

RÉVISIONS DE PCSI

(THERMODYNAMIQUE, CINÉTIQUE, MODÈLE DE LA LIAISON CHIMIQUE ET CHIMIE DES SOLUTIONS)

07/09/2024

L'utilisation de la calculatrice est AUTORISÉE pour cette épreuve.

Chaque problème est indépendant. Ce sujet comporte 8 pages et trois problèmes indépendants.

Rappel des consignes pour les devoirs :

- **Indiquer clairement votre nom sur toutes vos feuilles**, en particulier les éventuels documents-réponse et les courbes sur papier millimétré. Indiquer également la référence du devoir sur chaque copie afin de les retrouver lors de vos révisions.
- Il sera tenu compte de la **présentation** et de l'**orthographe**. On laissera au correcteur une **marge** et un **en-tête** de quelques centimètres pour les corrections et appréciations. On indiquera **clairement** les noms ou repères des **exercices traités** et les **numéros** des questions.
- **Toute réponse non justifiée** (pouvant être le simple fruit du hasard...) **ne sera pas comptée**.
- Les résultats doivent être **encadrés** et **homogènes**. Tout résultat non homogène, en plus d'être évidemment compté faux, aura un effet très néfaste sur l'humeur du correcteur, avec les conséquences que l'on imagine. De même, **tout résultat numérique sans unité sera ignoré** (et la mention USI n'est pas considéré comme valable).
- On peut lire en page de garde des épreuves de concours : « Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre. » On tiendra compte de cette remarque pour chaque devoir.

Problème I : Utilisation des composés du soufre en chimie générale

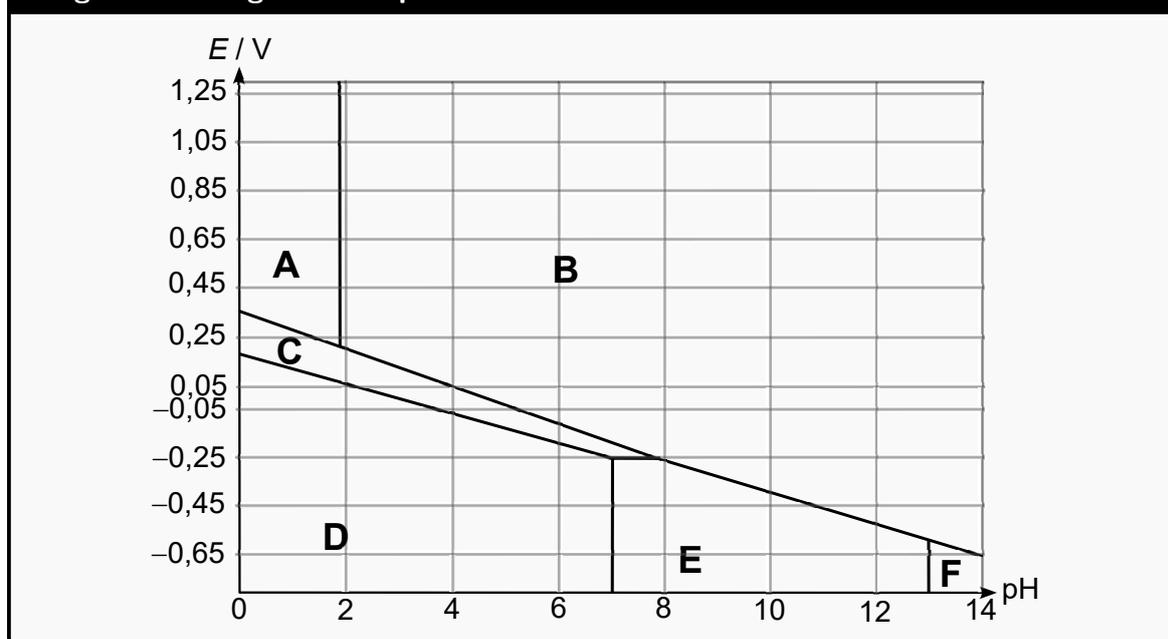
Le soufre placé sous l'oxygène dans la classification périodique, est à l'état natif un solide jaune. Il se trouve souvent à l'état naturel sous forme de sulfures et de sulfates. Il est utilisé dans de nombreux processus industriels tels que la production d'acide sulfurique, de poudre à canon, la vulcanisation du caoutchouc, la fabrication d'engrais, de fongicides, d'allumettes...

