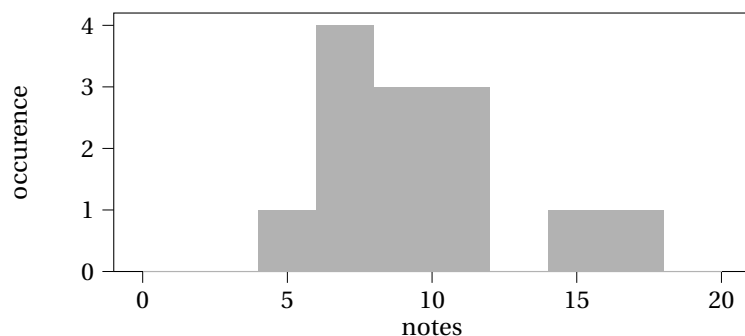


CORRECTION

✍ Remarques générales :

- Il faut absolument que tout le monde investisse dans un **stylo de couleur** pour :
 - * **souligner** les mots-clé important dans les réponses ;
 - * **encadrer** les résultats littéraux.
- La **rédaction** est globalement à revoir, pour ne pas dire à reprendre à zéro. En particulier une réponse qui commence par « Oui, car... » n'est pas bien rédigée. Une réponse qui commence par une molécule, par un calcul ou autre objet qui n'est pas un mot n'est pas bien rédigée non plus.
- Lorsqu'une **géométrie** est demandée, il faut **absolument** citer le modèle VSEPR. Les géométries coudées et tétraédriques ne sont pas connues pour tout le monde...
- La notion de **constante thermodynamique d'équilibre** pose problème. En particulier, il est important que chacun comprenne que c'est une **valeur** vers laquelle tend le quotient de réaction pour atteindre l'équilibre. Ainsi, la plupart du temps si l'on demande de calculer la valeur de K° il y a deux possibilités :
 - L'énoncé fourni des valeurs de quantités de matière, pressions ou concentrations à l'équilibre. Il faut utiliser la relation de GULDBERG et WAAGE et exprimer le quotient de réaction à l'équilibre en fonction de ces données.
 - L'énoncé ne fourni que des valeurs thermodynamiques (K_a , K_e , K_s , E° , etc.). Il faut trouver une relation entre K° et ces grandeurs, **sans passer par le quotient de réaction à l'équilibre**.



Problème I : Utilisation des composés du soufre en chimie générale

d'après écrits e3a PC 2019

Partie A : Quelques composés de l'élément soufre

I.A.1. Le soufre étant situé sous l'oxygène dans la CPE, il possède 6 électrons de valence. L'hydrogène n'en possède qu'une seul.

espèce	H ₂ S	H ₂ SO ₄
schéma de LEWIS		
type VSEPR	AX ₂ E ₂	AX ₄ E ₀
géométrie	coudée	tétraédrique

✍ **Rapport :** (★) Ces deux schémas de LEWIS de début de PCSI sont incontournables. Il faut absolument les connaître. Idem pour la géométrie.

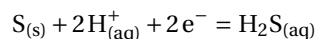
I.A.2. Pour attribuer les domaines, il faut déterminer le nombre d'oxydation du soufre dans chaque espèce ainsi que la basicité relative de chacune.

n.o. croissant ↑	+VI	HSO ₄ ⁻ (aq)	SO ₄ ²⁻ (aq)
	0	S(s)	
	-II	H ₂ S(aq)	HS _(s) ⁻ S _(aq) ²⁻
pH croissant →			

domaine	espèce chimique
A	HSO ₄ ⁻ (aq)
B	SO ₄ ²⁻ (aq)
C	S(s)
D	H ₂ S(aq)
E	HS _(s) ⁻
F	S _(aq) ²⁻

Rapport : Question bien menée dans l'ensemble. Quelques erreurs subsistent dans le calcul des nombres d'oxydation. C'est embêtant.

I.A.3. Les espèces concernées sont : S(s) et H₂S(aq). Il faut donc commencer par écrire l'équation de réaction permettant de passer de l'une à l'autre.



La relation de NERNST donne :

$$E = E^\circ_{\text{S(s)}/\text{H}_2\text{S(aq)}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{c^\circ [\text{H}_2\text{S}]} \right)$$

À la frontière la concentration en chaque espèce (différente de H⁺_(aq)...) vaut C_T.

