



**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<sup>h</sup>

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 ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) 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 :  $K_e = 10^{-14}$ .
- $\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x)$  (en volt).
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .
- 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,  $S^\circ$  : entropie standard et  $C_p^\circ$  : capacité calorifique molaire (supposée indépendante de T) à 298 K :

Composé	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	- 395,7	- 296,8	0
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	256,4	248,0	205,0
$C_p^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	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 :  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  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 $\text{PbS}$ dans les solutions aqueuses : (2 points).

Le sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$ .

Le sulfure de plomb  $\text{PbS}$  se dissout sous forme d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{S}^{2-}$ . 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  $\text{mol.L}^{-1}$  puis en  $\text{g.L}^{-1}$ ) du sulfure de plomb dans une solution tamponnée de  $\text{pH} = 14$ .

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

### **Partie III : Teneur en $\text{SO}_2$ d'un rejet industriel : (2,5 points).**

Le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ .

La teneur maximale tolérée de  $\text{SO}_2$  est de  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g par m}^3$  d'effluent.

Pour analyser un effluent industriel, on fait barboter  $0,1 \text{ m}^3$  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  $\text{SO}_2$  contenu dans l'échantillon étudié est alors dissoute dans les 60 mL d'eau. La solution de  $\text{SO}_2$  ainsi obtenue (notée **A**) est incolore.

**A** est ensuite dosée par une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ) de concentration  $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (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.

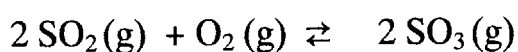
**III-3)** Calculer la constante d'équilibre correspondant à la réaction de dosage. Commenter la valeur trouvée.

**III-4)** Calculer le nombre de moles de  $\text{SO}_2$  dans l'échantillon analysé.

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

### **Partie IV : Oxydation de $\text{SO}_2$ en $\text{SO}_3$ : (3,5 points).**

L'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un produit très utilisé dans l'industrie. L'une des étapes de sa préparation consiste à oxyder  $\text{SO}_2$  (dioxyde de soufre) en  $\text{SO}_3$  (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) Pouvait-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  $K^\circ$  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  $C_p^\circ$ . 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  $\text{mol.L}^{-1}$ ) 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 ( $\text{NH}_3$ ) 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** ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ) 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 :

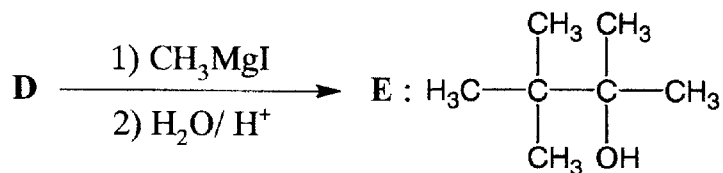
E-2) Développer le mécanisme réactionnel mis en jeu et déterminer la structure des produits obtenus.

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

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

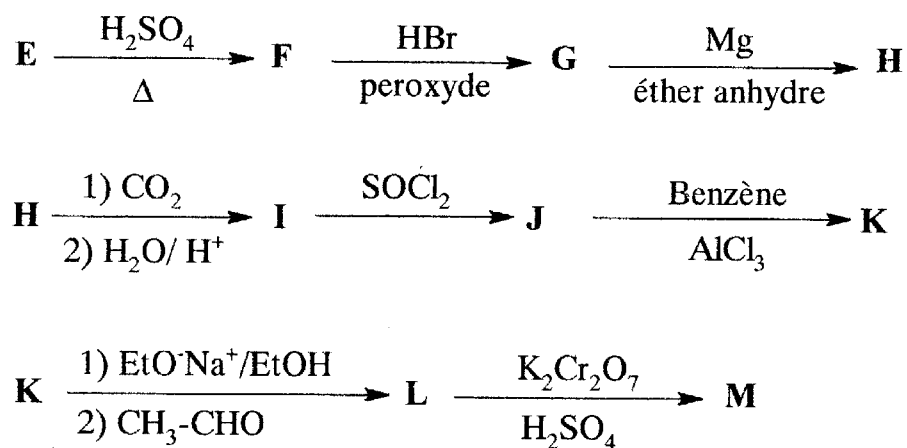
#### PROBLÈME : (6 pts).

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<sub>i</sub>** de stéréoisomères.

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

**FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE.**

**FIN DE L'ÉPREUVE**