Partie A : Quelques composés de l'élément soufre

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément soufre est fourni ci-dessous. Les espèces suivantes sont prises en compte : $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$, $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$, $\text{S}_{(\text{s})}$, $\text{HSO}^-_{4(\text{aq})}$, $\text{SO}^{2-}_{4(\text{aq})}$

Il a été tracé pour une concentration en chacune des espèces dissoutes égale à $C_T = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et sous une pression atmosphérique $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Figure I.1 : diagramme E-pH de l'élément soufre



I.A.1. Proposer un schéma de LEWIS pour le sulfure d'hydrogène H_2S et l'ion sulfate SO_4^{2-} . Indiquer la géométrie autour du soufre dans les deux cas.

I.A.2. Attribuer les domaines A, B, C, D, E et F de prédominance ou d'existence aux diverses espèces envisagées en justifiant.

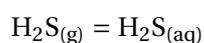
I.A.3. Déterminer l'expression de la pente théorique de la frontière entre les espèces C et D.

I.A.4. Indiquer, à 25 °C, l'équation des droites des deux couples de l'eau dans un diagramme potentiel-pH. Sur l'**annexe à rendre avec la copie**, tracer ces droites et indiquer clairement les domaines de prédominance des différentes espèces rédox des couples de l'eau.

I.A.5. Une solution aqueuse de sulfure d'hydrogène $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ est laissée à l'air libre plusieurs heures. Un trouble jaunâtre est alors observé. Expliquer à l'aide de l'écriture d'une équation de réaction.

Partie B : Précipitation sélective à l'aide du sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène H_2S est à température ambiante un gaz très soluble dans l'eau et à l'odeur désagréable d'œuf pourri. Du sulfure d'hydrogène $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ est fait buller sous la pression de 1,0 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée. L'équilibre suivant, dont la constante thermodynamique d'équilibre vaut $K^\circ = 0,10$ à 298 K, s'établit :



La concentration en quantité de matière (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ dans l'eau est alors constante

et notée C .

À 1,0 L de la solution précédente sont ajoutés (sans variation de volume) deux sels très solubles : 0,90 g de nitrate de manganèse(II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$ et 0,92 g de nitrate de nickel(II) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$.

Le pH de la solution peut être modifié par ajout d'acide ou de base, tout en maintenant la saturation de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ avec un apport de gaz constant ; on admet donc que la concentration molaire en H_2S reste égale à C indépendamment du pH obtenu.

I.B.1. Exprimer K° , la constante thermodynamique de l'équilibre de solubilisation de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ dans l'eau, en fonction de c° , de p° , de $p_{\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})},\text{éq}}$ et de C . En déduire la valeur numérique de C .

I.B.2. Écrire et ajuster les équations des réactions qui modélisent la dissolution des sulfures métalliques $\text{MnS}_{(\text{s})}$ et $\text{Zn}_{(\text{s})}$.

I.B.3. Exprimer la concentration en ions sulfure $\text{S}_{(\text{aq})}^{2-}$ en fonction de la concentration C de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, de la concentration en ions $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ et des constantes d'acidité $K_{\text{a},1}$ et $K_{\text{a},2}$ des couples $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}/\text{HS}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{HS}_{(\text{aq})}^-/\text{S}_{(\text{aq})}^{2-}$.

I.B.4. Déterminer le pH de début de précipitation pour chacun des sulfures métalliques.

I.B.5. Déterminer le pH de fin de précipitation (supposer que 99 % du précipité s'est formé) pour chacun des sulfures métalliques.

I.B.6. En déduire une méthode de séparation des cations métalliques considérés.

Problème II : Le phosphore dans les eaux naturelles

Dans les eaux naturelles, le phosphore est présent sous forme de composés orthophosphoriques, dérivés des ions phosphate PO_4^{3-} . Il provient principalement de l'utilisation de détergents ainsi que du drainage des terres agricoles fertilisées. Sa présence favorise la prolifération des algues dans les cours d'eau et les lacs conduisant à leur eutrophisation. La concentration en phosphore dans les eaux doit donc être limitée et il est nécessaire de contrôler cette concentration à l'entrée et en sortie des stations d'épuration.

