



Concours Biologie -Géologie

Correction de l'épreuve de Chimie Inorganique

(Barème sur 24 points).

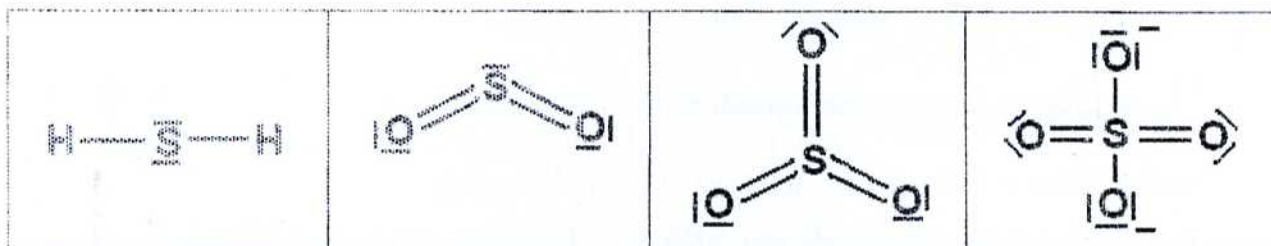


Partie I : L'élément soufre et ses composés oxygénés : (4 points).

0,50 I-1) Structure électronique du soufre : $_{16}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

0,50 I-2) Position du soufre dans la classification périodique : 3^{ème} période, 16^{ème} colonne.

2,00 I-3) a) Schémas de Lewis :



1,00 I-3) b) H_2S : AX_2E_2 : molécule coudée (en V). SO_2 : AX_2E : molécule coudée (en V).
 SO_3 : AX_3 : molécule triangulaire et SO_4^{2-} : AX_4 : ion tétraédrique.

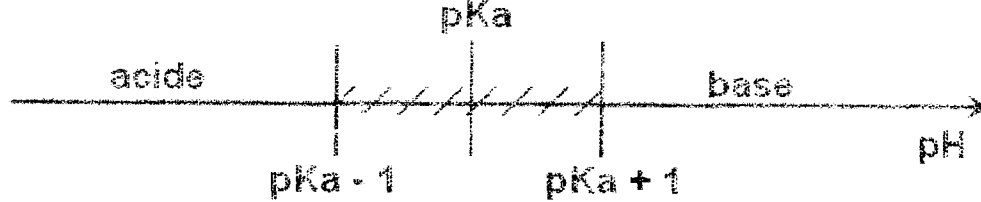
Partie II : Solubilité de PbS dans les solutions aqueuses : (4 points).

0,25 II-1) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (1)

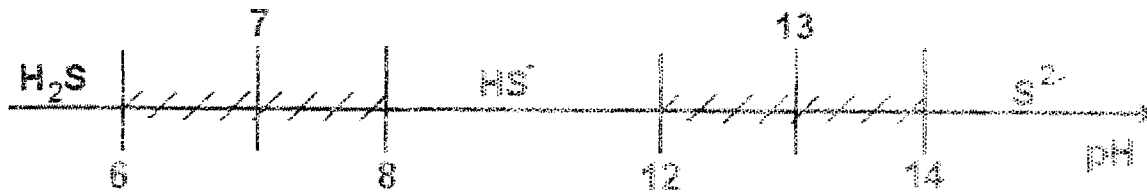
0,25 $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ (2)



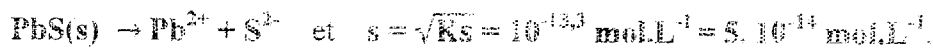
0,50 II-2) On a : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{base}]}{[\text{acide}]}$ d'où : $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]}$ et $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$; donc :
 $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \geq 10 \rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$ et $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \leq 0,1 \rightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$; soit alors les domaines de prédominance des espèces acide et base :



0,50 pour le sulfure de dihydrogène on aura donc :



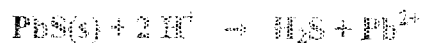
0,50 II-3) À pH = 14, l'espèce S^{2-} est prédominante, donc PbS se dissout en Pb^{2+} et S^{2-} , soit :



La masse molaire de PbS est $M = 207,2 + 32,1 = 239,3 \text{ g.mol}^{-1}$ d'où la solubilité en g.L^{-1} :

0,50 $\omega = s \times M = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ g.L}^{-1}.$

0,50 II-4) À pH = 2, l'espèce prédominante est H_2S , la réaction de dissolution s'écrit :