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ_{\text{S(s)}/\text{H}_2\text{S(aq)}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{c^\circ C_T} \right)$$

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ_{\text{S(s)}/\text{H}_2\text{S(aq)}} - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_T}{c^\circ} \right) + \underbrace{0,06 \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)}_{-0,06\text{pH}}$$

L'équation de la droite de la frontière est donc la suivante :

$$\underbrace{E_{\text{frontière}}}_y = \underbrace{-0,06 \text{ pH}}_a + \underbrace{x}_{\text{}} + \underbrace{E^\circ_{\text{S(s)}/\text{H}_2\text{S(aq)}} - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_T}{c^\circ} \right)}_b$$

Rapport : (★) Si vous n'avez pas su faire cette question, c'est le moment de se retrousser les manches et de la retravailler.

I.A.4. Lorsque l'eau est le **réducteur** : $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

La relation de NERNST s'écrit :

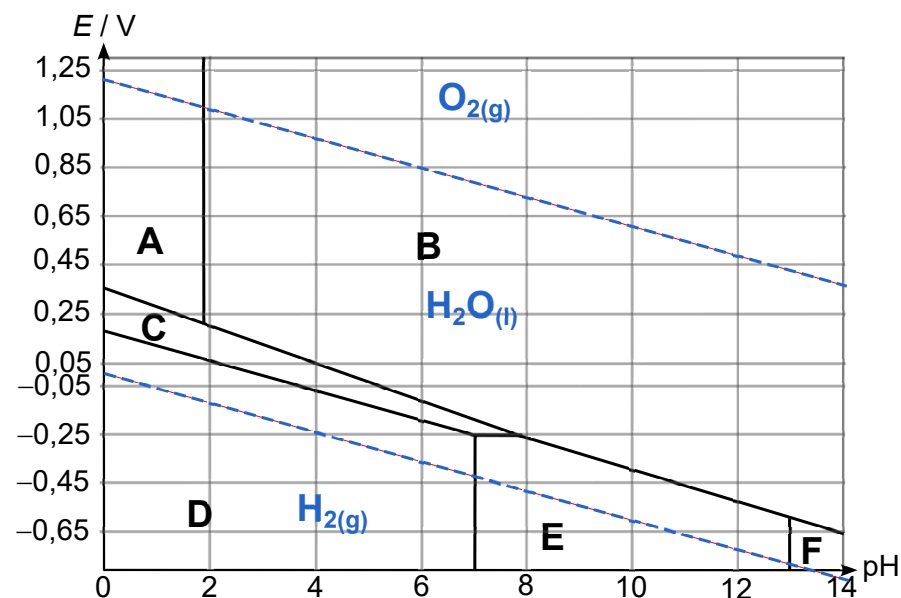
$$E = E^\circ_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{p^\circ c^{\circ 4}} \right) \quad \text{d'où} \quad \boxed{E = 1,23 - 0,06\text{pH}}$$

Lorsque l'eau est l'**oxydant** : $2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$

La relation de NERNST s'écrit :

$$E = E^\circ_{\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{p^\circ [\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2} c^{\circ 2}} \right) \quad \text{d'où} \quad \boxed{E = -0,06\text{pH}}$$

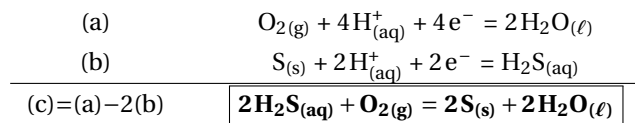
Le tracé donne :



Remarque : pour se placer à l'échelle et éviter de calculer la pente, il suffisait de tracer la parallèle de la frontière C-D qui était également de pente -0,06pH.

Rapport : (★) Si vous n'avez pas su faire cette question, c'est le moment de se retrousser les manches et de la retravailler.

I.A.5. Le sulfure d'hydrogène se fait oxyder par du dioxygène de l'air. Cela se traduit par la réaction d'équation :



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

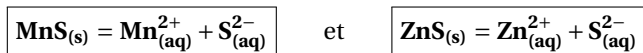
I.B.1. La relation de GULDBERG et WAAGE appliquée à l'équilibre de solubilisation de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ donne :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{a(\text{H}_2\text{S}(\text{aq}))_{\text{éq}}}{a(\text{H}_2\text{S}(\text{g}))_{\text{éq}}} = \frac{C p^\circ}{c^\circ p_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}} \quad \text{d'où} \quad \boxed{C = \frac{K^\circ c^\circ p_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}}{p^\circ}}$$

Application numérique : $C = \frac{0,10 \times 1,0 \times 1,0}{1,0} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

 **Rapport :** Question très bien menée dans l'ensemble. Attention, quelques erreurs de conversion sont à noter. On remarque une conversion de $p_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}$ en Pascal parfois sans convertir p° . Si c'est votre cas, interrogez-vous sur le rôle de p° dans les quotient de réaction.

