

PSI* 2023 - 2024
DM/DS de chimie
Pour le mardi 19 mars 2024 au plus tard

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DES TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.
ECOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI).

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PSI

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit

Sujet mis à la disposition des concours : Télécom SudParis (ex INT), ENSTIM, TPE-EIVP.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE - Filière PSI

Cet énoncé comporte 7 pages de texte.

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 expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

LE SOUFRE

Les données numériques nécessaires à la résolution du problème sont regroupées à la fin de l'énoncé.

Le soufre est un élément chimique de la famille des chalcogènes, de symbole S et de numéro atomique 16.

On le trouve dans beaucoup de minéraux (sulfures et sulfates) et même sous forme native, particulièrement dans les régions volcaniques.

I. Structure électronique du soufre et de composés oxygénés du soufre.

1- Donner la structure électronique de l'atome de soufre dans l'état fondamental ou, au moins, son nombre d'électrons de valence.

On considère les espèces suivantes : SO_3 , $SOCl_2$, SO_4^{2-} , l'atome de soufre est l'atome central et tous les autres atomes lui sont directement liés.

- 2- Proposer une structure électronique de Lewis pour chacune de ces trois espèces. On rappelle que le soufre peut être « hypervalent » et former jusqu'à 6 liaisons (simples ou doubles)
- 3- Représenter leur géométrie en justifiant grâce à la méthode VSEPR.

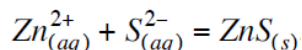
II. Structure cristalline de la blende.

Le principal minerai de zinc est le sulfure de zinc ZnS de type blende. La blende, appelée aussi sphalérite, est la variété allotropique du sulfure de zinc qui cristallise dans le système cubique. Dans le cristal de blende ZnS, les ions Zn^{2+} et S^{2-} jouent des rôles symétriques. On peut ainsi décrire la maille de ce cristal comme constituée d'un réseau cubique à faces centrées d'ions S^{2-} avec occupation de la moitié des sites tétraédriques par les ions Zn^{2+} .

- 4- Dessiner la maille conventionnelle et donner la coordinence des ions Zn^{2+} et S^{2-} .
- 5- Donner la formule littérale de la masse volumique ρ de la blende en fonction du paramètre a de la maille, de la constante d'Avogadro N_A et des masses molaires du zinc $M(Zn)$ et du soufre $M(S)$.
- 6- Calculer la plus petite distance entre les ions Zn^{2+} et S^{2-} dans la structure blende en fonction du paramètre a de la maille. La comparer aux rayons ioniques donnés et interpréter ce résultat.

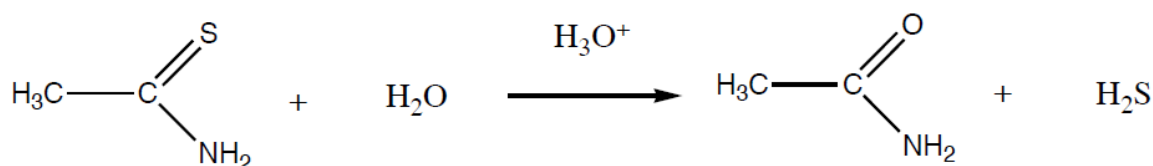
III. Précipitation du sulfure de zinc.

Il est possible de précipiter ZnS dans l'eau selon la réaction



On notera K_s la constante de solubilité correspondante.

Afin de mieux contrôler la taille et la morphologie des particules de ZnS, on a recours à une précipitation dite homogène où l'on génère H_2S in-situ par décomposition à chaud de thioacétamide TAA en milieu acide selon la réaction globale :



La cinétique de décomposition suit une loi du type :

$$-\frac{d[\text{TAA}]}{dt} = k[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{TAA}]$$

la constante cinétique k dépendant de la température selon une loi de type Arrhenius.

Dans la suite nous ferons les hypothèses suivantes :

- le milieu est chauffé instantanément à la date $t=0$ à la température de travail T_0 , qui reste fixe pendant toute l'expérience.
- $[\text{H}_3\text{O}^+]$ peut être considéré comme constant pendant toute l'expérience.

