Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2010, filière TSI

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A-I : incinération d'une pile bouton
- Partie A-II : pollution d'un local par du mercure liquide
- Partie B-I : structure de la matière
- Partie B-II : dosage du dioxyde de soufre dans l'air
- Partie B-III : hydrodésulfuration

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

Copie complète de l'énoncé (5 pages), sans le document réponse de la partie A-I (diagramme potentiel-pH du zinc à compléter).

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tsi/2010/chimie

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

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE TSI

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices sont autorisées.

N.B. : 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 est amené à prendre.

POLLUTION DE L'AIR

Instructions générales

- Le document réponse de la partie A-I est à rendre complété avec la copie.
- Le sujet comporte cinq parties A-I, A-II, B-I, B-II et B-III indépendantes. Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions.
- Tout résultat sera justifié.
- Un composé A en solution aqueuse est noté A, en phase solide est noté A(s), en phase liquide est noté A(liq) et en phase gazeuse est noté A(g).

A - Pollution de l'air par le mercure

Le mercure est dangereux pour la santé humaine, il affecte principalement les fonctions cérébrales et rénales. Il est toxique sous de nombreuses formes. Cette partie étudie la toxicité du mercure métallique.

Dans cette partie, la température est égale à 298 K.

Données de la partie A :

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.
- 1 F = 96 500 $C.mol^{-1}$, 1 bar = 10^5 Pa.
- Constante des gaz parfaits : R = 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Masse molaire du mercure (Hg) en $g.mol^{-1}$: 200,6.
- Température de fusion du mercure : - 39 °C sous une pression de 1 bar.
- Le mercure Hg(liq) est un liquide non miscible avec une solution aqueuse. Son activité est égale à 1 lorsqu'il est seul dans sa phase.
- Valeur limite d'exposition au mercure dans l'air des locaux de travail : 0,05 $mg.m^{-3}$.

- Conventions de frontière pour le diagramme potentiel-pH du document réponse :
  - convention (a) : à la frontière du domaine de stabilité d'un gaz, la pression partielle du gaz est prise égale à 1 bar.
  - convention (b) : à la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute, la concentration de l'espèce dissoute est prise égale à la concentration de tracé, soit ici 0,01 mol.L^{-1}.

Données à 298 K :

- Potentiels standard apparents (pour mémoire, l'équilibrage des demi équations d'oxydo-réduction en milieu aqueux est effectué grâce aux ions OH^-) :
  $E°'([Zn(OH)_4]^{2-}/Zn(s)) = -1,21$ V , $E°'(HgO(s)/Hg(liq)) = 0,10$ V.
- Produit de solubilité : $Ks(Zn(OH)_2(s)) = Ks = 10^{-17}$.
- Constante de formation globale : $Zn^{2+} + 4OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$ $Keq = \beta_4 = 10^{15,5}$.
- Produit ionique de l'eau : $Ke = 10^{-14}$.
- Potentiels standard (pour mémoire, l'équilibrage des demi équations d'oxydo-réduction en milieu aqueux est effectué grâce aux ions H^+) :
  $E°(H_2O/H_2(g)) = E°(H_3O^+/H_2(g)) = 0,00$ V , $E°(O_2(g)/H_2O) = 1,23$ V.

I - Incinération d'une pile bouton

La pile Zn(s) / $[Zn(OH)_4]^{2-}$, OH^- // OH^- / HgO(s) / Hg(liq) est miniaturisée sous forme de pile "bouton" utilisée par exemple pour l'alimentation électrique des montres, calculatrices, appareils photos et autres.

1) Diagramme potentiel-pH du zinc

On fournit sur le **document réponse (qui est à rendre complété avec la copie)** le diagramme potentiel-pH simplifié du zinc (concentration de tracé $C_0 = 0,01$ mol.L^{-1}).

(a) Sur ce diagramme, le plan est séparé en quatre zones A, B, C et D. Attribuer chacune de ces zones à une des espèces suivantes : Zn(s), Zn^{2+}, $Zn(OH)_2(s)$ et $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Justifier.

(b) A pH = 14, quelle est l'espèce dissoute majoritaire pour le zinc au degré d'oxydation II ?

(c) Calculer la valeur de pH_1, pH d'apparition de l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2(s)$).

(d) Calcul de pH_2

i) Ecrire la réaction de dissolution de $Zn(OH)_2(s)$ en milieu basique.

ii) Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de β_4 et Ks. Calculer la valeur de cette constante d'équilibre.

iii) Calculer la valeur de pH_2, pH de disparition de l'hydroxyde de zinc.

