



Concours Nationaux d'Entrée aux Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session 2009

Concours Biologie - Géologie

Épreuve de Chimie

Date : Mardi 02 juin 2009 Heure : 8^h Durée : 3h Nombre de pages : 6

PARTIE A : CHIMIE INORGANIQUE

	Partie I	Partie II	Partie III	Partie IV	Partie V
Barème / 12	2,0 points	2,0 points	2,5 points	3,5 points	2,0 points

PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE

	Exercice	Problème
Barème / 08	2,0 points	6,0 points

Cet énoncé comporte six (6) pages de texte.

Les parties A et B doivent être traitées sur deux copies séparées.

*Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.
L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
L'utilisation des téléphones portables en salle d'examen est strictement interdite.
Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.*

PARTIE A : CHIMIE INORGANIQUE

Les cinq parties sont indépendantes.

Le soufre (du latin sulphurium) est un élément connu depuis la préhistoire.
On le trouve dans un grand nombre de minéraux (les sulfates, les sulfures...)
Il existe également à l'état natif, essentiellement dans les régions volcaniques.

Données à 298 K

- Numéros atomiques du soufre : $Z_S = 16$, de l'hydrogène $Z_H = 1$ et de l'oxygène $Z_O = 8$.
- Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) du soufre $M_S = 32,1$; de l'oxygène $M_O = 16,0$ et du plomb $M_{Pb} = 207,2$.
- Constante d'acidité du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{pK}_a = 9,2$.
- Constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- $\frac{RT}{F} \times \text{Ln}(x) = 0,06 \log_{10}(x)$ (en volt).
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Potentiels d'oxydo-réduction standard à $\text{pH} = 0$:
 $E^\circ (\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,17 \text{ V}$ et $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$.
- Grandeurs thermodynamiques : $\Delta_f H^\circ$: enthalpie standard de formation, S° : entropie standard et C_p° : capacité calorifique molaire (supposée indépendante de T) à 298 K :

Composé	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	- 395,7	- 296,8	0
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	256,4	248,0	205,0
$C_p^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	65,3	47,8	31,6

Partie I : L'élément soufre et ses composés oxygénés : (2 points).

I-1) Donner la configuration électronique de l'atome de soufre dans son état fondamental.

I-2) Repérer la position (colonne et période) de l'élément soufre dans le tableau de classification périodique.

I-3) a) Donner les schémas de Lewis des espèces suivantes : H_2S , SO_2 , SO_3 et SO_4^{2-} sachant que le soufre est l'atome central (directement liés aux autres atomes) et que toutes les liaisons sont covalentes.

b) Indiquer leurs types VSEPR et en déduire leurs géométries.

Partie II : Solubilité de PbS dans les solutions aqueuses : (2 points).

Le sulfure d'hydrogène H_2S est un diacide dont les constantes d'acidité à 298 K sont respectivement égales à : $\text{pK}_{a1} = 7$ et $\text{pK}_{a2} = 13$.

II-1) Écrire les deux réactions acido-basiques correspondant au sulfure d'hydrogène.

II-2) En considérant qu'une espèce est négligeable devant une autre lorsque le rapport de leurs concentrations est inférieur au dixième, indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces acido-basiques relatives à H_2S .

Le sulfure de plomb PbS se dissout sous forme d'ions Pb^{2+} et S^{2-} . Il est très peu soluble. Son produit de solubilité K_s à 298 K est égal à $10^{-26,6}$.

II-3) Calculer la solubilité (en $mol.L^{-1}$ puis en $g.L^{-1}$) du sulfure de plomb dans une solution tamponnée de $pH = 14$.

II-4) Écrire la réaction de dissolution du sulfure de plomb dans une solution tamponnée de $pH = 2$. Que devient sa solubilité (en $mol.L^{-1}$) à ce pH ?

Partie III : Teneur en SO_2 d'un rejet industriel : (2,5 points).