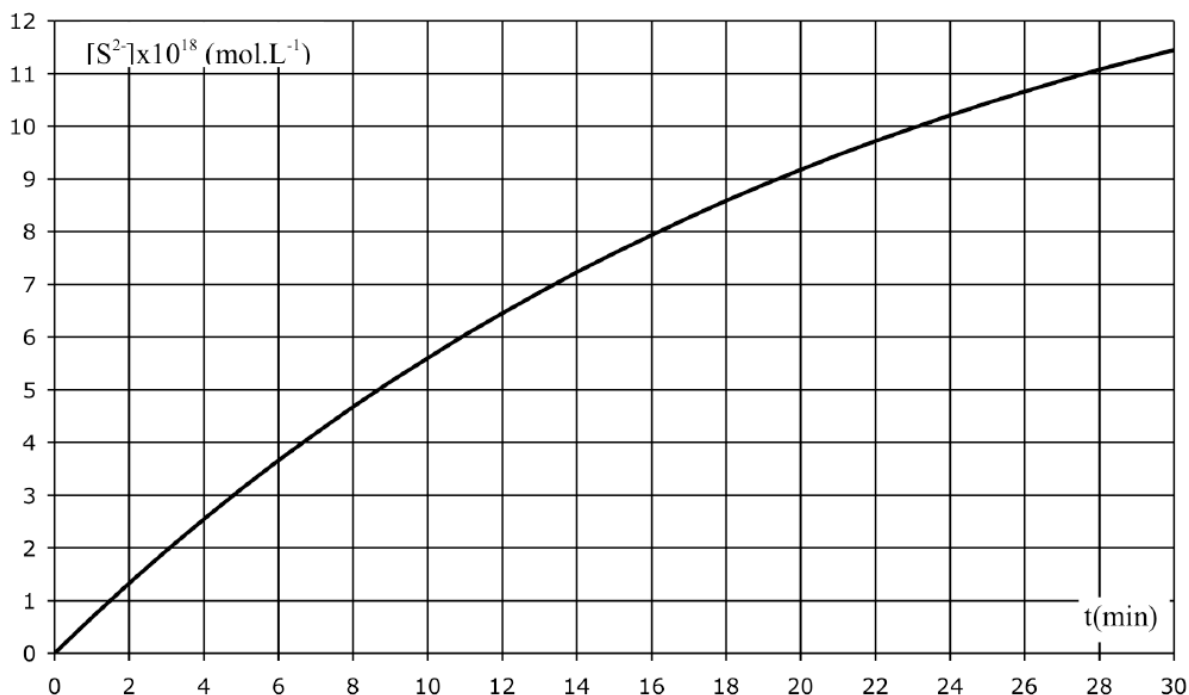
7- A quoi sert la première hypothèse dans la modélisation de l'expérience ? Dans quelle(s) condition(s) est-elle valide ?

8- Dans quelles conditions expérimentales la seconde hypothèse est-elle réaliste ?

9- En l'absence de tout phénomène de précipitation, exprimer la concentration en ions sulfures $[S^{2-}]$ en fonction du temps t , de $[TAA]_0$ la concentration initiale en TAA, de $[H_3O^+]$ et des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} de H_2S .

Dans les conditions : $[TAA]_0 = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $pH=1$

on obtient selon le modèle précédent la courbe $[S^{2-}] = f(t)$ suivante :



10- Sachant que l'asymptote de cette courbe est proche de $[S^{2-}]_{t=\infty} = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, déterminer la valeur de k .

On suppose que le milieu contient également du nitrate de zinc à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On donne $K_s = 10^{-20}$ dans les conditions de l'expérience. Un précipité commence à être détecté à la date $t = 3 \text{ min}$.

11- Montrer par un raisonnement thermodynamique utilisant l'enthalpie libre de réaction que la précipitation a bien eu lieu à cette date.

12- A l'aide d'hypothèses simples, donner une estimation du temps nécessaire pour précipiter tout le zinc sous forme de sulfure.

IV. Détermination de grandeurs thermodynamiques relatives à des composés du soufre.

A) On définit l'enthalpie standard de dissociation d'une liaison A-B comme étant l'enthalpie standard de la réaction : $(A-B)_{gaz} = A_{gaz} + B_{gaz}$, A et B représentant des atomes ou des groupes d'atomes. On peut alors relier les valeurs moyennes d'enthalpies standard de dissociation des liaisons à l'enthalpie standard d'une réaction en dissociant les molécules de réactifs en atomes dans une première étape puis en formant à partir de ces atomes les liaisons des molécules de produits dans une seconde étape.

