Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2008, filière MP

Chimie

Ce que traite le sujet

- A. Atomes et molécules intervenant dans la formation du trioxyde de soufre
- B. Utilisation des sulfates en chimie analytique
- C. Étude de la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre

Copie non officielle du sujet, à partir de la page suivante.

Copie du sujet officiel dont l'en-tête du concours a été retiré ; le contenu de l'énoncé est complet.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/mp/2008/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

*Les calculatrices sont **autorisées***

* * *

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.
Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

* * *

L'acide sulfurique (H_2SO_4) est un produit très utilisé en chimie et très important du point de vue industriel. En France, la matière première de sa fabrication est le soufre qui est lui-même préparé à partir du sulfure d'hydrogène (H_2S) provenant de la désulfuration du gaz naturel. L'acide sulfurique est ensuite obtenu en trois étapes :

$$S_{(g)} \xrightarrow{\text{Oxydation}} SO_2 \xrightarrow{\text{Oxydation}} SO_3 \xrightarrow{\text{Hydratation}} H_2SO_4$$

Dans ce problème nous étudierons l'étape d'oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) en trioxyde de soufre (SO_3) ainsi que l'utilisation des ions sulfate $\left(SO_4^{2-} \right)$ en chimie analytique.

A. ÉTUDE DES ATOMES ET DES MOLÉCULES INTERVENANT DANS LA RÉACTION DE FORMATION DU TRIOXYDE DE SOUFRE

Données spécifiques à la partie A

- Numéro atomique de l'oxygène : Z = 8.
- Numéro atomique du soufre : Z =16.
- L'acide sulfureux (H_2SO_3) est un diacide faible dont les constantes d'acidité sont à 25°C : $K_{a,1} = 10^{-1,8}$ et $K_{a,2} = 10^{-7,2}$.
- Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$.
- L'activité des espèces en solution aqueuse sera assimilée à leur concentration molaire exprimée en $mol.L^{-1}$.

A-1. Indiquer la configuration électronique dans son état fondamental :

A-1-1. De l'atome d'oxygène.

A-1-2. De l'atome de soufre.

A-2. Étude de la molécule de dioxyde de soufre (SO_2).

A-2-1. Écrire une représentation de Lewis de la molécule de dioxyde de soufre (S est l'atome central) et en déduire sa formule VSEPR (AX_nE_m).

A-2-2. Déduire de la question A-2-1 la géométrie de la molécule de dioxyde de soufre et la dessiner en faisant apparaître les doublets liants et les doublets non liants éventuels.

A-2-3. En justifiant votre réponse, indiquer, parmi les 6 valeurs suivantes, celle qui correspond à l'angle $\widehat{OSO}$ dans la molécule de dioxyde de soufre : 90° ; 107° ; 109,5° ; 119,5° ; 120° ; 125°.

A-2-4. Lors de sa dissolution dans l'eau, le dioxyde de soufre se transforme totalement en acide sulfureux selon la réaction : $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$.

A-2-4-1. Écrire les réactions de dissociation en milieu aqueux de ce diacide faible.

A-2-4-2. Après avoir fait barboter, à 25°C, du dioxyde de soufre dans de l'eau pure, on obtient une solution aqueuse de pH = 2,5. Les espèces susceptibles d'être présentes dans le milieu sont exclusivement : H_2O ; H_3O^+ ; HO^- ; H_2SO_3 ; HSO_3^- et SO_3^{2-}.

A-2-4-2-1. Écrire l'équation bilan traduisant l'électroneutralité de la solution.

A-2-4-2-2. Calculer les concentrations molaires : $\left[H_2SO_3\right]$; $\left[HSO_3^-\right]$ et $\left[SO_3^{2-}\right]$.

A-3. Étude de la molécule de trioxyde de soufre (SO_3).

A-3-1. Écrire une représentation de Lewis de la molécule de trioxyde de soufre (S est l'atome central) et en déduire sa formule VSEPR (AX_nE_m).