Partie A : Dosage du phosphore dans un effluent urbain

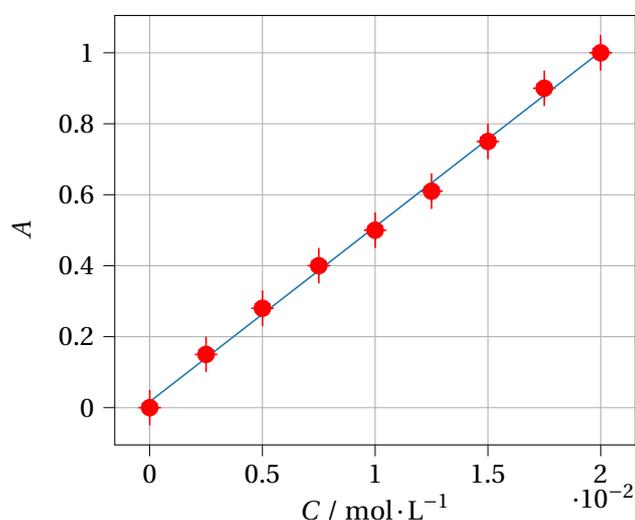
La concentration en phosphore des effluents urbains qui contribuent à hauteur de 50-70 % de l'apport total de phosphore dans l'eau potable, peut être déterminée par spectrophotométrie. L'une des méthodes utilise comme réactif une solution préparée en mélangeant 148 mL d'acide sulfurique concentré dans un litre d'eau, 12,0 g de molybdate d'ammonium dans 250 mL d'eau distillée et 0,291 g de tartrate double d'antimoine et de potassium dans 100 mL d'une solution d'acide sulfurique à $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A 50,0 mL de cette solution, est ajouté 1,00 g d'acide ascorbique. Le mélange ainsi préparé sera appelé par la suite « réactif M ». Ce dernier réagit avec les ions phosphate pour conduire à un complexe de couleur bleue.

Afin de tracer la courbe d'étalonnage nécessaire au dosage du phosphore dans l'effluent ur-

bain, les solutions étalons suivantes, de concentration massique en phosphore C , ont été préparées à partir d'une solution S_0 de dihydrogénophosphate de potassium de concentration massique en phosphore $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
volume de la solution S_0 / mL	0,50	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
volume d'eau / mL	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0
$C / 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0

À chaque solution S_i sont ajoutés 2,0 mL de « réactif M ». Après 15 minutes d'attente, l'absorbance de chaque solution est mesurée à 840 nm, longueur d'onde à laquelle seul le complexe bleu absorbe. Toutes les cuves utilisées ont la même longueur. La courbe d'étalonnage $A = f(C)$ obtenue est reproduite ci-dessous :



II.A.1. Énoncer la loi de BEER-LAMBERT, en précisant le nom et l'unité des paramètres qui y apparaissent.

II.A.2. Expliquer précisément comment la longueur d'onde de travail est habituellement choisie en indiquant la courbe qu'il faut tracer au préalable pour estimer expérimentalement cette longueur d'onde.

Afin de déterminer la concentration massique en phosphore d'un effluent urbain, ce dernier est dilué 500 fois, constituant ainsi une solution notée S . Cette dernière est traitée dans les mêmes conditions que les solutions étalons. L'absorbance mesurée vaut $A = 0,549$.

II.A.3. Déterminer la concentration massique en phosphore C_S de la solution S . (la démarche utilisée sera clairement expliquée).

II.A.4. En déduire la concentration massique en phosphore C_{effluent} dans l'effluent urbain.

Partie B : Déphosphatation chimique des effluents urbains

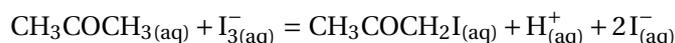
Voie d'élimination du phosphore la plus pratiquée en France (86 % des cas), cette méthode consiste à effectuer la précipitation des phosphates par les sels de fer ou d'aluminium ou encore par la chaux afin d'obtenir des phosphates métalliques insolubles dans l'eau. L'étude qui suit s'intéresse à la déphosphatation d'un effluent aqueux contenant $C' = 5,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de phosphore (sous forme de H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}) à l'aide de chlorure de fer (III). La variation de volume engendrée par l'ajout de chlorure de fer (III) est supposée négligeable. Le pH de l'effluent est maintenu égal à 8,5. L'opération permet d'abaisser la concentration massique en phosphore à $C' = 1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

II.B.1. Tracer le diagramme de prédominance des quatre espèces acido-basiques phosphorées. En déduire l'espèce prédominante à $\text{pH} = 8,5$.