Nous nous proposons ici de calculer l'enthalpie standard de formation de COS à partir de données thermodynamiques sur CO_2 et CS_2 . Le sulfure de carbone, de formule CS_2 , est un solvant chimique très toxique. C'est un liquide dense et volatil, avec un haut degré d'inflammabilité dans l'air et un point d'autoignition bas.

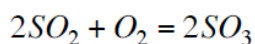
13- Calculer l'enthalpie standard de formation du sulfure de carbone gazeux CS_2 , sachant que l'enthalpie massique de vaporisation de CS_2 est de $360 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

14- Ecrire la formule de Lewis du sulfure de carbone et calculer l'enthalpie de dissociation de la liaison entre le carbone et le soufre dans cette molécule.

15- Déterminer l'enthalpie de dissociation de la liaison entre le carbone et l'oxygène dans la molécule de dioxyde de carbone CO_2 .

16- Dédurre des résultats précédents l'enthalpie standard de formation de l'oxysulfure de carbone gazeux COS.

B) Dans le schéma simplifié de la synthèse de l'acide sulfurique H_2SO_4 , le réacteur catalytique est le siège de l'équilibre suivant :



Dans le domaine de température considéré, tous les composés sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits.

17- Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction à 298 K. Commenter les signes des deux valeurs obtenues.

18- Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température, en supposant l'enthalpie et l'entropie standard de réaction indépendantes de la température.

19- En déduire que la constante d'équilibre thermodynamique K° associée à l'équilibre étudié peut s'écrire sous la forme (avec T en Kelvin) :

$$\ln K^\circ = \frac{2,38 \cdot 10^4}{T} - 22,5$$

20- Indiquer en les justifiant les conséquences respectives des actions suivantes sur l'équilibre étudié :

- Augmentation de la température à pression totale et composition constantes.

- Augmentation de la pression totale à température et composition constantes.
- Introduction de diazote à température, quantités de matière des composés chimiques intervenant dans la réaction et pression constantes.

V Teneur en SO₂ d'un effluent gazeux.

Le dioxyde de soufre (SO₂) est un polluant atmosphérique. Pour lutter contre cette pollution on peut agir de manière préventive en diminuant la teneur en soufre des produits pétroliers mais aussi de manière curative en traitant les effluents (fumées et rejets industriels) avant leur libération dans l'atmosphère.

On désire contrôler la teneur en SO₂ dans l'effluent gazeux d'une cheminée. Le dioxyde de soufre étant très soluble dans l'eau, on fait barboter lentement un volume de 0,1 m³ d'air, prélevé à proximité de la sortie de la cheminée, dans 50 mL d'eau distillée de façon à obtenir 50 mL d'une solution aqueuse incolore de dioxyde de soufre.

On réalise ensuite un dosage redox de cette préparation par une solution acidifiée de permanganate de potassium (K⁺, MnO₄⁻) de couleur violette et de concentration molaire volumique $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le volume de la solution de permanganate de potassium versé pour obtenir l'équivalence est $V_1 = 12 \text{ mL}$.