Or : $K_{a1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}$ et $K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]}$ d'où : $[S^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[H_2S]}{[H_3O^+]^2}$

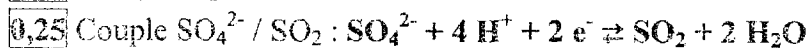
La nouvelle solubilité, notée s' , sera telle que : $s' = [Pb^{2+}] = [H_2S]$

On a : $K_s = [Pb^{2+}][S^{2-}] = s'^2 \times \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2}$ soit : $s'^2 = K_s \times \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} = 10^{-26,6} \times \frac{(10^{-2})^2}{10^{-7} \times 10^{-13}} = 10^{-10,6}$

1,00 et : $s' = 10^{-5,3} \text{ mol.L}^{-1} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$

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

0,50 III-1) Il s'agit d'un dosage manganométrique, donc la première goutte en excès de la solution de MnO_4^- colore le milieu réactionnel en rose violacé : c'est ainsi que l'équivalence est repérée.



1,00 III-3) La constante d'équilibre est : $K^\circ = \frac{[Mn^{2+}]^2 [SO_4^{2-}]^5}{[SO_2]^5 [MnO_4^-]^2} \times [H^+]^4.$

À l'équilibre, on a : $E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E(SO_4^{2-}/SO_2)$; d'où :

$$K^\circ = 10^{\frac{1,51 - 0,17}{0,059}} = 10^{22,3}.$$

0,50 Cette valeur de la constante d'équilibre montre que la réaction est **quasi-totale** : condition nécessaire pour une réaction de dosage.

1,00 III-4) À l'équivalence : $n(\text{MnO}_4^- \text{ versé}) = \frac{2}{5} n(\text{SO}_2 \text{ initial})$; d'où : $n(\text{SO}_2) = \frac{5}{2} n(\text{MnO}_4^-)$ soit :
 $n(\text{SO}_2) = 2,5 \times C(\text{MnO}_4^-) \times V(\text{MnO}_4^-) = 2,5 \times 5.10^{-3} \times 6.10^{-3} = 7,5.10^{-5} \text{ mol.}$

1,00 III-5) Dans 1 m^3 on a : $7,5.10^{-4} \text{ mol}$ de SO_2 . La masse molaire de SO_2 est $M = 64,1 \text{ g.mol}^{-1}$.
Donc dans 1 m^3 on a : 481.10^{-4} g de $\text{SO}_2 > 24.10^{-4} \text{ g.m}^{-3}$ (limite tolérée) → **Cet effluent doit être traité avant son émission.**

Partie IV : Oxydation de SO_2 en SO_3 (7 points).

0,25 IV-1) Lorsque P augmente, l'équilibre se déplace dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz, soit le sens de **formation de SO_3** . Une **diminution de la pression** entraîne un déplacement dans le sens contraire, soit la **dissociation de SO_3** .

0,50 IV-2) $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) = -197,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

0,50 $\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ(\text{SO}_3) - 2 S^\circ(\text{SO}_2) - S^\circ(\text{O}_2) = -188,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

0,25 $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -197,8 + 298 \times 188,2.10^{-3} = -141,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

0,50 IV-3) La réaction de formation de SO_3 correspond à une **diminution du nombre de moles de gaz**, donc l'entropie doit diminuer, soit $\Delta_r S^\circ < 0$.

0,50 IV-4) La réaction étant exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$), donc une **élévation de la température** déplace le système dans le sens de la **dissociation de SO_3** et un abaissement de la température dans le sens contraire (formation de SO_3).

0,50 IV-5) On a d'après la loi d'action de masses :

$$K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{+141700}{8,32 \times 298}\right) = \exp(57,15) = 6,6.10^{24}.$$

0,75 IV-6) D'après la loi de Kirchhoff, on a :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ(T) &= \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ \times dT \\ &= -197,8.10^3 + \int_{298}^T \{(2C_p^\circ(\text{SO}_3) - 2C_p^\circ(\text{SO}_2) - C_p^\circ(\text{O}_2))\} \times dT \\ &= -197800 + \int_{298}^T 3,4 \times dT = -197800 + 3,4(T - 298) = -198813 + 3,4 \times T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}.\end{aligned}$$

0,25 Pour $T = 750 \text{ K}$, on obtient : $\Delta_r H^\circ(750) = -196263 \text{ J.mol}^{-1} \approx -196,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

0,25 IV-7) La loi d'action de masses donne : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$; d'où :

$$\Delta_r G^\circ = -8,32 \times 750 \ln(10050) = -57504 \text{ J.mol}^{-1}.$$

0,25 Par définition : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ donc :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{-196263 + 57504}{750} = -185,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

0,50 IV-8) a) À l'état final, on a : 4 moles de O_2 , 8 moles de SO_2 et 192 moles de SO_3 .

