ROYAUME DU MAROC

Concours d'Entrée en Première Année du Cycle de Préparation
Á l'Agrégation de Sciences Physiques
Option : Physique
Session : Juillet- 2014

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée : 4 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/4263 - Wadifa Info - page 1/9

L'énoncé de cette épreuve comporte 7 pages. IL est constitué de quatre parties totalement indépendantes. Les données nécessaires se trouvent à la fin de l'énoncé.
L'usage de la calculatrice non programmable 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.*

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il est invité à le signaler sur sa copie et à poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Le fer est le $6^{\text{ème}}$ élément le plus abondant de l'Univers, il constitue 5% de la masse de la croûte terrestre, où il est présent sous forme de différents oxydes, et 35% de la masse de la Terre dans son ensemble. Le fer est un métal connu depuis fort longtemps par l'Homme, puisque sa métallurgie a débuté entre le deuxième et le premier millénaire avant notre ère. Elle n'a depuis cessé d'évoluer (invention du bas fourneau, puis du haut fourneau, etc.), les dernières avancées ayant été réalisées au milieu du XX^{e} siècle. En 2010, la production mondiale de minerai de fer s'élevait à 2,4 milliards de tonnes. La majorité de ce minerai est utilisée pour obtenir de l'acier dont le fer est le constituant majoritaire.

Le problème comporte quatre parties totalement indépendantes :

- la première partie s'intéresse à la structure de la matière.
- la deuxième partie vise le procédé Haber-Bosch de synthèse de l'ammoniac utilisant un catalyseur à base de fer.
- la troisième partie s'intéresse à la synthèse de l'acide sulfurique.
- la quatrième partie porte sur le dosage des ions fer (II) présents dans un produit phytosanitaire.

1ère partie
Structure de la matière

Le fer, qui fait partie de la famille des éléments de transition, est l'un des éléments les plus abondants sur terre ainsi que dans l'univers. Son omniprésence et ses propriétés remarquables sont ainsi responsables de l'importance qu'il peut jouer dans de nombreux processus biologiques. De plus, cet élément est abondamment exploité par l'homme, depuis que son extraction à partir de minerais est maîtrisée, c'est-à-dire depuis plus de 3000 ans. Cependant, son utilisation massive dans la société humaine remonte seulement à un peu plus de 200 ans avec la révolution industrielle, qui a accompagné de nombreux bouleversements de notre civilisation. Les ligands cyanate CN^{-} et carbonyle CO : poisons du fer pour le transport d'oxygène. Le fer intervient en milieu biologique pour le transfert d'oxygène et donc la respiration cellulaire.

Cependant, des ligands comme CO ou CN^{-} peuvent facilement substituer l'oxygène et bloquer ainsi l'oxygénation des cellules. La compréhension des interactions fortes qu'induisent ces ligands nécessite de considérer leurs diagrammes d'orbitales moléculaires.

Les numéros atomiques des différents éléments sont les suivants : Z(C) = 6 ; Z(N) = 7 ; Z(O) = 8 ; Z(Fe) = 26.

1.1.

1.1.1. Donner la configuration électronique de C, N, O, Fe^{2+} et Fe^{3+}.

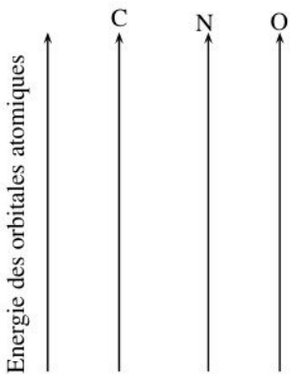
1.1.2. Justifier la stabilité particulière de l'ion Fe^{3+} comparativement à Fe^{2+}.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو
Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4263 - Wadifa Info - page 2/9

1.1.3. Préciser les nombres quantiques n et l des orbitales atomiques de valence pour l'ion Fe^{3+}.

1.2. Classer les 4 éléments C, N, O et Fe par ordre d'électronégativité croissante.

1.3. Sur la copie, positionner l'énergie des orbitales atomiques de valence des éléments C, N, O sur des axes parallèles comme présentés ci-dessous en respectant leur ordre relatif. Justifier l'ordre des énergies relatives des orbitales atomiques de même type entre C, N et O.



1.4. Donner le schéma de Lewis des espèces chimiques suivantes : CO_2 ; CO_3^{2-} ; NO_2 ; NO_2^+ et NO_2^-.

1.5. Donner sous forme d'un tableau la formule VSEPR et la géométrie de chacune des espèces précédentes.

1.6.

1.6.1. Donner la formule de Lewis de CO. Est-elle en accord avec l'échelle des électronégativités ?

1.6.2. En vous basant sur la formule de Lewis, représenter le moment dipolaire de CO en précisant la convention choisie.

1.6.3. Donner la formule littérale de ce moment dipolaire : on notera d la distance entre les atomes de carbone et d'oxygène et e la valeur absolue de la charge de l'électron.

