

Epreuve de Physique C - Chimie

Durée 2 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

108

L'usage de calculatrices est interdit.

AVERTISSEMENT

On veillera au respect du nombre de chiffres significatifs. Les constantes d'équilibre pourront être données sous forme de puissance de 10, même décimales.

La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté** et la **précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les expressions littérales seront encadrées et les résultats des applications numériques seront soulignés.

A COMPLETER ET A RENDRE AVEC LA COPIE : UNE FEUILLE ANNEXE

Tournez la page S.V.P.

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

L'oxygène et le soufre sont deux éléments de la famille des chalcogènes : ils présentent donc des propriétés physico-chimiques comparables, en particulier un caractère non métallique et une forte électronégativité.

A l'état de corps simples, on trouve couramment l'oxygène sous forme de dioxygène O_2 ou d'ozone O_3 et le soufre sous forme de cyclo-octasoufre S_8 ; les deux éléments s'assemblent pour former du dioxyde de soufre SO_2 et du trioxyde de soufre SO_3 .

1. APPROCHE STRUCTURALE

- Q1.** Ecrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'oxygène O ($Z = 8$) et celle du soufre S ($Z = 16$). En déduire la position de chacun de ces éléments dans la classification périodique (numéro de ligne ; numéro de colonne).
- Q2.** Préciser les valeurs des nombres d'oxydation extrêmes du soufre. Indiquer quel anion usuel il peut former.

Les énergies de première ionisation des éléments de la deuxième période de la classification périodique sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Elément	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>
<i>Z</i>	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>E_i</i>	5,32	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56

- Q3.** Définir l'énergie de première ionisation.
- Q4.** Justifier l'évolution générale sur la période, puis interpréter la singularité observée pour l'oxygène.
- Q5.** Proposer une représentation de Lewis pour les molécules et ions suivants :
- Dioxygène O_2
 - Radical anion superoxyde O_2^-
 - Ozone O_3
 - Dioxyde de soufre SO_2
 - Trioxyde de soufre SO_3
- Q6.** Nommer grâce à la méthode VSEPR les géométries du dioxyde de soufre et du trioxyde de soufre.

2. DOSAGE DU DIOXYGENE DISSOUS PAR LA METHODE DE WINKLER

Le dioxygène dissous est un composé essentiel à la vie de la faune aquatique. Dans le domaine de l'épuration de l'eau, il est indispensable pour assurer la dégradation biologique des matières polluantes. La concentration en dioxygène dissous est donc susceptible de fournir des renseignements utiles pour apprécier la qualité du traitement d'une eau résiduaire.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont fournies à 25°C.

2.1. Diagrammes potentiel-pH

2.1.1. Diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse (voir annexe)

Les conventions de tracé du diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse sont les suivantes :

- La concentration totale des espèces en solution contenant du manganèse vaut $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- Sur une frontière, seules les deux formes du couple sont prises en compte ; dans le cas d'espèces en solution, elles sont présentes en même concentration.

- $\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,060 \text{ V}$
- Potentiels standard
 $E^\circ_1 = E^\circ(\text{Mn}_{(aq)}^{2+}/\text{Mn}_{(s)}) = -1,17 \text{ V}$
 $E^\circ_2 = E^\circ(\text{Mn}_{(aq)}^{3+}/\text{Mn}_{(s)}) = -0,28 \text{ V}$
- Produits de solubilité
 $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Mn}_{(aq)}^{2+} + 2\text{HO}_{(aq)}^-$
 K_{s1}
 $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)} = \text{Mn}_{(aq)}^{3+} + 3\text{HO}_{(aq)}^-$
 $K_{s2} = 10^{-35,7}$
- Produit ionique de l'eau
 $K_e = 10^{-14}$

Q7. Attribuer les différents domaines du diagramme aux espèces suivantes : $\text{Mn}_{(s)}$, $\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Mn}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$.

Q8. Par lecture graphique, déterminer le produit de solubilité K_{s1} de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$.

Q9. A partir des valeurs des potentiels standard E°_1 et E°_2 , retrouver la valeur du potentiel standard E°_3 du couple $\text{Mn}_{(aq)}^{3+}/\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$. Comparer à la valeur obtenue par lecture graphique.

Q10. A partir de la relation de Nernst, déterminer la pente de la frontière entre $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$.

