Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2011, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : l'élément hydrogène
- Partie B : l'élément oxygène
- Partie C : dosage d'une solution de peroxyde d'hydrogène
- Partie D : production du dihydrogène par vaporeformage du méthane

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/mp/2011/chimie

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

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE MP

CHIMIE

Durée : 2 heures

N.B. : 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.

Les calculatrices sont autorisées

ÉTUDE DE MOLÉCULES CONTENANT LES ÉLÉMENTS HYDROGÈNE OU / ET OXYGÈNE

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers (75 % en masse). C'est le principal constituant de la matière vivante et il représente 63 % des atomes du corps humain. Le dihydrogène constitue un vecteur énergétique susceptible d'alimenter les piles à combustible ou d'être utilisé directement dans les moteurs à combustion. Sa production par vaporeformage du méthane fait l'objet de la partie D. Le tritium et le deutérium sont à la base des réactions de fusion nucléaire. Le tritium est utilisé dans les piles bêta-voltaïques que l'on trouve dans certains satellites. La réaction de désintégration du tritium est abordée dans la partie A.
L'oxygène est un élément d'une grande importance tant biologique qu'industrielle (respiration, combustion…). C'est l'élément le plus abondant de l'écorce terrestre où il représente 47 % des atomes. Les molécules d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, étudiées dans la partie B, sont des oxydants très largement utilisés dans les procédés de production d'eau potable. La partie C est consacrée au dosage des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène.

Données communes à l'ensemble de l'épreuve

- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}3145\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$
- $T(K) = \theta(°C) + 273{,}15$
- $1\ bar = 10^5\ Pa$
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02214{\cdot}10^{23}\ mol^{-1}$

A. ÉTUDE DE L'ÉLÉMENT HYDROGÈNE

Données spécifiques à la partie A

- Masse molaire atomique de l'isotope ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$: 1,007825 g·mol^{-1}
- Masse molaire atomique de l'isotope ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$ (ou deutérium) : 2,014102 g·mol^{-1}
- Masse molaire atomique de l'isotope ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ (ou tritium) : 3,016049 g·mol^{-1}
- Période du tritium : 12,32 ans.
- 1 an = 365 jours
- 1 becquerel (symbole Bq) = 1 désintégration par seconde.
- 1 curie (symbole Ci) = 3,7.10^{10} Bq
- À 20 °C et 1,5 bar le dihydrogène est un gaz parfait.

A-1. L'hydrogène naturel est constitué de 99,985 % molaire d'isotope ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$ et de 0,015 % molaire de deutérium (isotope ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$).

A-1-1. Déduire de la composition isotopique de l'hydrogène naturel, la valeur numérique de la masse molaire du dihydrogène.

A-1-2. Calculer la masse volumique, exprimée en kg·m^{-3}, du dihydrogène gazeux pris à 20 °C sous une pression égale à 1,5 bar.

A-1-3. Déterminer la fraction massique en deutérium dans l'hydrogène naturel.

A-2. Le tritium (isotope ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$) est un isotope radioactif de l'hydrogène. C'est un émetteur β^-. Il se désintègre en émettant un électron et un noyau contenant 2 protons et un neutron. L'activité ($A(t)$) d'une source de tritium est : $A(t) = -\dfrac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} = \lambda\ N(t)$.

Dans l'expression ci-dessus, $N(t)$ représente le nombre d'atomes de tritium présents dans la source à l'instant t et λ est la constante de désintégration du tritium.

La période (T) d'un radioélément est le temps au bout duquel le nombre d'atomes radioactifs est divisé par 2 ($N(T) = N(t = 0) / 2$).

A-2-1. Indiquer le nom de l'élément dont le noyau est émis lors de la désintégration du tritium.

A-2-2. Établir la relation entre la période (T) d'un radioélément et sa constante de désintégration (λ).

A-2-3. Calculer la constante de désintégration, exprimée en s^{-1}, du tritium.

A-2-4. Calculer le nombre d'atomes de tritium présents dans une source radioactive contenant 10^{-3} mg de tritium.

A-2-5. Déduire des questions précédentes, l'activité, exprimée en Bq d'une part et en Ci d'autre part, de la source contenant 10^{-3} mg de tritium.

A-2-6. Calculer le temps, exprimé en années, au bout duquel l'activité de la source ci-dessus est divisée par 100.

B. ÉTUDE DE L'ÉLÉMENT OXYGÈNE

B-1. Écrire la structure électronique de l'atome ${}^{16}_{8}\mathrm{O}$ dans son état fondamental.