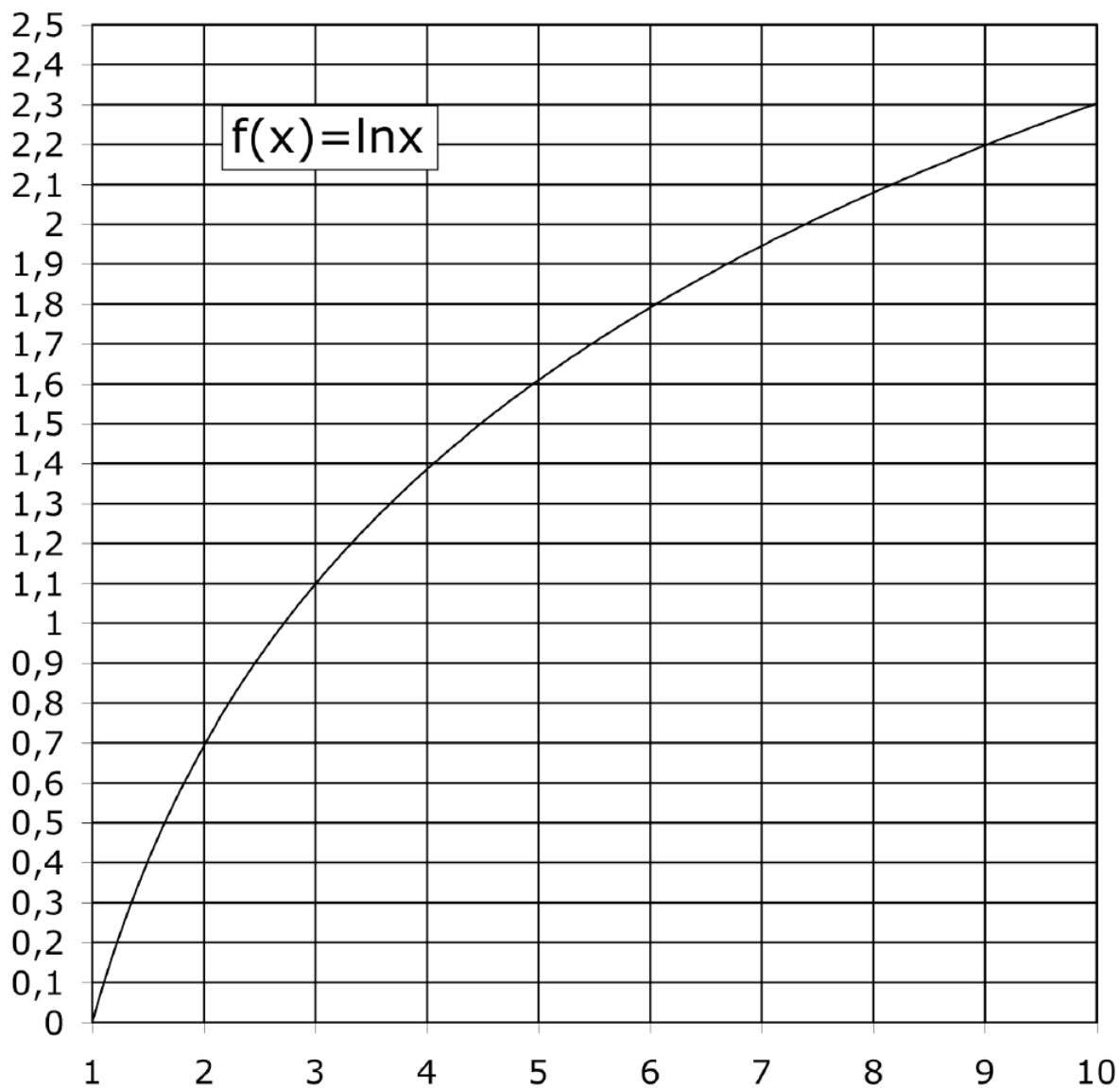
21- Ecrire les demi-équations pour les deux couples rédox concernés puis l'équation globale de la réaction intervenant lors du dosage. Comment repère-t-on l'équivalence ?

22- Calculer le nombre de moles de SO₂ par m³ de l'effluent gazeux analysé. Conclure en sachant que les normes européennes fixent une teneur maximale de 250 µg/m³.

Données :

Approximations numériques :

$$\sqrt{2} \approx \frac{10}{7} \quad \sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$$



Numéros atomiques : $Z(\text{C}) = 6$, $Z(\text{O}) = 8$, $Z(\text{S}) = 16$ et $Z(\text{Cl}) = 17$

Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12$, $M(\text{O}) = 16$ et $M(\text{S}) = 32$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Chimie – Filière PSI

Constante de Nernst à 298 K :

$$\ln 10 \times \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

Structure de la blende :

- Paramètre de maille $a = 540 \text{ pm}$
- Rayons ioniques $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$ et $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$

Enthalpies molaires de formation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K :

$\text{CS}_2 \text{ (l)}$	C (g)	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	O (g)	S (g)
88	717	- 393	249	277

Données thermodynamiques à 298 K :

	$\text{SO}_2 \text{ (g)}$	$\text{O}_2 \text{ (g)}$	$\text{SO}_3 \text{ (g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	- 297	0	- 396
$S^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	248	205	257

Potentiels standards E° à 298 K (à $\text{pH} = 0$) :

$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2) = 0,17 \text{ V}$

FIN DE L'ENONCE