Le manganèse cristallise au-dessus de 1 352 K dans un réseau cubique. La compacité vaut 0,74.

Q11. Indiquer, en justifiant la réponse (avec ou sans calcul), si la structure est alors cubique centrée ou cubique à faces centrées.

Données : $\frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$ $\frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$

2.1.2. Diagramme potentiel-pH de l'eau

Sur les frontières, les pressions partielles des constituants gazeux sont choisies égales à $P_{travail} = P^\circ = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

- Potentiels standard
 $E^\circ_4 = E^\circ(\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ V}$
 $E^\circ_5 = E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$

Q12. Proposer des équations d'oxydoréduction pour les deux couples de l'eau ; établir les équations des frontières et construire le diagramme potentiel-pH. Faire figurer clairement sur celui-ci les domaines de stabilité des espèces mises en jeu.

2.2. Dosage du dioxygène dissous dans une eau d'épuration

Le dioxygène dissous est dosé par la méthode de Winkler :

- **1^{ère} étape :** Dans un erlenmeyer de 500 mL, introduire environ 400 mL de l'eau à analyser et un barreau aimanté. Ajouter aussitôt 4,0 g de chlorure de manganèse (II) (dissocié en solution sous forme d'ions $\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$ et d'ions $\text{Cl}_{(aq)}^-$), puis 1,4 g de pastilles d'hydroxyde de sodium pour rendre le milieu basique. Remplir à ras bord avec l'eau à analyser. Boucher rapidement sans emprisonner d'air et agiter pendant 30 mn.

Observation : Il se forme un solide brun dans l'erlenmeyer.

Q13. Indiquer sous quelle forme se trouve le manganèse (II) en milieu basique avant oxydation par le dioxygène dissous. Préciser la nature du précipité brun formé après oxydation par le dioxygène dissous $\text{O}_{2(aq)}$. En déduire une équation pour la réaction d'oxydoréduction.

Q14. Justifier à partir des diagrammes potentiel-pH le choix d'un pH basique.

- **2^{ème} étape** : Ouvrir l'erenmeyer et ajouter goutte à goutte et sous agitation une solution d'acide sulfurique concentrée jusqu'à pH acide.

Observation : Le précipité se dissout.

Q15. Proposer une équation pour la réaction de dissolution du précipité.

Q16. Expliquer le choix d'une solution concentrée pour l'acide sulfurique.

- **3^{ème} étape** : Ajouter sous agitation 6,0 g d'iodure de potassium (dissocié en solution sous forme d'ions $I_{(aq)}^-$ et $K_{(aq)}^+$).

Observation : La coloration brune disparaît et on obtient une solution limpide de couleur jaune orangé, teinte caractéristique du diiode $I_{2(aq)}$.

- Potentiels standard

$$E^\circ_3 = E^\circ(Mn_{(aq)}^{3+}/Mn_{(aq)}^{2+}) = 1,50 \text{ V}$$

$$E^\circ_6 = E^\circ(I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-) = 0,62 \text{ V}$$

Q17. Ecrire la réaction d'oxydoréduction qui a lieu et vérifier qu'elle est quantitative en calculant sa constante d'équilibre.

- **4^{ème} étape** : Doser un volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ de la solution contenue dans l'erenmeyer par une solution de thiosulfate de sodium (dissocié en solution sous forme d'ions $S_2O_{3(aq)}^{2-}$ et $Na_{(aq)}^+$) de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en utilisant de l'empois d'amidon ou du thiodène comme indicateur coloré.

Résultat : Le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est égal à $V_{eq} = 20,0 \text{ mL}$.

- Potentiel standard

$$E^\circ_7 = E^\circ(S_4O_{6(aq)}^{2-}/S_2O_{3(aq)}^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

Q18. Proposer une équation pour la réaction de dosage entre le diiode $I_{2(aq)}$ et les ions thiosulfate $S_2O_{3(aq)}^{2-}$.

Q19. Exploiter le volume équivalent pour établir successivement :

- la quantité de diiode n_{I_2} titrée lors de la 4^{ème} étape ;
- la quantité $n_{Mn^{3+}}$ d'ions manganèse (III) présents à l'issue de la 2^{ème} étape (les ions iodure étant en excès dans la 3^{ème} étape) ;
- la quantité $n_{Mn(OH)_3}$ d'hydroxyde de manganèse (III) présent à l'issue de la 1^{ère} étape.
- La concentration molaire C_0 de dioxygène dissous dans l'eau d'épuration (le dioxygène étant le réactif limitant dans la 1^{ère} étape).

3. ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'OZONE EN SOLUTION AQUEUSE

Lors de la préparation d'eau potable, l'ozone O_3 joue le rôle de désinfectant et dégrade les substances organiques, ce qui leur confère une meilleure biodégradabilité. D'un point de vue microscopique, ce processus est permis par la dégradation de l'ozone en radical hydroxyle $HO \cdot$ dont le pouvoir oxydant assure la dégradation d'un grand nombre de polluants.

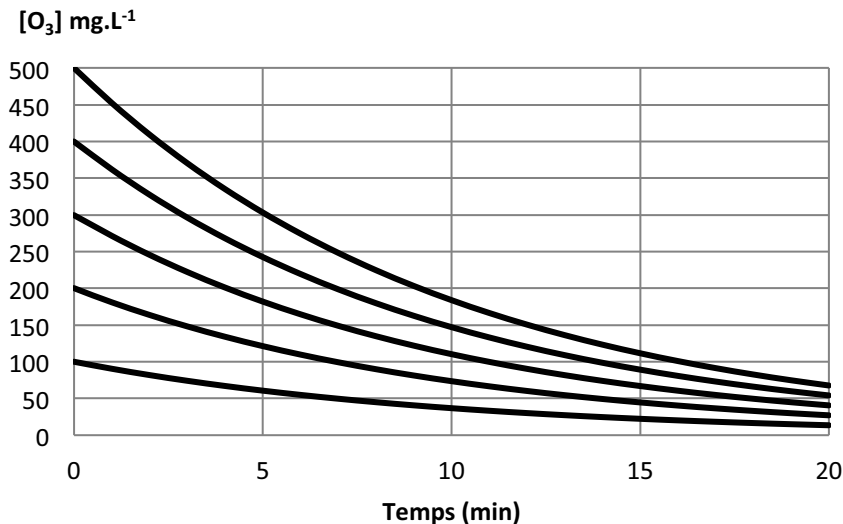
La cinétique de la dégradation de l'ozone selon l'équation $O_{3(aq)} = \frac{3}{2} O_{2(aq)}$ est très sensible aux conditions opératoires et l'ordre par rapport à la réaction fait encore l'objet d'études ; il dépend en particulier du mode d'initiation.

3.1. Initiation par voie thermique

On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport à l'ozone ; tous les autres ordres partiels sont nuls. On note k la constante de vitesse.

- Q20.** Ecrire et résoudre l'équation différentielle régissant l'évolution de la concentration d'ozone dans l'hypothèse où $\alpha = 1$. En déduire l'expression du temps de demi-réaction.
- Q21.** Ecrire et résoudre l'équation différentielle régissant l'évolution de la concentration d'ozone dans l'hypothèse où $\alpha = 2$. En déduire l'expression du temps de demi-réaction.

Les résultats suivants sont obtenus (à $T_1 = 20^\circ\text{C}$ et à pH 7,0) pour diverses concentrations initiales en ozone dissous en présence de charbon actif :



- Q22.** A partir des temps de demi-réaction, indiquer la valeur probable de α .
En déduire la valeur de la constante de vitesse $k(T_1)$ ($\ln(2) \approx 0,69$).

A $T_1 = 20^\circ\text{C}$ et pH 7,0, en l'absence de charbon actif, le temps de demi-réaction vaut 13,1 min.

- Q23.** Indiquer le rôle du charbon actif. Justifier.

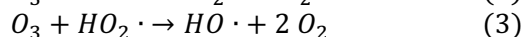
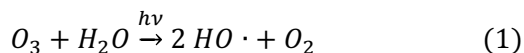
A $T_2 = 30^\circ\text{C}$ et pH 7,0, en présence de charbon actif, la constante de vitesse vaut $k(T_2) = 0,18 \text{ min}^{-1}$.

- Q24.** Donner l'expression de l'énergie d'activation E_a en fonction de R , T_1 , T_2 , $k(T_1)$ et $k(T_2)$.