1.7. La molécule N_2 est une molécule diatomique mononucléaire qui possède un diagramme énergétique des orbitales moléculaires corrélé.

1.7.1. Représenter le diagramme énergétique de la molécule N_2. Préciser la nature des orbitales moléculaires.

1.7.2. Écrire la configuration électronique de la molécule N_2. Calculer l'indice de liaison.

1.7.3. La molécule N_2 est-elle diamagnétique ou paramagnétique ? Justifier.

1.8. L'ion cyanate CN^- est iso-électronique à la molécule N_2.

1.8.1. Que signifie iso-électronique ?

1.8.2. Proposer, par analogie avec la molécule N_2, un diagramme des orbitales moléculaires de CN^-.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو
Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4263 - Wadifa Info - page 3/9

2ème partie

Procédé Haber-Bosh de synthèse de l'ammoniac avec catalyseur à base de fer

L'ammoniac $NH_{3(g)}$ est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères. En 2010, sa production mondiale était d'environ 130 millions de tonnes. La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé Haber-Bosch qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère, et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, selon la réaction :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$$

2.1. Le fer, base du catalyseur du procédé Haber-Bosch

2.1.1. Dans le procédé Haber-Bosch, justifier le fait que le fer soit finement divisé et déposé sur un support de silice et d'alumine.

2.1.2. Dans les conditions de la synthèse, le fer se présente sous sa variété allotropique α dans laquelle il cristallise selon une structure cubique centrée. Faire une représentation en perspective de la maille permettant de décrire cette structure.

2.1.3. Définir la variété allotropique.

2.1.4. Quelle est le nombre d'atomes par maille ?

2.1.5. Définir et calculer la coordinence dans cette structure.

2.1.6. Dans une structure cubique centrée parfaite, exprimer le paramètre de la maille a en fonction du rayon R de l'atome.

2.1.7. Calculer la compacité de cette structure. Conclure.

2.2. Détermination de la constante d'équilibre à $450°C$

2.2.1. Afin de calculer le rendement de la synthèse, il est d'abord nécessaire de déterminer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac.

A 723 K, l'enthalpie standard de la réaction de synthèse de l'ammoniac vaut $\Delta_r H^0 = -114.7\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$. Quelle caractéristique de la réaction peut être déduite de cette valeur ?

2.2.2. A 723 K, on a $\Delta_r S^0 = -245.9\ \mathrm{J.mol^{-1}.K^{-1}}$. Justifier simplement le signe de l'entropie standard de réaction.

2.2.3. Les tables donnent les valeurs des deux grandeurs précédentes à 298 K. Indiquer, par exemple, quelle relation lie l'entropie standard de réaction à 723 K et l'entropie standard de réaction à 298 K.

2.2.4. Déterminer, à 723 K, la valeur de la constante d'équilibre K^0 de la réaction de synthèse de l'ammoniac.

2.3. Détermination du rendement de la synthèse

Les réactifs de la synthèse, diazote et dihydrogène, sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale P de 300 bar et à une température T de 723 K.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4263 - Wadifa Info - page 4/9

2.3.1. Relier la constante d'équilibre K^0 aux pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et à la pression standard.

2.3.2. Relier la constante d'équilibre K^0 aux quantités de matière à l'équilibre des différents constituants du système, à la quantité de matière totale à l'équilibre, à la pression totale et à la pression standard.

2.3.3. En réalisant un tableau d'avancement (on notera n_0 la quantité de matière initiale de diazote introduit dans le réacteur), exprimer les quantités de matière des différents constituants du système ainsi que la quantité de matière totale en fonction de n_0 et de l'avancement ξ de la réaction.

2.3.4. On définit le rendement ρ de la synthèse comme le rapport entre la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité maximale d'ammoniac susceptible d'être obtenue si la réaction était totale. Exprimer le rendement ρ de la synthèse en fonction de n_0 et ξ.

2.3.5. En déduire les expressions des quantités de matière des différents constituants du système et de la quantité de matière totale en fonction de n_0 et ρ.

2.3.6. Montrer alors que la constante d'équilibre peut s'écrire :

$$\mathrm{K}^0 = \frac{16\rho^2(2-\rho)^2(\mathrm{P}^0)^2}{27(1-\rho)^4(\mathrm{P})^2}$$

2.3.7. Calculer la valeur du rendement ρ dans les conditions de la synthèse.

2.4. Commentaires sur les conditions de la synthèse

2.4.1. Quel serait l'effet d'une diminution de la pression totale à température constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier. Cela est-il cohérent avec les conditions choisies pour la synthèse industrielle ?