A-3-2. Déduire de la question A-3-1 la géométrie de la molécule de trioxyde de soufre et la dessiner en faisant apparaître les doublets liants et les doublets non liants éventuels.

A-3-3. En justifiant votre réponse, indiquer, parmi les 6 valeurs suivantes, celle qui correspond à l'angle $\widehat{OSO}$ dans la molécule de trioxyde de soufre : 90° ; 107° ; 109,5° ; 119,5° ; 120° ; 125°.

B. UTILISATION DES SULFATES EN CHIMIE ANALYTIQUE

Données spécifiques à la partie B

- La température est égale à 25°C. Toutes les constantes d'équilibre sont données à 25°C.
- Le sulfate de baryum ($BaSO_4$) est un sel peu soluble dans l'eau qui a pour produit de solubilité : $K_s = 10^{-9,97}$.
- Le nitrate de baryum et le sulfate de sodium sont des sels solubles totalement dissociés en phase aqueuse.
- L'acide sulfurique se comporte en phase aqueuse comme un diacide. Sa première acidité est forte ; la réaction : $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$ est totale. Sa seconde acidité associée à l'équilibre : $HSO_4^- + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} SO_4^{2-} + H_3O^+$ a pour constante d'équilibre $K_{a,3} = 10^{-2}$.

- L'activité des espèces en solution aqueuse intervenant dans les réactions sera assimilée à leur concentration molaire exprimée en $mol.L^{-1}$.

Les ions baryum (Ba^{2+}) présents dans une solution peuvent être dosés en versant une solution contenant des ions sulfate. L'équivalence est souvent détectée en suivant la conductivité de la solution contenue dans le bécher.

B-1. Écrire l'équation bilan traduisant la réaction de dosage.

B-2. Lors du dosage de V_{b1} = 50,00 mL d'une solution de nitrate de baryum par une solution de sulfate de sodium de concentration molaire $C_0 = 0,0100\ mol.L^{-1}$ un volume équivalent (V_{eq0}) de 20,00 mL est obtenu. Le pH de la solution reste lors de ce dosage supérieur à 7.

B-2-1. Exprimer le rapport : $\left[HSO_4^-\right]/\left[SO_4^{2-}\right]$ en fonction du pH de la solution et calculer sa valeur numérique pour $pH = 7$.

B-2-2. Pour $pH > 7$, la concentration molaire en HSO_4^- est-elle négligeable devant celle en SO_4^{2-} ?

B-2-3. Calculer la concentration molaire en baryum (C_{b1}) de la solution analysée.

B-2-4. Calculer la concentration molaire en baryum dans la solution à l'équivalence.

B-2-5. Déduire des questions précédentes le pourcentage molaire de baryum restant en solution à l'équivalence.

C. ÉTUDE DE LA RÉACTION D'OXYDATION DU DIOXYDE DE SOUFRE

Données spécifiques à la partie C

- T (K) = θ (°C) + 273,15 1 bar = 10^5 Pa
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,3145\ J.mol^{-1}.K^{-1}$
- Pression standard de référence : P° = 1 bar
- Tous les composés sont des gaz parfaits dont la capacité calorifique est considérée indépendante de la température.

Propriétés thermodynamiques des composés dans l'état gaz parfait

Composé	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ_{25°C}$ ($J.mol^{-1}$)	Entropie molaire standard $S^\circ_{25°C,\ 1\ bar}$ ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	Capacité calorifique molaire isobare C_P° ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
SO_2	- 296 800	248,0	47,8
O_2	0	205,0	31,6
SO_3	- 395 700	256,4	65,3
N_2	0	191,5	29,8

En phase gazeuse l'oxydation du dioxyde de soufre conduit à la formation de trioxyde de soufre selon la réaction équilibrée ci-dessous :

$$2\ SO_2 + O_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2\ SO_3 \qquad [1]$$

C-1. Calculer à $T_0 = 298{,}15$ K :

C-1-1. L'enthalpie standard de la réaction [1] : $\Delta_r H^\circ(T_0)$.

C-1-2. L'enthalpie libre standard de la réaction [1] : $\Delta_r G^\circ(T_0)$.