Après calcul, on obtient $E_a = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.2. Initiation par voie photochimique

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV (maximum d'absorption 254 nm), ce qui permet d'initier la réaction selon le mécanisme simplifié ci-dessous :



L'eau étant en large excès, on pose : $v_1 = k_1[\text{O}_3]$

- Q25.** Indiquer de quel type de mécanisme il s'agit. Indiquer la nature de chaque acte élémentaire.
- Q26.** Retrouver le bilan de matière principal. Justifier.

On cherche à exprimer la vitesse de disparition de l'ozone $v = -\frac{d[O_3]}{dt}$

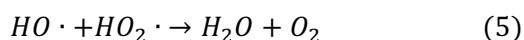
Q27. Montrer que :
$$v = k_1[O_3] + 2k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[O_3]^{3/2}$$

Q28. Expliquer pourquoi le premier terme de la loi de vitesse obtenue à la question **Q27.** est négligeable devant le second. Indiquer ce que vaut alors l'ordre de la réaction dans le cas où la réaction est initiée par voie photochimique.

On note $E_{a(i)}$ l'énergie d'activation de l'acte élémentaire (i).

Q29. Exprimer l'énergie d'activation de la réaction E_a en fonction de E_{a1} , E_{a2} et E_{a4} .

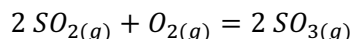
En réalité, le mécanisme proposé n'est compatible avec les résultats expérimentaux que dans certaines conditions opératoires ; pour obtenir une meilleure adéquation avec l'expérience, il faut tenir compte d'un acte élémentaire supplémentaire :



Q30. Spécifier la nature de ce processus élémentaire.

4. OXYDO-REDUCTION EN VOIE SECHE : ROLE DU DIOXYGENE DANS LE PROCEDE DE CONTACT

L'acide sulfurique H_2SO_4 – autrefois appelé vitriol – est utilisé dans le traitement des minerais, la fabrication d'engrais ou des batteries au plomb. Il est préparé industriellement à partir de trioxyde de soufre $SO_{3(g)}$, lui-même synthétisé par oxydation du dioxyde de soufre $SO_{2(g)}$ selon le « procédé de contact » :



4.1. Approche thermodynamique

Dans le domaine de température envisagé, l'approximation d'Ellingham est vérifiée.

Q31. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

L'enthalpie libre standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ = aT + b \quad \text{où } a = 1,9 \cdot 10^2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ et } b = -2,0 \cdot 10^2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Q32. Indiquer les valeurs de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$. Commenter les signes de ces deux grandeurs.

Q33. Préciser dans quel domaine de température la constante d'équilibre K° est supérieure ou égale à 1.

Q34. Définir l'affinité chimique A .

Enoncer le critère thermodynamique d'évolution spontanée d'un système fermé, en équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur, lorsque seules les forces de pression travaillent.

Dans la suite, on fait varier un seul paramètre à la fois.

Q35. Indiquer – en justifiant brièvement la réponse – l'influence sur l'équilibre d'une élévation de la température.

Q36. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la pression P et des quantités de matière suivantes :

n_{O_2} : quantité de dioxygène ;

n_{SO_2} : quantité de dioxyde de soufre ;

n_{SO_3} : quantité de trioxyde de soufre ;

n_{tot} : quantité totale de gaz.

Q37. Rappeler l'expression de l'affinité chimique en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ et du quotient de réaction Q .

- Q38.** Indiquer – en justifiant soigneusement chaque réponse – l'influence sur l'équilibre
- d'une augmentation de la pression ;
 - de l'introduction de dioxygène pur à T et P fixées ;
 - de l'introduction d'air (20% de dioxygène et 80% de diazote) à T et P fixées.

4.2. Approche cinétique

Q39. Discuter de l'influence de la température et de la pression sur la cinétique de la réaction.

4.3. Données industrielles

Industriellement, la réaction a lieu à 1 bar, en présence d'un catalyseur.

Q40. Justifier le choix de cette pression.

Le dioxygène étant utilisé en excès, on appelle taux de conversion final le rapport $\theta = \frac{n_{SO_3}^f}{n_{SO_2}^i}$

où $n_{SO_3}^f$ désigne la quantité finale de trioxyde de soufre ;

où $n_{SO_2}^i$ désigne la quantité initiale de dioxyde de soufre.