II.B.2. Écrire la réaction de formation du phosphate de fer $\text{FePO}_4(\text{s})$ à partir de Fe^{3+} et de l'espèce phosphorée prédominante à $\text{pH} = 8,5$. Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre et conclure.

Problème III : Étude cinétique d'une réaction mettant en jeu les ions triiodure

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'iodation de la propanone, menée en solution aqueuse en présence d'acide sulfurique et d'équation suivante :



La loi expérimentale de vitesse de cette réaction est supposée de la forme :

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\alpha \cdot [\text{I}_3^-]^\beta \cdot [\text{H}^+]^\gamma$$

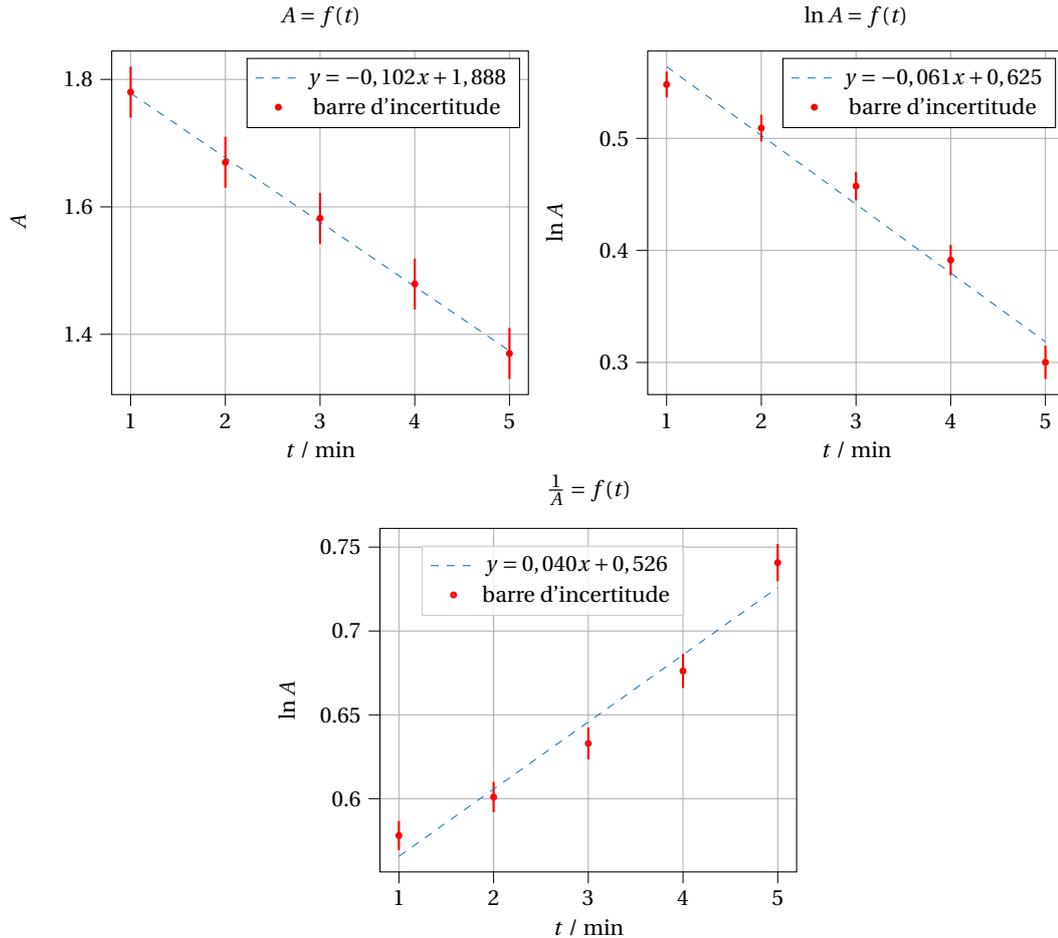
Trois expériences sont menées en vue de la détermination expérimentale, entre autre, des ordres partiels α , β et γ .