(e) On souhaite tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau. L'eau intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $H_2O/H_2(g)$ et $O_2(g)/H_2O$.

i) Calculer les potentiels de frontière de ces deux couples en utilisant la convention de frontière (a) (cf données).

ii) Tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau sur le document réponse.

iii) Indiquer les zones de prédominance des différentes espèces.

(f) Conclure quant à la stabilité du zinc métallique dans l'eau.

2) Etude de la pile

(a) Quels sont les deux couples oxydant-réducteur qui interviennent dans cette pile ?

(b) Ecrire les demi-équations oxydant-réducteur correspondantes <u>en milieu basique</u> puisque cette pile fonctionne en milieu basique.

(c) Calculer la force électromotrice standard apparente de cette pile en utilisant les potentiels standard apparents.

(d) La pile fonctionne sous les conditions de pression des gaz de 1 bar et de telle sorte que les activités des espèces figurant dans les échanges électroniques en milieu basique à pH = 14 valent 1. Montrer que, dans ces conditions, la force électromotrice de la pile est égale à la force électromotrice standard apparente. Déduire le signe des pôles et le sens des échanges électroniques.

(e) Dans les conditions précédentes (question d), écrire la réaction chimique se produisant lorsque la pile débite.

3) **Incinération de la pile**

Une pile bouton mélangée aux ordures ménagères est incinérée. Lors de la construction de cette pile, la cathode a été faite en acier, ce qui ne change rien aux réactions prévues précédemment. La pile a débité 0,1 A pendant une heure.

(a) Exprimer littéralement la quantité d'électricité fournie par la pile de deux façons différentes.

(b) En déduire une expression littérale du nombre de moles, puis de la masse de mercure formé lors de l'utilisation de la pile.

(c) Calculer cette masse de mercure.

(d) Calculer le volume d'air qui peut être pollué lors de l'incinération de cette pile sachant que la valeur limite d'exposition au mercure dans l'air des locaux de travail est de 0,05 $mg.m^{-3}$.

II - <u>Pollution d'un local par du mercure liquide</u>

Un thermomètre contenant un gramme de mercure liquide est cassé dans une pièce de 30 m^3.

1) Compte tenu de sa toxicité (rappel : la valeur limite d'exposition au mercure dans l'air des locaux de travail est de 0,05 $mg.m^{-3}$), calculer la pression partielle, Pmax, de mercure gazeux autorisée dans une pièce.

2) On appelle pression de vapeur saturante (Psat) du corps A à la température T, la pression partielle de la vapeur de A atteinte lorsque l'équilibre A(liq) = A(g) est réalisé. On étudie cet équilibre pour le mercure à 298 K pour lequel $\Delta_t G° = 31{,}8\ kJ.mol^{-1}$.

(a) Calculer la constante d'équilibre de cette transformation.

(b) Ecrire cette constante d'équilibre en fonction des activités des espèces.

(c) En déduire la pression de vapeur saturante du mercure, c'est-à-dire la pression de mercure à l'équilibre.

(d) Combien de fois la norme de pollution est elle dépassée, lorsqu'on laisse du mercure à l'air libre dans une pièce fermée si l'équilibre est établi ?

(e) Cette pièce a un volume de 30 m^3, quelle masse de mercure est alors sous forme de vapeur lorsque l'équilibre est atteint ? Conclure.

B - Pollution de l'air par le dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre (SO_2) est un gaz irritant pour l'appareil respiratoire. C'est un polluant atmosphérique majeur dont l'impact sur l'environnement est préoccupant. Il provient essentiellement de la combustion des hydrocarbures fossiles. Depuis une vingtaine d'années, les émissions européennes en dioxyde de soufre sont en baisse grâce notamment à l'utilisation croissante de combustibles désulfurés à basse teneur en soufre.

Données de la partie B :

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.
- $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$; $1\ F = 96\ 500\ C.mol^{-1}$; $1\ bar = 10^5\ Pa$; $Ln(10)RT/F = 0{,}059\ V$ à 298 K.
- Numéros atomiques : Z(O) = 8 ; Z(S) = 16.
- Masses molaires en $g.mol^{-1}$: M(O) = 16 ; M(S) = 32.
- Potentiels standard à 298 K :
  $E°_1(SO_4^{2-}/SO_2) = 0{,}17\ V$, $E°_2(I_2/I^-) = 0{,}62\ V$, $E°_3(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0{,}09\ V$.
- à 298 K :

Composé	$\Delta_fH°$ ($kJ.mol^{-1}$) (enthalpie standard de formation)	$\Delta_fG°$ ($kJ.mol^{-1}$) (enthalpie libre standard de formation)
$C_4H_4S(g)$	117,1	123,0
$C_4H_{10}(g)$	- 127,0	- 14,2
$H_2(g)$	0	0
$H_2S(g)$	- 20,6	- 31,6

I - Structure de la matière

1) Donner les configurations électroniques dans l'état fondamental des atomes d'oxygène et de soufre. Que peut-on en déduire sur les positions relatives de ces deux éléments dans la classification périodique ?