Lorsque le débit de gaz circulant dans le réacteur est très faible, les taux de conversion obtenus sont les suivants :

T (°C)	300	400	500	600	700	800	900	1000
θ (%)	99	98	89	75	50	25	9	< 1

Q41. Commenter ces résultats, en interprétant l'évolution de θ avec la température.

Pour un débit de gaz circulant dans le réacteur plus important, les taux de conversion obtenus sont les suivants :

T (°C)	300	400	500	600	700	800	900	1000
θ (%)	29	48	62	57	36	14	5	< 1

Q42. Commenter ces résultats.

4.4. Approche énergétique

La conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre se déroule dans quatre réacteurs consécutifs.

1^{er} réacteur : A $T_i = 400^\circ\text{C}$, on introduit 20 mol de dioxyde de soufre, 20 mol de dioxygène et 80 mol de diazote. La transformation a lieu de manière adiabatique isobare, avec un taux de conversion final de 50%.

Q43. Déterminer l'avancement final et la composition du mélange à la sortie du premier réacteur.

On note $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction et $C_p^\circ(SO_2)$, $C_p^\circ(SO_3)$, $C_p^\circ(O_2)$ et $C_p^\circ(N_2)$ les capacités calorifiques molaires standard à pression constante (supposées indépendantes de la température).

Q44. Trouver l'expression littérale de la température T_s à la sortie du réacteur.

On trouve $T_s = 633^\circ\text{C}$.

Q45. Expliquer l'intérêt de refroidir les gaz à l'aide d'un échangeur avant de réitérer cette opération dans le second réacteur et de recommencer la conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre.

DANS CE CADRE

NE RIEN ÉCRIRE

Académie :Session :Modèle EN.

Examen ou Concours :Série* :

Spécialité/option :Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :

NOM :
(en majuscules, suivi, s'il y a lieu, du nom d'épouse)

Prénoms :N° du candidat

Né(e) le

(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

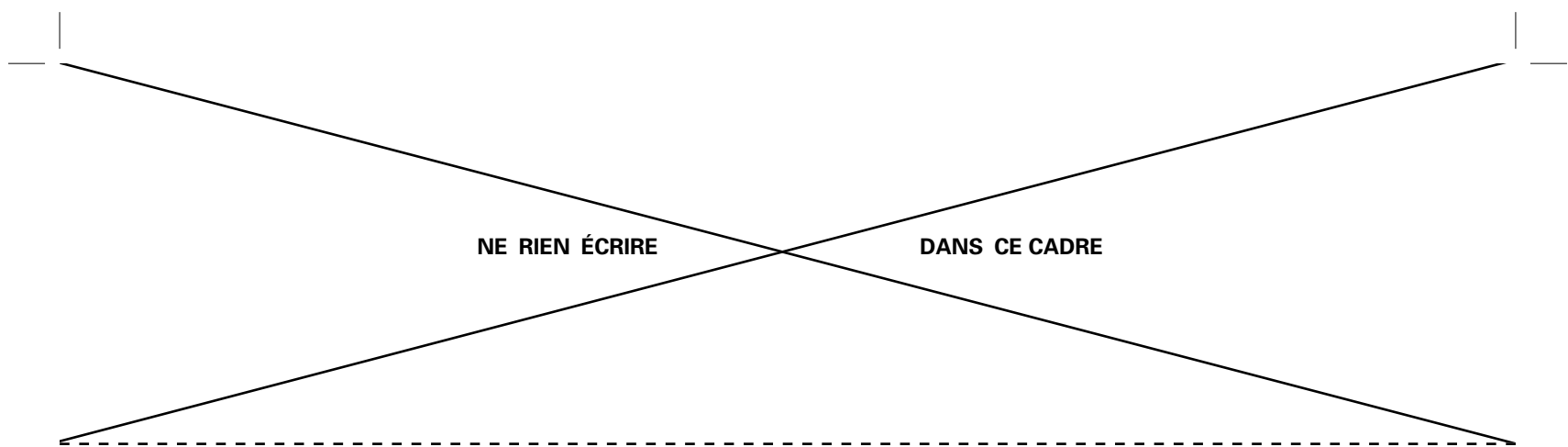
108

DOCUMENT RÉPONSE AU VERSO



Tournez la page S.V.P.

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance



ANNEXE – DIAGRAMME $E = f(pH)$ SIMPLIFIÉ DU MANGANESE