Le dioxyde de soufre SO_2 est un agent polluant pour l'atmosphère. La lutte contre cette pollution commence par le contrôle de la teneur dans les effluents gazeux (fumées et rejets) industriels en SO_2 .

La teneur maximale tolérée de SO_2 est de $2,5 \cdot 10^{-4}$ g par m^3 d'effluent.

Pour analyser un effluent industriel, on fait barboter $0,1 m^3$ de ce rejet gazeux dans 60 mL d'eau distillée. Le dioxyde de soufre étant très soluble dans l'eau, on considère que la totalité de SO_2 contenu dans l'échantillon étudié est alors dissoute dans les 60 mL d'eau. La solution de SO_2 ainsi obtenue (notée **A**) est incolore.

A est ensuite dosée par une solution acidifiée de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) de concentration $C = 5 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$ (solution **B**). Le volume de **B** versé à l'équivalence est de 6 mL. La solution **B** est de couleur violette.

III-1) Comment repère-t-on l'équivalence ?

III-2) Écrire les équations des couples redox intervenant dans ce titrage. En déduire l'équation de la réaction de dosage.

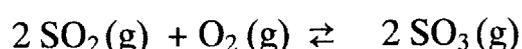
III-3) Calculer la constante d'équilibre correspondant à la réaction de dosage. Commenter la valeur trouvée.

III-4) Calculer le nombre de moles de SO_2 dans l'échantillon analysé.

III-5) Doit-on traiter l'effluent avant de le libérer dans l'atmosphère ?

Partie IV : Oxydation de SO_2 en SO_3 : (3,5 points).

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un produit très utilisé dans l'industrie. L'une des étapes de sa préparation consiste à oxyder SO_2 (dioxyde de soufre) en SO_3 (trioxyde de soufre) selon la réaction :



IV-1) Prévoir l'influence d'une variation de la pression totale sur cet équilibre.

IV-2) Calculer les grandeurs standard (enthalpie $\Delta_r H^\circ$, entropie $\Delta_r S^\circ$ et enthalpie libre $\Delta_r G^\circ$) de cette réaction d'oxydation à 298 K.

IV-3) Pouvaient-on prévoir le signe de $\Delta_r S^\circ$? Justifier la réponse.

IV-4) Quelle est l'influence d'une variation de la température sur cet équilibre ? Justifier la réponse.

IV-5) Calculer la constante d'équilibre K° de la réaction d'oxydation à 298 K.

IV-6) Donner l'expression de $\Delta_r H^\circ(T)$ en fonction de la température et des capacités calorifiques C_p° . Calculer sa valeur pour la température $T = 750$ K.

IV-7) À la température $T = 750$ K, la constante d'équilibre est égale à 10050. En déduire les valeurs de l'enthalpie libre standard et l'entropie standard de la réaction.

IV-8) Sous une pression constante P , que l'on déterminera, et à la température 750 K, on mélange initialement 200 moles de dioxyde de soufre et 100 moles de dioxygène. À l'équilibre, le rendement (en moles) est égal à 96 %.

- Déterminer la composition du système dans son état d'équilibre.
- Donner les expressions des pressions partielles des différents constituants en fonction de la pression totale P .
- Calculer la valeur de cette pression totale.
- Calculer la chaleur échangée, avec l'extérieur, au cours de cette transformation.

V- Etude d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 : (2 points) :

Sur l'étiquette d'un flacon d'acide sulfurique commercial, on lit les données suivantes :

Pourcentage en masse de H_2SO_4 : 95 %

Masse volumique : $\rho = 1,83 \text{ g.cm}^{-3}$

Masse molaire de H_2SO_4 : $M = 98,07 \text{ g.mol}^{-1}$.

V-1) Calculer la concentration (en mol.L^{-1}) de cette solution commerciale.

V-2) Indiquer comment faut-il procéder pour préparer 1 litre d'une solution molaire d'acide sulfurique.