C-1-3. La constante d'équilibre $K^0(T_0)$.

C-2. Calculer à $T_1 = 750$ K l'enthalpie standard de la réaction [1] : $\Delta_r H^\circ(T_1)$.

C-3. Un système constitué de dioxyde de soufre, de dioxygène et de trioxyde de soufre, est à l'équilibre à la température T_1. Quand on élève la température, à pression constante, la réaction [1] évolue-t-elle dans le sens 1 ou dans le sens 2 ? Justifier brièvement votre réponse.

C-4. En justifiant brièvement votre réponse, indiquer qualitativement l'influence, à température constante, de la pression totale sur le taux de conversion à l'équilibre du dioxyde de soufre.

C-5. À la température $T_1 = 750$ K, la constante d'équilibre de la réaction [1] est $K^0(T_1) = 10\,050$. Déduire de la valeur de la constante d'équilibre la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction [1] à la température T_1 : $\Delta_r G^\circ(T_1)$.

C-6. Un mélange est initialement constitué par 100 moles de dioxyde de soufre et par 50 moles de dioxygène. La réaction [1] conduit, sous la pression P_1 et à la température $T_1 = 750$ K, à un état d'équilibre caractérisé par un avancement $\xi_1 = 48$ moles.

C-6-1. Calculer la quantité de matière de chaque composé à l'équilibre.

C-6-2. Exprimer les pressions partielles P_{SO_3} ; P_{SO_2} et P_{O_2} en fonction de la pression totale P_1.

C-6-3. Calculer, à partir de la constante d'équilibre $K^0(T_1)$, la valeur numérique de la pression P_1.

C-7. Un mélange gazeux sortant d'un four a la composition molaire suivante : 8 % de dioxyde de soufre, 12 % de dioxygène et 80 % de diazote. Ce mélange gazeux est introduit en continu dans un convertisseur fonctionnant en régime stationnaire et à pression constante au sein duquel l'oxydation de SO_2 en SO_3 est réalisée selon la réaction [1]. Le diazote se comporte comme un gaz inerte. Pour traiter ce problème (parties C-7-1 et C-7-2) on considérera 100 moles de mélange gazeux à l'entrée du convertisseur à la température $T_1 = 750$ K.

C-7-1. Le convertisseur fonctionnant de façon isotherme à la température $T_1 = 750$ K, on observe que 98 % du SO_2 est oxydé en SO_3.

C-7-1-1. Déduire du taux de conversion du SO_2, la quantité de matière de chaque constituant à la sortie du convertisseur.

C-7-1-2. Quelle est la valeur de l'avancement ξ_2 de la réaction [1] ?

C-7-1-3. Exprimer, en fonction de la pression P_2 régnant dans le convertisseur, les diverses pressions partielles à sa sortie : P_{SO_3} ; P_{SO_2} ; P_{O_2} et P_{N_2}.

C-7-1-4. En considérant que l'état d'équilibre est établi à la sortie du convertisseur, déterminer la valeur de la pression de fonctionnement P_2.

C-7-1-5. Calculer la chaleur échangée par le convertisseur avec l'extérieur.

C-7-2. On considère maintenant un convertisseur fonctionnant de façon adiabatique sous une pression constante égale à 1 bar. Le mélange gazeux étant toujours introduit à 750 K, on observe que 60% du SO_2 est oxydé en SO_3.

C-7-2-1. Quelle est la valeur de l'avancement ξ_3 de la réaction [1] ?

C-7-2-2. Déduire de la valeur de l'avancement ξ_3 et du bilan énergétique, la valeur de la température T_2 des gaz à leur sortie du convertisseur.

C-7-2-3. Calculer le quotient réactionnel π de la réaction [1] à la sortie du convertisseur.

C-7-2-4. Calculer la constante d'équilibre $K^0(T_2)$ de la réaction [1] à la température T_2.

C-7-2-5. Comparer les valeurs de π et de $K^0(T_2)$ et conclure.

Fin de l'énoncé.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Titrages et dosages
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/mp