text{mol.L}^{-1}$	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 : $[O_2]_0 = 5\times10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$.

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 $10^{-6}\ \text{mol.L}^{-1}$	9,3	8,6	8,0	6,4	4,1	1,7	0,7

avec $[NO]_0 = 1\times10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$ et $[O_2]_0 = 1\times10^{-5}\ \text{mol.L}^{-1}$.

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.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1871 - Wadifa Info - page 4/9

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.

– 1ère étape :

$$2\,NO \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} N_2O_2 \tag{3}$$

– 2ème étape :

$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_2} 2\,NO_2 \tag{4}$$

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 :

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = 0 \tag{5}$$

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 de 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.

3ème 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.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1871 - Wadifa Info - page 5/9

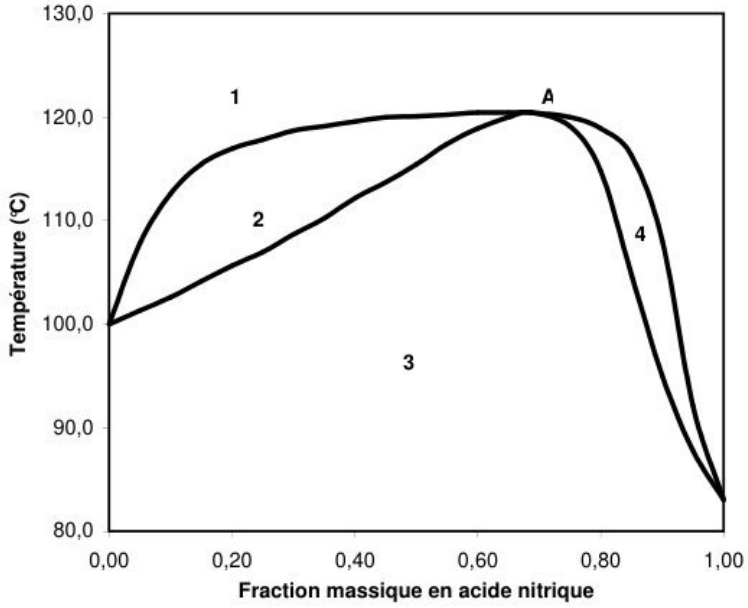

Figure 1: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire eau-acide nitrique.

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 ?

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.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1871 - Wadifa Info - page 6/9

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.

4ème partie

Dosage des nitrites

Les ions nitrites NO_2^- issus des oxydes d'azote atmosphérique (NO_x) peuvent être dosés dans l'eau par oxydation à l'aide de l'ion permanganate MnO_4^-. La figure du document-réponse donne le diagramme potentiel-pH du manganèse limité aux espèces suivantes : $Mn_{(s)}$, $Mn^{2+}_{(aq)}$, $Mn(OH)_{2\,(s)}$, $Mn_3O_{4\,(s)}$, $Mn_2O_{3\,(s)}$, $MnO_{2\,(s)}$ et $MnO^-_{4\,(aq)}$. Le tracé a été effectué pour une concentration totale en espèces dissoutes de 10^{-2} mol.L^{-1}.

Le document-réponse sera remis avec la copie de composition.

4.1. Déterminer, en le justifiant, le nombre d'oxydation de l'atome de manganèse dans l'ion permanganate.

4.2. En regroupant les résultats sous la forme d'un tableau, attribuer les domaines A, B, C, D, E, F et G aux différentes espèces citées ci-dessus. On ne manquera pas de préciser dans chaque cas s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.

4.3. On s'intéresse au couple rédox O_2/H_2O.

4.3.1. Déterminer l'expression du potentiel $E(O_2/H_2O)$ du couple O_2/H_2O en fonction du pH. À la frontière, la pression en dioxygène sera prise égale à 1 bar.

4.3.2. Tracer sur le diagramme du document-réponse, la droite représentant $E(O_2/H_2O)$.

4.3.3. En utilisant le diagramme potentiel-pH, expliquer pourquoi une solution de permanganate de potassium destinée à un dosage ne peut être conservée. Que se passe-t-il si elle n'est pas utilisée rapidement ? Quelle est la conséquence sur le dosage ?

4.4. On s'intéresse au dosage des ions nitrites NO_2^- par les ions permanganate.

4.4.1. Déterminer l'expression du potentiel $E(NO_3^-/NO_2^-)$ du couple NO_3^-/NO_2^- en fonction du pH. On prendra $[NO_3^-] = [NO_2^-]$ à la frontière correspondante.

4.4.2. Tracer sur le diagramme du document-réponse, la droite correspondant au couple NO_3^-/NO_2^-.

4.4.3. Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation des ions nitrite par les ions permanganate à $pH = 0$. On donnera au préalable les deux demi-équations d'oxydo-réduction des couples mis en jeu.

4.4.4. Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur numérique. Commenter.

4.5. Le dosage des nitrites par les ions permanganate est effectué à $pH = 0$. Par ailleurs, les protocoles expérimentaux précisent que les dosages ne sont reproductibles que si les ions nitrite sont dosés par une solution acide d'ions permanganate.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1871 - Wadifa Info - page 7/9

4.5.1. La réaction d'oxydation des ions nitrite en ions nitrate par les ions permanganate est-elle possible quel que soit le pH ?

4.5.2. Expliquer, à l'aide du diagramme potentiel-pH, ce qui se passe si le dosage est effectué à $pH = 7$ par exemple.

4.5.3. Pourquoi les résultats ne sont-ils pas reproductibles dans le cas où l'acide est ajouté à la solution des ions nitrite avant le dosage ?

FIN DE L'ÉPREUVE

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1871 - Wadifa Info - page 8/9

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — **النموذج التالي للتحضير**

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — **قناة واتساب**

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — **قناة يوتيوب**

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — **أرسل النموذج لصديق**

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me