B-2. L'oxygène existe à l'état naturel sous la forme de trois isotopes de nombres de masse respectifs 16, 17 et 18. Indiquer la composition (nombre de protons et nombre de neutrons) du noyau de l'isotope ${}^{18}_{8}\mathrm{O}$.

B-3. Le plus abondant des corps purs simples formés avec l'oxygène est le dioxygène O_2. Proposer une formule de Lewis pour la molécule de dioxygène.

B-4. L'ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sont des molécules très utilisées pour le traitement des eaux à potabiliser.

B-4-1. Proposer une formule de Lewis pour la molécule d'ozone (cette molécule n'est pas cyclique et les 3 atomes d'oxygène respectent la règle de l'octet) et en déduire sa formule AX_nE_m associée au modèle de la répulsion des paires d'électrons de valence de Gillespie (formule VSEPR).

B-4-2. Déduire de la question B-4-1 la géométrie de la molécule d'ozone et la dessiner en faisant apparaître les doublets liants et les doublets non liants éventuels.

B-4-3. En justifiant votre réponse, indiquer, parmi les 6 valeurs suivantes, celle qui correspond à l'angle formé par les 3 atomes d'oxygène dans la molécule d'ozone : 90° ; 109,5° ; 117° ; 120° ; 178° ; 180°.

B-4-4. Proposer une formule de Lewis pour la molécule de peroxyde d'hydrogène (les 2 atomes d'oxygène respectent la règle de l'octet) et indiquer le nombre d'oxydation de l'oxygène dans cette molécule.

C. DOSAGE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Données spécifiques à la partie C

- L'activité des espèces en solution aqueuse sera assimilée au rapport entre leur concentration exprimée en $mol \cdot L^{-1}$ et la concentration de référence $C_0 = 1\ mol \cdot L^{-1}$.
- Activité du solvant : $a_{H_2O} = 1$.
- Les équations bilan des réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse seront écrites en faisant intervenir exclusivement H_2O et H_3O^+ (elles ne feront apparaître ni H^+ ni HO^-).
- Potentiels standards des couples rédox par rapport à l'électrode standard à hydrogène :
  - $E°(H_2O_2 / H_2O) = 1,77$ V
  - $E°(S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) = 0,09$ V
  - $E°(I_2 / I^-) = 0,62$ V
- Ln (10) R T / F = 0,060 V à 25 °C.
- La température est égale à 25 °C.
- Masse molaire de l'iodure de potassium : $M(KI) = 166,00\ g \cdot mol^{-1}$.
- Concentration molaire de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène : $C_B = 0,040\ mol \cdot L^{-1}$.

Pour réaliser ce dosage, le mode opératoire suivant est utilisé :

- Introduire successivement dans un erlenmeyer : V_A = 5,00 mL de solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration molaire $C_A = 2,00\ mol \cdot L^{-1}$; m_1 = 0,500 g d'iodure de potassium ; V_B = 10,00 mL de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration molaire égale à C_B.
- Attendre 10 minutes puis doser le diiode formé au moyen d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2\ Na^+$; $S_2O_3^{2-}$) de concentration molaire $C_T = 0,0500\ mol \cdot L^{-1}$.

C-1. Écrire la demi-équation électronique du couple H_2O_2 / H_2O dans le sens de la réduction.

C-2. Potentiel du couple peroxyde d'hydrogène / eau

C-2-1. Exprimer ce potentiel pour une solution aqueuse contenant du peroxyde d'hydrogène à la concentration molaire C_B.

C-2-2. Calculer pour $C_B = 0{,}040\ mol{\cdot}L^{-1}$ la valeur numérique de ce potentiel :

C-2-2-1. Quand le pH de la solution est égal à 2,0.

C-2-2-2. Quand le pH de la solution est égal à 8,0.

C-2-2-3. Pour réaliser la réduction du peroxyde d'hydrogène, vaut-il mieux se placer en milieu acide ou en milieu basique ? Justifier votre réponse.

C-3. Potentiel du couple diiode / iodure

C-3-1. Écrire la demi-équation électronique du couple I_2 / I^- dans le sens de l'oxydation.

C-3-2. Calculer le potentiel de ce couple pour une solution aqueuse ayant pour concentrations molaires $[I^-] = 0{,}030\ mol{\cdot}L^{-1}$ et $[I_2] = 0{,}0010\ mol{\cdot}L^{-1}$.

C-4. Complexation du diiode par les ions iodures

L'équation bilan traduisant cette réaction de complexation est : $I_2 + I^- = I_3^-$. Sa constante d'équilibre à 25 °C est K° = 750. Le diiode étant peu soluble dans l'eau (solubilité égale à $1{,}34{\cdot}10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}$ à 25 °C) alors que I_3^- l'est, cette réaction de complexation permet, en présence d'ions I^-, d'éviter la formation de diiode solide lors de l'oxydation de I^-.