- **Expérience a :**

On prépare 200,0 mL d'une solution aqueuse acide de propanone à partir :

- * de 20,0 mL de propanone pure;
- * de 1,0 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 , de concentration molaire $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, considéré comme un diacide fort dans l'eau;
- * d'une quantité d'eau distillée nécessaire pour compléter à 200,0 mL.

À l'instant $t = 0$ est ajouté, à ces 200,0 mL de solution aqueuse acide de propanone, 1,0 mL d'une solution aqueuse de triiodure de potassium KI_3 , de concentration molaire $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'évolution de la concentration en ions triiodure I_3^- en fonction du temps t est suivie par mesure d'absorbance A , en se plaçant à une longueur d'onde particulière où seuls ces ions absorbent. Pour l'**expérience a**, les représentations suivantes accompagnées des barres d'incertitudes sont tracées.



- **Expérience b:** La quantité de propanone est doublée par rapport à celle de l'expérience a, les autres quantités restant inchangées.
- **Expérience c:** La quantité d'acide sulfurique est doublée par rapport à celle de l'expérience a, les autres quantités restant inchangées.

Pour les expériences b et c, l'allure des courbes représentatives de l'évolution de l'absorbance A en fonction du temps t est semblable à celle de l'expérience a. L'équation de la courbe de modélisation est néanmoins différente pour ces deux expériences b et c. Elle a pour expression : $y = -0,204x + 1,888$.

III.1. Indiquer la verrerie à utiliser pour préparer les 200,0 mL de solution aqueuse acide de propanone.

III.2. Calculer l'ordre de grandeur des concentrations molaires volumiques à $t = 0$ en propanone, en ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ et en ions triiodure $\text{I}^-_{3(\text{aq})}$ pour l'expérience a. Conclure quant à l'expression de la loi de vitesse.

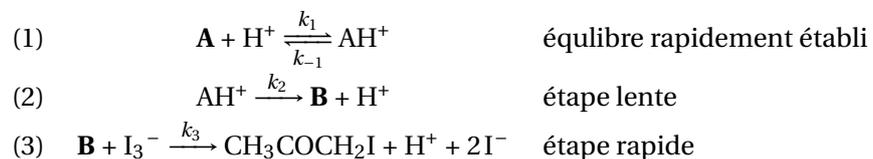
III.3. Quelle grandeur peut être déduite de l'exploitation des résultats expérimentaux de l'expérience a? Préciser sa valeur en détaillant votre raisonnement.

III.4. Quelles grandeurs peuvent être déduites de l'exploitation des résultats expérimentaux des

expériences b et c? Préciser leur valeur en détaillant votre raisonnement.

III.5. En déduire l'expression de la loi de vitesse.

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant, la propanone étant notée **A** :



III.6. L'équilibre (1) étant rapidement établi, écrire la relation entre les concentrations des espèces chimiques intervenant dans cet équilibre et les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

III.7. Établir la loi de vitesse sachant que l'étape (2) est lente. Est-elle en accord avec la loi de vitesse établie expérimentalement?

Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Masses molaires atomiques et numéro atomiques :

élément	symbole	Z	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	espèce	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
hydrogène	H	1	1,00	FeCl ₃	162,3
carbone	C	6	12,0	Fe(OH) ₃	106,8
azote	N	7	14,0	FePO ₄	150,8
oxygène	O	8	16,0	PCl ₃	137,5
sodium	Na	11	23	H ₂ O	18,0
silicium	Si	14	28,0	Mn(NO ₃) ₂	179,0
phosphore	P	15	31,0	Ni(NO ₃) ₂	182,7
soufre	S	16	32,1	propanone	60
chlore	Cl	17	35,5		
zinc	Zn	30	65,4		
fer	Fe	26	55,8		
iode	I	53	126,9		

- Constantes d'acidité :

couple	$\text{p}K_a$
H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	2,1
H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	7,2
HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	12,4
HIO ₃ /IO ₃ ⁻	0,8
H ₂ S _(aq) /HS _(aq) ⁻	7
HS _(aq) ⁻ /S _(aq) ²⁻	13

- Produits de solubilité :

espèce	$\text{p}K_s$
MnS	9,6
NiS	20,5
FePO ₄	21,9
Fe(OH) ₃	38,6

- densité de la propanone : $d = 0,8$
- Constantes de solubilité à 25 °C : $K_s(\text{MnS}) = 10^{-9,6}$, $K_s(\text{NiS}) = 10^{-20,5}$