2.4.2. Quel serait l'effet d'une diminution de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier.

2.4.3. La synthèse industrielle s'effectue à $450°\mathrm{C}$, une température relativement élevée. Quelle peut être, à votre avis, la raison de ce choix ?

3ème partie
Synthèse de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique est l'un des composés de synthèse les plus importants de l'industrie chimique. Par ailleurs, c'est l'acide minéral type utilisé par l'industrie dans de nombreux procédés.
La synthèse industrielle de cet acide est réalisée par une succession d'oxydations : c'est la filière $\mathrm{H_2S} \rightarrow \mathrm{S} \rightarrow \mathrm{SO_2} \rightarrow \mathrm{SO_3}$ puis passage à $\mathrm{H_2SO_4}$.
On se propose d'étudier quelques points relatifs à cette filière.

3.1. Indiquer, en les justifiant, les degrés d'oxydation du soufre dans les composés intervenant au cours des différentes étapes de cette filière.

3.2. Le soufre est récupéré, à haute température, à l'état liquide, à partir du sulfure d'hydrogène par oxydation. C'est le procédé de Claus qui consiste en deux étapes successives de traitement.
1ère étape :

$$\mathrm{H_2S_{(g)}} + \frac{3}{2}\mathrm{O_{2(g)}} \rightarrow \mathrm{H_2O_{(g)}} + \mathrm{SO_{2(g)}}$$

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو
Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4263 - Wadifa Info - page 5/9

3.2.1. Quelle est la réaction qui a lieu au cours de la seconde étape sachant qu'aucun autre réactif n'est introduit ?

3.2.2. Écrire l'équation bilan de ces deux réactions.

3.3. L'obtention du dioxyde SO_2 se fait par combustion du soufre. Le soufre est pulvérisé dans une chambre de combustion dans laquelle est également introduit de l'air en excès préalablement séché.
On considère un atelier qui traite, en continu, une quantité journalière de 5 tonnes de soufre. Calculer le débit minimum horaire d'air, exprimé en $\mathrm{m^3 \times h^{-1}}$, ramené dans les conditions normales de température et de pression, nécessaire à la chambre de combustion pour que tout le soufre soit transformé en SO_2 sachant que la réaction de combustion est totale.

3.4. La réaction de conversion de SO_2 en SO_3 est une réaction équilibrée :

$$\mathrm{SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)}} \quad (1)$$

Elle nécessite l'utilisation d'un catalyseur.

3.4.1. Quel est le catalyseur employé ?

3.4.2. Calculer la constante de l'équilibre (1) à 650 K (on se place dans l'approximation d'Ellingham). Commenter le résultat obtenu.

3.4.3. Définir et estimer la valeur du rendement de synthèse lorsqu'on fait réagir à 650 K des volumes égaux de dioxyde de soufre et d'air, la pression à l'équilibre étant de 1 bar.

3.4.4. On opère dans les mêmes conditions que précédemment mais en utilisant cette fois un mélange équimolaire de soufre et de dioxygène. Que devient alors le rendement de synthèse ?

3.5. Le trioxyde de soufre est ensuite dirigé vers un absorbeur qui est alimenté en acide sulfurique. On obtient alors un mélange binaire (SO_3, H_2SO_4) appelé oléum. On dissout, avec les précautions nécessaires, un échantillon de $10,012$ g d'oléum dans de l'eau afin d'obtenir $1L$ d'une solution d'acide sulfurique. On effectue un prélèvement de $100,0$ mL de cette solution et on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine. On dose par une solution d'hydroxyde de sodium à $0,50\ \mathrm{mol.L^{-1}}$. Le virage de l'indicateur coloré a lieu pour un volume versé de $42,6$ mL. Déterminer la composition pondérale de cet oléum.

4ème partie

Dosage des ions fer (II) présents dans un produit phytosanitaire

Le sulfate de fer (II) est couramment utilisé comme produit phytosanitaire permettant de lutter contre la prolifération de la mousse (gazon, toitures, etc.). On trouve, par exemple, dans le commerce, des solutions prêtes à l'emploi. L'étiquette d'un produit de ce type précise que le pourcentage massique en ions fer (II) vaut $P = 6\%$, la solution ayant pour densité d = 1,05.

On se propose de vérifier le pourcentage massique annoncé par le fabricant en titrant les ions fer (II), contenus dans une solution préparée à partir du produit phytosanitaire, par une solution de dichromate de potassium $(2K^+ + Cr_2O_7^{2-})$.