I.B.2. Les réactions modélisant la dissolution des sulfures métalliques sont :



 **Rapport :** Il y avait une erreur dans l'énoncé. C'est pourquoi la deuxième équation de réaction a disparu du barème.

I.B.3. Les constantes d'acidité des deux couples s'écrivent :

couple	équation acido-basique avec l'eau	expression du K_a
$\text{H}_2\text{S}(\text{aq})/\text{HS}^-_{(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HS}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$K_{a,1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]c^\circ}$
$\text{HS}^-_{(\text{aq})}/\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{HS}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{S}^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$K_{a,2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]c^\circ}$

Ainsi :

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a,2} [\text{HS}^-] c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a,2} K_{a,1} [\text{H}_2\text{S}] (c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$\boxed{[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a,1} K_{a,2} C (c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}}$$

I.B.4. La concentration d'ions $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ apportée en solution est égale à :

$$[\text{Mn}^{2+}]_0 = \frac{m_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2}}{M_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2} V_{\text{solution}}}$$

Application numérique : $[\text{Mn}^{2+}]_0 = \frac{0,90}{179,0 \times 1,0} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

De même, celle d'ions $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$ apportée en solution est égale à :

$$[\text{Ni}^{2+}]_0 = \frac{m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}}{M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} V_{\text{solution}}}$$

Application numérique : $[\text{Ni}^{2+}]_0 = \frac{0,92}{179,0 \times 1,0} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Au premier grain de solide $\text{MnS}(\text{s})$ formé, la constante de solubilité K_s est définie :

$$K_s = \frac{[\text{Mn}^{2+}]_0 [\text{S}^{2-}]}{(c^\circ)^2}$$

D'après la question précédente :

$$K_s = \frac{[\text{Mn}^{2+}]_0 K_{a,1} K_{a,2} C}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{[\text{Mn}^{2+}]_0 K_{a,1} K_{a,2} C}{K_s}}$$

Or, $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)$, donc :

$$\boxed{\text{pH}_1 = -\frac{1}{2} \log\left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]_0 K_{a,1} K_{a,2} C}{K_s}\right)}$$

Application numérique : $\text{pH}_1 = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{5,0 \cdot 10^{-3} \times 10^{-7} \times 10^{-13} \times 0,10}{10^{-9,6}} \right) \approx 6,9$

De la même manière :

$$\text{pH}_2 = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{[\text{Ni}^{2+}]_0 K_{a,1} K_{a,2} C}{K_s} \right)$$

Application numérique : $\text{pH}_2 = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{5,0 \cdot 10^{-3} \times 10^{-7} \times 10^{-13} \times 0,10}{10^{-20,5}} \right) \approx 1,4$

Ainsi, $\text{NiS}_{(s)}$ sera le premier solide à précipiter dans le milieu.

I.B.5. Pour qu'il ne reste plus qu'1 % de précipité, cela signifie que, pour chaque solide :

$$[\text{Mn}^{2+}]_{\text{fin}} = 0,01 [\text{Mn}^{2+}]_0 \quad \text{et} \quad [\text{Ni}^{2+}]_{\text{fin}} = 0,01 [\text{Ni}^{2+}]_0$$

Ainsi, il suffit de reprendre les mêmes calculs que précédemment en prenant en compte ce nouveau paramètre.

$$\text{pH}_{\text{fin},1} = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{0,01 [\text{Mn}^{2+}]_0 K_{a,1} K_{a,2} C}{K_s} \right)$$

Application numérique : $\text{pH}_{\text{fin},1} = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{0,01 \times 5,0 \cdot 10^{-3} \times 10^{-7} \times 10^{-13} \times 0,10}{10^{-9,6}} \right) \approx 7,9$
et

$$\text{pH}_{\text{fin},2} = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{0,01 [\text{Ni}^{2+}]_0 K_{a,1} K_{a,2} C}{K_s} \right)$$

Application numérique : $\text{pH}_{\text{fin},2} = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{0,01 \times 5,0 \cdot 10^{-3} \times 10^{-7} \times 10^{-13} \times 0,10}{10^{-20,5}} \right) \approx 2,4$

 **Rapport** : Question jamais abordée.

I.B.6. Pour que plus de 99 % de Ni(II) ait précipité sous forme de $\text{NiS}_{(s)}$, il faut se placer à un $\text{pH} > 2,40$. Or, en restant à un $\text{pH} < 6,9$, les ions manganèse $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ resteront en solution.