V-3) L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort. On dispose d'une solution aqueuse de H_2SO_4 de concentration $C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Calculer le pH de cette solution.
- Quel est le volume de solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , OH^-) de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ utilisé pour neutraliser 10 mL de cette solution ? Indiquer la valeur du pH à l'équivalence.

- c) On reprend le même dosage avec une solution d'ammoniac (NH_3) de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est le volume nécessaire pour neutraliser totalement l'acide sulfurique ? Calculer le pH atteint à l'équivalence.

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE.

PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE

EXERCICE : (2 pts).

Soit le composé **A** : $\text{CH}_3\text{-CHBr-CHD-CH}_3$ de configurations absolues (2R, 3S).

E-1) Représenter **A** selon CRAM et donner son nom en nomenclature internationale.

Lorsque (**A**) est traité par l'éthanolate de sodium ($\text{EtO}^\ominus\text{Na}^\oplus$) dans l'éthanol comme solvant, on obtient deux produits majoritaires **B** ($\text{C}_4\text{H}_7\text{D}$) et **C** (C_4H_8) présentant tous les deux une isométrie géométrique.

Sachant que l'augmentation de la concentration en éthanolate de sodium modifie considérablement la vitesse de la réaction :

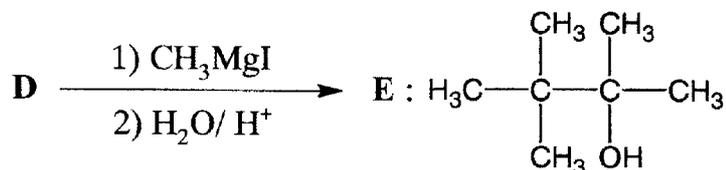
E-2) Développer le mécanisme réactionnel mis en jeu et déterminer la structure des produits obtenus.

E-3) Donner les configurations de **B** et **C**.

E-4) Existe-t-il une relation entre **B** et **C** ?

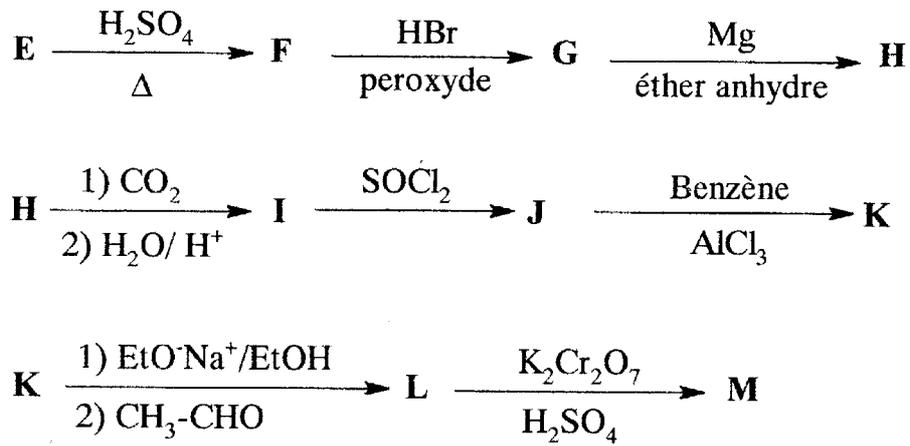
PROBLÈME : (6 pts).

On considère la synthèse de l'alcool **E** par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le composé **D**, suivie d'une hydrolyse acide selon la réaction suivante :



P-1) Déterminer la structure de **D**.

L'alcool **E** subit la suite réactionnelle suivante :



P-2) Donner les formules semi-développées des composés **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L** et **M**.

P-3) Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape **K** \rightarrow **L**.

P-4) Le traitement du composé **L** par l'acide sulfurique concentré à chaud conduit à un mélange **N_i** de stéréoisomères.

- Quel(s) type(s) d'isométrie(s) présentent-ils ?
- Donner le nombre de stéréoisomères possibles du mélange **N_i**.
- Les représenter dans l'espace en précisant leurs configurations.

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE.

FIN DE L'ÉPREUVE