- *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

Phosgène

À température ordinaire, le phosgène ($COCl_2$) est un gaz incolore ou légèrement jaunâtre, plus lourd que l'air, hautement toxique. Il fut synthétisé par le chimiste John Davy en 1812. Ce dernier l'obtint en exposant à la lumière un mélange de monoxyde de carbone et de dichlore. Le nom du composé, formé à partir des radicaux grecs *phos* (lumière) et *gene* (créé) fait référence à cette méthode de synthèse. Le phosgène fait partie des armes chimiques et gaz de combat de la classe des agents suffocants à forte concentration. Il est utilisé en synthèse organique pour la synthèse de divers produits et notamment la fabrication des isocyanates, la fabrication des carbonates, des polycarbonates et d'autres polymères, des chloroformiates, la fabrication de colorants pharmaceutiques, herbicides et insecticides.

Données :

- Numéro atomique du carbone : $Z(C) = 6$.
- Numéro atomique de l'oxygène : $Z(O) = 8$.
- Numéro atomique du chlore : $Z(Cl) = 17$.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1918 - Wadifa Info - page 1/5

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Pression standard : $P^0 = 1 bar$.
- Classement énergétique des différentes sous-couches électroniques d'un atome : $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow$.
- Les gaz sont considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées.
- Le constituant A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$ et A en phase liquide est noté $A_{(l)}$.

1. Atomes et molécule

1.1. Donner la configuration électronique dans l'état fondamental des atomes de carbone, d'oxygène et de chlore.

1.2. Indiquer pour chaque atome les électrons de valence.

1.3. Donner la position du chlore dans le tableau de MENDELIEV.

1.4. Proposer un schéma de LEWIS pour l'espèce chimique $COCl_2$ (l'atome de carbone est central).

2. Synthèse du phosgène

Industriellement, la synthèse du phosgène est réalisée à la température $T = 250°C$ par réaction entre le monoxyde de carbone (CO) et le dichlore (Cl_2) en phase gazeuse avec un catalyseur sur charbon actif. L'équation-bilan de la réaction correspondante s'écrit :

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)} \qquad (E)$$

La constante d'équilibre $K^0(T)$ de la réaction vérifie la relation :

$$\ln K^0(T) = \frac{12954}{T} - 16,47 \text{, (avec } T \text{ en } K)$$

On suppose les conditions de l'approximation d'ELLINGHAM vérifiées.

2.1. Calculer la variance du système siège de l'équilibres (E), dans le cas général et interpréter la valeur trouvée.

2.2. Écrire la relation entre l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$, l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de réaction dans les conditions de l'approximation d'ELLINGHAM. En déduire la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de réaction et celle de l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de réaction de réaction de la réaction (E).

2.3. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier la réponse.

2.4. Montrer que le signe de $\Delta_r S^0$ paraît convenable.

2.5. Pour maximiser le rendement de la synthèse du phosgène, doit-on se placer à haute ou à basse température ?

2.6. Dans quelle condition opératoire sur la pression doit-on travailler pour optimiser la synthèse du phosgène ?

2.7. Exprimer la pression partielle de chaque gaz en fonction de la fraction

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1918 - Wadifa Info - page 2/5

molaire de ce gaz, de la pression totale P et de la pression standard P^0. En déduire l'expression de la constante d'équilibre K^0 de la réaction.

2.8. Dans quelle condition opératoire sur la composition initiale doit-on travailler pour optimiser la synthèse du phosgène à pression et température constantes ?

2.9. On enferme, dans une enceinte préalablement vide, de volume $V = 30L$ constant, à température constante $T = 250°C$, $n_1 = 10mol$ d'oxyde de carbone et $n_2 = 1mol$ de dichlore à l'état gazeux.

2.9.1. Exprimer la constante d'équilibre K^0 de la réaction en fonction de l'avancement ξ de la réaction et des autres données.

2.9.2. Justifier que l'on peut supposer la synthèse du phosgène comme une transformation totale.

2.9.3. Calculer les pressions partielles des constituants et la pression totale du mélange à l'équilibre.

3. Cinétique de la synthèse du phosgène

On étudie dans cette partie la cinétique de la réaction de synthèse du phosgène dans une enceinte de volume V maintenu constant et à température T constante :

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)} \qquad (E)$$

On montre expérimentalement que la vitesse de cette réaction a pour expression $v = k_{exp}[CO]^a[Cl_2]^b$, où k_{exp} est la constante de vitesse, et a et b sont les ordres partiels respectivement par rapport à CO et Cl_2.

Afin de déterminer a et b, on réalise une première expérience avec les pressions initiales en produits réagissant $P_0(Cl_2) = P_{0,1}(Cl_2) = 5,3.10^{-1}bar$ et $P_0(CO) = P_{0,1}(CO) = 5,3.10^{-3}bar$, puis une deuxième expérience avec les pressions initiales en produits réagissant $P_0(Cl_2) = P_{0,2}(Cl_2) = 2,13bar$ et $P_0(CO) = P_{0,2}(CO) = 5,3.10^{-3}bar$.

3.1. Justifier que les conditions de ces deux expériences correspondent à une situation de dégénérescence de l'ordre.

3.2. En déduire que, dans les conditions des deux expériences, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme $v = k_{exp}^{ap}[CO]^a$. Exprimer la constante de vitesse apparente k_{exp}^{ap} en fonction de k_{exp}, R, b, T et $P_0(Cl_2)$.

On suppose que l'ordre de la réaction par rapport à CO vaut $a = 1$.

3.3. Présenter une méthode pour vérifier que l'ordre par rapport à CO est bien égal à un.

3.4. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ dans ce cas. Donner l'expression de $t_{1/2}$ en fonction de k_{exp}^{ap}.

3.5. On détermine expérimentalement $(t_{1/2})_1 = 34,5\text{min}$ pour la première expérince et $(t_{1/2})_2 = 4,3\text{min}$ pour la deuxième expérience. Déterminer l'ordre partiel par rapport à Cl_2.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1918 - Wadifa Info - page 3/5

Pour expliquer la cinétique de la synthèse du phosgène, modélisée par l'équation bilan (E), on propose de vérifier si le mécanisme réactionnel peut être le suivant :

(1) $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl^{\bullet}$ équilibre thermodynamique rapide, de constante d'équilibre K_1 ;

(2) $CO + Cl^{\bullet} \rightleftharpoons COCl^{\bullet}$ équilibre thermodynamique rapide, de constante d'équilibre K_2 ;

(3) $COCl^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow COCl_2 + Cl^{\bullet}$ étape cinétiquement lente, de constante de vitesse k_3.

3.6. Identifier les intermédiaires réactionnels apparaissant dans le mécanisme réactionnel proposé.

3.7. Exprimer les constantes d'équilibre K_1 et K_2. En déduire les concentrations $\left[Cl^{\bullet}\right]$ et $\left[COCl^{\bullet}\right]$.

3.8. Définir la vitesse v de la réaction de synthèse du phosgène et l'exprimer en fonction de la constante de vitesse k_3 et des concentration en Cl_2 et $COCl^{\bullet}$.

3.9. Montrer que cette vitesse s'exprime sous la forme : $v = k\left[CO\right]^{a'}\left[Cl_2\right]^{b'}$. Déterminer l'expression de k en fonction K_1, K_2 et k_3, et les valeurs numériques de a' et b'. Commenter.

3.10. Peut-on dire que cette réaction possède un ordre ? Si oui, combien vaut l'ordre global ?

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1918 - Wadifa Info - page 4/5

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

www.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