 **Rapport** : Question jamais abordée.

Problème II : Le phosphore dans les eaux naturelles

d'après écrits e3a PC 2013

Partie A : Dosage du phosphore dans un effluent urbain

II.A.1. La loi de BEER-LAMBERT relie l'absorbance d'une solution à la concentration molaire du composé qui absorbe.

Avec :

- A_i l'absorbance du composé i (sans unité) ;
- $\epsilon_i(\lambda)$ le coefficient d'extinction molaire du composé i (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;
- ℓ la longueur de la cuve (en cm) ;
- c_i la concentration molaire en i de l'échantillon (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

$$A_i = \epsilon_i(\lambda) \cdot \ell \cdot c_i$$

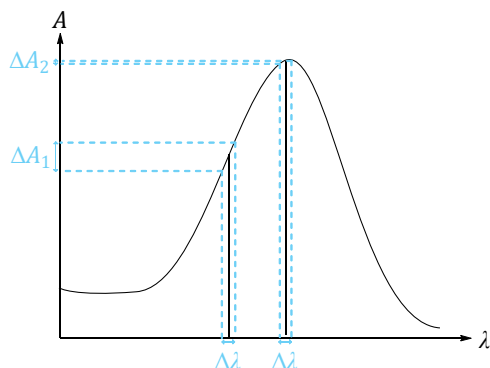
La loi de BEER-LAMBERT étant **additive**, l'absorbance totale A de la solution vérifie :

$$A = \sum_i A_i$$

 **Rapport** : Question incontournable. Attention aux unités qui doivent être cohérentes.

II.A.2. On prépare une **solution diluée** de l'espèce à étudier (car sinon on sature en absorbance). Il faut tracer la courbe donnant les variations de l'absorbance de cette solution en fonction de la longueur d'onde λ (**spectre d'absorbance**). Il est judicieux d'effectuer la mesure d'absorbance à $\lambda = \lambda_{\text{max}} \approx 520 \text{ nm}$ pour deux raisons.

- D'une part, car c'est à ce maximum que l'espèce absorbe : il est nécessaire d'avoir une absorbance non négligeable pour effectuer une mesure.
- D'autre part, il faut minimiser l'incertitude sur l'absorbance. En prenant la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale, l'incertitude est grandement diminuée, comme le montre le schéma suivant.



Rapport : Question jamais réussie complètement. Pour cause, le raisonnement sur l'incertitude n'est pas maîtrisé bien que présent dans la correction du DM 0.

II.A.3. Une absorbance $A = 0,549$ correspond alors à une concentration massique en phosphore :

$$C_S \approx 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Rapport : Il y avait une erreur d'énoncé, désolé. L'unité du graphique n'était pas correcte. Cela était sans impact sur la notation bien entendu.

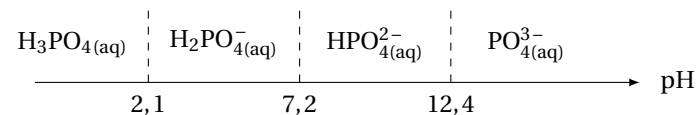
II.A.4. La solution S est obtenue après une dilution d'un facteur 500. Donc :

$$C_{\text{effluent}} = 500 \times C_S = 5,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Rapport : L'erreur d'énoncé se répercute sur cette question également, là aussi sans impact sur la notation bien entendu.

Partie B : Déphosphatation chimique des effluents urbains

II.B.1. Le diagramme de prédominance a l'allure suivante :



À $\text{pH} = 8,5$, l'espèce majoritaire correspond à l'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-} .

II.B.2. $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{HO}_{(\text{aq})}^- = \text{FePO}_{4(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

Sa constante thermodynamique d'équilibre par combinaisons linéaires d'équations de réaction :

$$K^o = \frac{K_{a,\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}}}{K_{s,\text{FePO}_4} \cdot K_e}$$

Application numérique :: $K^o = 10^{23,5}$: la transformation est très avancée (quantitative).