0,75 IV-8) b) La relation entre la pression totale P et la pression partielle P_i d'un constituant i est :

$P_i = X_i \cdot P$ où X_i est la fraction molaire de i dans la phase gazeuse. Le nombre total de moles de gaz est $n = n(SO_2) + n(O_2) = n(SO_3) = 204$ moles, d'où les fractions molaires :

$$X(O_2) = \frac{4}{204} = 0,020 \quad ; \quad X(SO_2) = \frac{8}{204} = 0,039 \quad \text{et} \quad X(SO_3) = \frac{192}{204} = 0,941$$

et les pressions partielles :

$$P(O_2) = 0,020 \times P \quad ; \quad P(SO_2) = 0,039 \times P \quad \text{et} \quad P(SO_3) = 0,941 \times P.$$

0,75 IV-8) c) On a : $K^p = 10050 = \frac{(P(SO_3))^2}{(P(SO_2))^2 \times (P(O_2))} = \frac{0,941^2}{0,039^2 \times 0,020} \times \frac{P^0}{P}$; donc :

$$P = \frac{29108}{10050} \times P^0 = 2,9 \text{ bars.}$$

0,50 IV-8) d) La quantité de chaleur échangée est :

$$Q = \Delta_r H^0 \times d\xi = -196,3 \times 96 = -18844,8 \text{ kJ.}$$

Partie V : Étude d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 : (4,0 pts).

1,00 V-1) La masse d'un litre de solution est $m = 1830$ g dont 95 % est de l'acide sulfurique, soit :

$$1738,5 \text{ g de } H_2SO_4. \text{ La concentration de cette solution est donc : } C = \frac{m}{M} = \frac{1738,5}{98,07} = 17,73 \text{ mol.L}^{-1}.$$

1,25 V-2) Il s'agit d'une dilution de l'acide sulfurique concentré. Cette réaction est fortement exothermique. Il faut verser l'acide dans l'eau, jamais l'eau dans l'acide. On prend une fiole jaugée de 1 L dans laquelle on introduit environ 800 mL d'eau distillée puis, à l'aide d'une pipette ou d'une burette, on introduit $v = 56,4$ mL de solution commerciale (volume renfermant 1 mol de H_2SO_4). On laisse refroidir puis on ajuste le volume à 1 L en rajoutant de l'eau distillée.

0,50 V-3) a) H_2SO_4 étant un diacide fort, donc : $pH = -\log 2 C = -\log 0,1 = 1$.

0,25 V-3) b) À l'équivalence on doit avoir : $2 C_a V_a = C_b V_b$, soit $V_b = \frac{2 C_a V_a}{C_b} = 20 \text{ mL}$.

0,25 Il s'agit d'un dosage acide fort / base forte, donc à l'équivalence : $pH = 7$.

0,25 V-3) c) Le volume de la solution d'ammoniac nécessaire pour atteindre l'équivalence est le même que pour la soude, soit $V_b = 20 \text{ mL}$. On obtient alors 30 mL de solution contenant : 10^{-3} mol d'ion ammonium NH_4^+ .

0,50 Il s'agit d'une solution d'acide faible de $pK_a = 9,2$ et de concentration : $C' = 0,033 \text{ mol.L}^{-1}$;

$$\text{d'où : } pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C' = 5,34.$$