Pour cela, on prélève $10,0$mL de la solution commerciale d'anti-mousse (solution S) que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100mL. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Après homogénéisation, on obtient la solution S'. On prélève alors $V_0 = 20,0$ mL de la solution S' que l'on introduit dans un bêcher. On ajoute 5 mL d'acide sulfurique concentré. On titre alors le contenu du bêcher par une solution de dichromate de potassium de concentration,

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4263 - Wadifa Info - page 6/9

$C_1 = 2.00.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Ce titrage est suivi par potentiomètrie et l'équivalence est obtenue pour un volume versé de solution de dichromate de potassium de 18,2 mL.

4.1. Aspect expérimental du titrage

4.1.1. Proposer un schéma, soigneusement annoté, du dispositif expérimental à mettre en œuvre pour réaliser ce titrage.

4.1.2. Préciser les électrodes utilisées.

4.1.3. Donner l'allure de la courbe montrant l'évolution du potentiel de la solution en fonction du volume de solution de dichromate de potassium ajouté.

4.2. Couples mis en jeu

Lors de ce titrage, les couples $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$ et $Cr_2O^{2-}_{7(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$ sont mis en jeu.

4.2.1. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$.

4.2.2. En déduire l'expression du potentiel de Nernst du couple $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$.

4.2.3. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple $Cr_2O^{2-}_{7(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$.

4.2.4. En déduire l'expression du potentiel de Nernst du couple $Cr_2O^{2-}_{7(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$.

4.3. Étude de la réaction support du titrage

4.3.1. Des deux demi-équations d'oxydoréduction écrites en 4.2., déduire l'équation de la réaction de titrage.

4.3.2. Des deux potentiels écrits en 4.2., déduire l'expression littérale de la constante d'équilibre de cette réaction.
Calculer la valeur de K^0 à 298 K. Conclure.

4.4. Détermination du titre massique en ions fer (II) de la solution commerciale

4.4.1. De manière générale, comment définit-on l'équivalence lors d'un titrage ?
Établir la relation entre la quantité de matière d'ions dichromate versés à l'équivalence et celle des ions fer (II) présents initialement dans le bêcher.

4.4.2. Déterminer alors la concentration molaire C' en ions fer (II) de la solution S'.

4.4.3. En déduire la concentration molaire C de la solution commerciale d'anti-mousse (solution S).

4.4.4. Exprimer le titre massique en ions fer (II) de la solution commerciale d'anti-mousse en fonction de C, concentration molaire de la solution commerciale, de μ, masse volumique de la solution et de M(Fe), masse molaire atomique du fer. Déterminer sa valeur trouvée expérimentalement et la comparer avec l'indication du fabricant.

4.5. L'ion dichromate $Cr_2O^{2-}_7$ possède en solution aqueuses un caractère acide, sa base conjuguée est l'ion chromate CrO^{2-}_4. On donne la constante d'équilibre suivant :

$$Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + H_2O_{(l)} = 2CrO^{2-}_{4(aq)} + 2H^+_{(aq)} \qquad K = 10^{-14.62}$$

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو
Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4263 - Wadifa Info - page 7/9

4.5.1. Quel est le pK_a de ce couple ?

4.5.2. Calculer le pH d'une solution de dichromate de potassium de concentration $C = 0.05\ mol.L^{-1}$.

Données :

- Masses molaires atomiques $(\mathrm{g.mol^{-1}})$: M(H) =1 ; M(O) = 16 ; M(S) = 32 ; M(Fe) = 55, 85 .
- Dans tout le sujet, les gaz seront assimilés à des gaz parfaits.
- Constante des gaz parfaits : $\mathrm{R} = 8,314\ \mathrm{J.K^{-1}mol^{-1}}$;
- $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0.06\ V$ à 298 K.
- produit ionique de l'eau à 298 K : $\mathrm{K_e} = 10^{-14}$;
- $\mathrm{T(K)} = \mathrm{T(°C)} + 273$;
- $1\ \mathrm{bar} = 10^5\ \mathrm{Pa}$.
- Masse volumique de l'eau : $\mu_{\mathrm{eau}} = 1000\ \mathrm{g.L^{-1}}$.
- Potentiels standard à 298 K : $\mathrm{E°(Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}) = 0,77V}$; $\mathrm{E°(Cr_2O^{2-}_{7(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}) = 1,33V}$.
- Données thermodynamiques à 298 K :

	$\mathrm{O_{2(g)}}$	$\mathrm{SO_{2(g)}}$	$\mathrm{SO_{3(g)}}$
$\mathrm{\Delta_f H°_{298}(kJ.mol^{-1})}$	0	-296,9	-395,18
$\mathrm{S°_{298}(J.K^{-1}.mol^{-1})}$	205,00	248,53	256,23

Fin

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/4263 - Wadifa Info - page 8/9

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

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

نموذج مباراة ولوج مسلك تكوين أطر الإدارة التربوية - اختبار في علوم التربية - دورة 2025

Modèle : Concours d'accès à la filière de formation des cadres de l'administration pédagogique - épreuve de sciences de

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1329

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