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

d'après CCINP PC chimie 1 2013

III.1. Les 20 mL de propanone sont prélevés à l'aide d'une **pipette jaugée de 20 mL**, le mL d'acide est prélevé à l'aide d'une **pipette jaugée de 1 mL**, le tout est versé dans une **fiolle jaugée de 200 mL** qui est complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

III.2. Grâce à la densité de la propanone, on sait que 20 mL de propanone pèsent environ 16 g. On en déduit le nombre de moles de propanone :

$$n_{\text{prop}} = \frac{m}{M} = \frac{16}{60} = 0,27 \text{ mol}$$

. Ce nombre de mole correspond à la quantité de matière présente dans les 200 mL de la solution, donc on en déduit la concentration.

$$C_{\text{prop},0} = \frac{0,27}{0,200} = 1,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

H₂SO₄ étant considéré comme un diacide fort, une mole de H₂SO₄ libère deux moles de protons. Dans une fiole de 200 mL, on a la quantité de matière suivante en protons :

$$n(\text{H}^+) = CV = 2 \times 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

D'où une concentration :

$$[\text{H}^+]_0 = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,200} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour la concentration initiale en ions triiodure, on divise la quantité de matière introduite par le volume de la solution.

$$[\text{I}_3^-]_0 = \frac{n}{V} = \frac{CV_{\text{introduit}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{10^{-2} \times 1 \cdot 10^{-3}}{0,200} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Au vu des valeurs de concentration, on peut alors négliger les variations de concentrations en propanone et en proton par rapport à la concentration en ions triiodures. On peut alors poser une constante de vitesse apparente k_{app} :

$$k_{\text{app}} = [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\alpha \cdot [\text{H}^+]^\gamma$$

La loi de vitesse peut donc s'écrire :

$$v = k_{\text{app}} [\text{I}_3^-]^\beta$$

Rapport : Rares sont les copies où l'effort de calcul des concentrations est visible. Il ne pouvait être possible de se contenter d'une simple lecture d'énoncé. Par ailleurs, les conclusions sont en revanche cohérentes en général.

III.3. L'évolution de $A = f(t)$ donne une droite. On peut supposer un ordre zéro en triiodures. En effet :

$$v = -\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt}(t) = k_{\text{app}} [\text{I}_3^-]^0 = k_{\text{app}}$$

L'intégration de cette équation différentielle donne :

$$[\text{I}_3^-](t) = [\text{I}_3^-]_0 - k_{\text{app}} t$$

En utilisant la loi de BEER-LAMBERT, on peut faire apparaître l'absorbance.

$$A(t) = A_0 - k_{\text{app}} \ell \varepsilon \cdot t$$

Le tracé de $A = f(t)$ étant bien une droite, le modèle de l'ordre nul en triiodures est vérifié :

$$\beta = 0$$

Rapport : Au risque de me répéter : l'équation différentielle (avec ordre supposé) et son intégration sont **obligatoires** sur la copie.

III.4.

- **Expérience a :** $k_{\text{app},a} = k [\text{H}^+]_a^\gamma \cdot [\text{prop}]_a^\alpha$
- **Expérience b :** $k_{\text{app},b} = k [\text{H}^+]_b^\gamma \cdot [\text{prop}]_b^\alpha = 2 \times k [\text{H}^+]_a^\gamma \cdot [\text{prop}]_a^\alpha$

On a alors $\frac{k_{\text{app},b}}{k_{\text{app},a}} = 2$ et $\ln\left(\frac{k_{\text{app},b}}{k_{\text{app},a}}\right) = \ln(2) = \alpha \ln\left(\frac{[\text{prop}]_b}{[\text{prop}]_a}\right) = \alpha \ln(2)$. On en déduit

$$\alpha = 1$$

On fait le même raisonnement entre les **expériences a et c** (cette fois c'est la quantité de H^+ qui varie) et on trouve $\gamma = 1$.

Rapport : Question peu abordée, jamais traitée correctement.

III.5. La loi de vitesse s'écrit alors :

$$v = k [\text{H}^+] \cdot [\text{prop}]$$

III.6. L'équilibre (1) étant rapidement établi :

$$v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1 \cdot [\text{A}] \cdot [\text{H}^+] = k_{-1} \cdot [\text{AH}^+]$$

D'après la relation de GULDBERG et WAAGE, on fait apparaître la constante thermodynamique d'équilibre et on obtient la relation :

$$K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{AH}^+]}{[\text{A}] \cdot [\text{H}^+]}$$

Rapport : Question rarement traitée.

III.7. L'étape (2) étant l'étape cinétiquement déterminante, c'est elle qui impose la vitesse de la transformation. Autrement dit :

$$v = v_2 = k_2 \cdot [\text{AH}^+]$$

En revanche, AH^+ étant un IR, il faut l'éliminer de la loi de vitesse. On utilise alors le résultat de la question précédente, d'où :

$$v = \underbrace{\frac{k_2 k_1}{k_{-1}}}_{k} [\text{A}] \cdot [\text{H}^+] = k [\text{A}] \cdot [\text{H}^+]$$

On retrouve bien une loi de vitesse semblable à ce qui est déterminé par l'expérience.

Rapport : Question rarement traitée.