C-4-1. Calculer la concentration molaire $[I_3^-]$ de la solution aqueuse de la question C-3-2 caractérisée à l'équilibre par $[I^-] = 0{,}030\ mol{\cdot}L^{-1}$ et $[I_2] = 0{,}0010\ mol{\cdot}L^{-1}$.

C-4-2. Écrire la demi-équation électronique du couple I_3^- / I^- dans le sens de l'oxydation.

C-4-3. Calculer le potentiel standard du couple I_3^- / I^-.

C-4-4. Écrire l'équation bilan traduisant l'oxydation des ions I^- en I_3^- par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide.

C-4-5. Exprimer, en fonction des potentiels standard des couples redox mis en jeu, la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur numérique.

C-5. Dosage par le thiosulfate de sodium

C-5-1. Écrire la demi-équation électronique du couple $S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$ dans le sens de l'oxydation.

C-5-2. Écrire l'équation bilan traduisant la réduction des ions I_3^-, formés lors de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions iodures, par le thiosulfate.

C-5-3. Calculer le volume de solution de thiosulfate (V_T) qu'il faut verser pour réduire tous les ions I_3^- en I^-.

D. PRODUCTION DU DIHYDROGÈNE PAR VAPOREFORMAGE DU MÉTHANE

Données spécifiques à la partie D

- Tous les composés seront assimilés à des gaz parfaits.
- Pression standard : P° = 1 bar.
- Données thermodynamiques

Composé	H_2O (g)	CH_4 (g)	CO (g)	H_2 (g)	CO_2 (g)
Enthalpie libre molaire standard $G°(1100\,K)\ (J\cdot mol^{-1})$	- 472 020	- 309 280	- 347 000	- 162 300	- 656 650
Enthalpie molaire standard $H°(1100\,K)\ (J\cdot mol^{-1})$	- 211 630	- 28 580	- 85 500	+ 23 710	- 354 680

D-1. Le vaporeformage du méthane issu du gaz naturel est réalisé à T_1 = 1 100 K sous une pression égale à 5 bar en faisant réagir le méthane avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur à base de nickel. L'équation bilan de la réaction équilibrée mise en jeu est :

$$CH_4\ (g) + H_2O\ (g) = CO\ (g) + 3\ H_2\ (g) \quad [1]$$

D-1-1. Calculer l'enthalpie libre standard à T_1 de la réaction [1].
D-1-2. Déduire de la question précédente sa constante d'équilibre : $K_1°(T_1)$.
D-1-3. Exprimer la constante d'équilibre $K_1°(T_1)$, en fonction des pressions partielles à l'équilibre, des composés intervenant dans l'équation bilan.
D-1-4. Calculer l'enthalpie standard de la réaction [1] à la température T_1.
D-1-5. Cette réaction est-elle exothermique ou endothermique ?
D-1-6. En justifiant votre réponse, indiquer qualitativement l'influence, à pression constante, de la température sur l'avancement à l'équilibre de la réaction [1].
D-1-7. En justifiant votre réponse, indiquer qualitativement l'influence, à température constante, de la pression totale sur l'avancement à l'équilibre de la réaction [1].
D-1-8. Calculer l'entropie standard de la réaction [1] à la température T_1.
D-1-9. Expliquer pourquoi le signe de cette entropie standard de réaction était prévisible.

D-2. Le monoxyde de carbone formé et l'eau présente dans le réacteur réagissent pour donner du dioxyde de carbone et du dihydrogène selon l'équation bilan ci-dessous :

$$CO\ (g) + H_2O\ (g) = CO_2\ (g) + H_2\ (g) \quad [2]$$

Calculer la constante d'équilibre $K_2°(T_1)$ de cette réaction.

D-3. On introduit dans un réacteur isotherme (T_1 = 1 100 K) et isobare (P_T = 5 bar) 1 mole de méthane et 3 moles de vapeur d'eau.
D-3-1. Exprimer les quantités de matière n_{CH_4}, n_{H_2O}, n_{CO}, n_{H_2}, n_{CO_2} et n_{totale} à la sortie du réacteur en fonction des avancements ξ_1 et ξ_2 des réactions [1] et [2].
D-3-2. Pour ξ_1 = 0,965 mole et ξ_2 = 0,300 mole, calculer les quotients réactionnels Q_1 et Q_2 des réactions [1] et [2].
D-3-3. Comparer les quotients réactionnels obtenus aux constantes d'équilibre $K_1°(T_1)$ et $K_2°(T_1)$ et commenter les résultats obtenus.

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
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Titrages et dosages
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

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