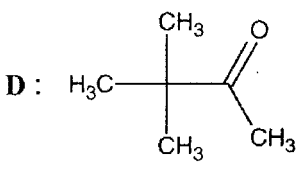
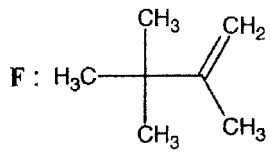
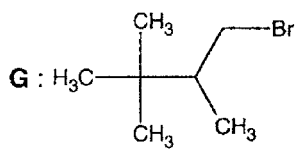
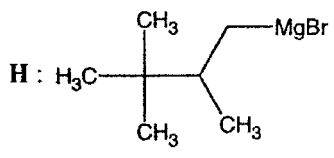
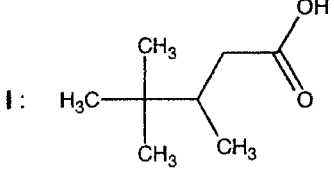
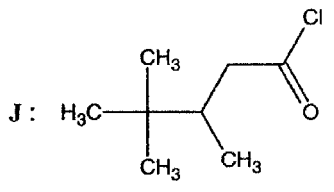
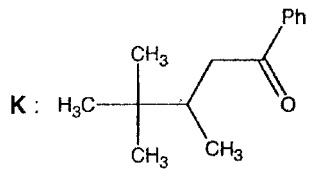
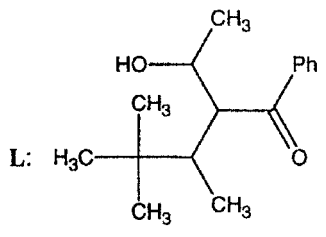
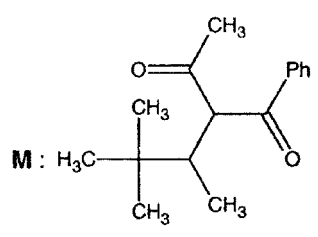
Concours Biologie-Géologie
Correction de l'épreuve de Chimie Organique 2009

BARÈME SUR 16 points

EXERCICE : (4 points).

Q	Correction	Barème
E-1	<p>(2R,3S) -2-Bromo-3-deutériobutane</p> <p>A :</p>	<p>Nom : 0,25 pt</p> <p>R : 0,25 pt</p> <p>S : 0,25 pt</p>
E-2	<p>C'est un mécanisme E2 :</p>	<p>Mécanisme : 0,5 pt</p> <p>B : 0,75 pt</p> <p>Mécanisme : 0,5 pt</p> <p>C : 0,75 pt</p>
E-3	<p>B : Configuration géométrique " Z "</p> <p>C : Configuration géométrique " E "</p>	<p>0,25 pt</p> <p>0,25 pt</p>
E-4	Pas de relation. Ce sont deux composés différents	0, 25 pt

PROBLÈME : (12 points).

Question	Correction	Barème
P-1	<p>D : </p>	0,5 pt
P-2	<p>F : </p> <p>G : </p> <p>H : </p> <p>I : </p> <p>J : </p> <p>K : </p> <p>L : </p> <p>M : </p>	<p>F : 0,75 pt G : 0,75 pt</p> <p>H : 0,75 pt I : 0,75 pt</p> <p>J : 0,75 pt K : 0,75 pt</p> <p>L : 0,75 pt M : 0,75 pt</p>

<p>P-3</p>	<p> $\text{K} : \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Ph})=\text{O} \xrightarrow[- \text{EtOH}]{1^\circ \text{EtO}^\ominus \text{Na}^\oplus} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}^\ominus(\text{Ph})=\text{O} \xrightarrow{2^\circ \text{CH}_3-\text{C}=\text{O}} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Ph})(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ </p> <p> $\text{L} : \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Ph})(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ </p>	<p>Mécanisme : 0,75pt</p>
<p>P-4-a</p>	<p> $\text{N}_1 : \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_1 : \text{Bu}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}-\text{CH}_3$ </p> <p>N_1 présentent une isomérisation optique et une isomérisation géométrique</p>	<p>Isomérisation optique : 0,25 pt</p> <p>Isomérisation géométrique : 0,25 pt</p>
<p>P-4-b</p>	<p>Nombre de stéréoisomères : 4</p>	<p>0.25 pt</p>
<p>P-4-c</p>	<div style="display: flex; flex-wrap: wrap;"> <div style="width: 50%;"> <p>$\text{N}_1 :$</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>$\text{N}_2 :$</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>$\text{N}_3 :$</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>$\text{N}_4 :$</p> </div> </div> <p> $\text{N}_1 : (\text{S}, \text{Z}) \quad \text{N}_2 : (\text{R}, \text{Z}) \quad \text{N}_3 : (\text{S}, \text{E}) \quad \text{N}_4 : (\text{R}, \text{E})$ </p>	<p>Structures :</p> <p> $\text{N}_1 : 0,5 \text{ pt}$ $\text{N}_2 : 0,5 \text{ pt}$ $\text{N}_3 : 0,5 \text{ pt}$ $\text{N}_4 : 0,5 \text{ pt}$ </p> <p>Configurations : 8 * 0,25 pt</p>