2) Le soufre peut former 2, 4 ou 6 liaisons alors que l'oxygène ne peut en former que 2. Expliquer en utilisant les configurations électroniques.

3) Donner une représentation de Lewis de la molécule de dioxyde de soufre (SO_2).

II - Dosage du dioxyde de soufre dans l'air

On introduit dans une cuve 100 litres d'air prélevé au coeur de Paris. On y ajoute 100 mL d'eau (SO_2 est un gaz totalement soluble dans l'eau dans ces conditions). On obtient $V_A = 100$ mL d'une solution aqueuse (A) de SO_2 dissous à laquelle on ajoute un excès de diiode : $V_0 = 2$ mL d'une solution de diiode (I_2) à $C_0 = 10^{-3}\ mol.L^{-1}$. La température est égale à 298 K.

1) Le dioxyde de soufre (SO_2) réagit avec le diiode (I_2).
- **(a)** Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- **(b)** Donner l'expression de sa constante d'équilibre en fonction des potentiels standard des couples oxydant-réducteur mis en jeu.
- **(c)** Calculer cette constante d'équilibre à 298 K. Conclure.

2) On dose le diiode en excès par du thiosulfate de sodium ($2Na^+$, $S_2O_3^{2-}$) à la concentration $C_1 = 10^{-4}\ mol.L^{-1}$. Le volume à l'équivalence est $V_e = 34{,}8$ mL.
- **(a)** Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage du diiode en excès par le thiosulfate.
- **(b)** Donner l'expression littérale du nombre de moles de diiode dosé par le thiosulfate.
- **(c)** Donner une expression littérale du nombre de moles de dioxyde de soufre qui a réagi.
- **(d)** En déduire la concentration C_A de SO_2 dans la solution (A) en $mol.L^{-1}$.
- **(e)** Calculer la concentration de $SO_2(g)$ dans l'air de Paris en $mol.L^{-1}$.

3) La valeur limite est de 410 µg de $SO_2(g)$ par m^3 d'air (moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 12 h par an). Conclure sur l'air prélevé à Paris ce jour là.

III - Hydrodésulfuration

Pour éviter ces rejets en dioxyde de soufre, les combustibles sont désulfurés.
Par exemple, dans les fractions lourdes du pétrole, un groupe important de composés soufrés est celui du thiophène (C_4H_4S) et de ses dérivés que l'on élimine par hydrodésulfuration.
Nous allons étudier ici l'équilibre d'hydrodésulfuration d'une coupe pétrolière contenant du thiophène.
Soit l'équilibre en phase gaz :

$$\mathbf{C_4H_4S(g) + 4H_2(g) = C_4H_{10}(g) + H_2S(g)} \text{ de constante d'équilibre K°}$$

1) Calculer l'enthalpie standard, l'enthalpie libre standard puis l'entropie standard de cette réaction à 298 K. Le signe de l'entropie standard était-il prévisible ?

2) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à $T_1 = 298$ K (notée K_1^0).

3) Les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques sous une pression totale de 30 bars maintenue constante. On veut choisir la température T_2 pour avoir un taux de conversion du thiophène de 99 % ($\alpha = 0,99$; α est le nombre de moles de thiophène qui ont réagi sur le nombre initial de moles de thiophène).

(a) Justifier le choix de cette pression élevée en utilisant la loi de modération.

(b) Exprimer la constante d'équilibre K° en fonction des activités, puis des pressions partielles. En déduire l'expression de K° en fonction des nombres de moles et de la pression totale. Enfin, exprimer K° en fonction de α et de la pression totale.

(c) Calculer K_2^0 , valeur de la constante d'équilibre à la température T_2.

(d) En déduire la température T_2 à laquelle cette expérience a été faite en utilisant la loi de Van't Hoff (on considèrera que l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$ ne varie pas avec T).

Fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI 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

- Diagrammes potentiel-pH et corrosion humide (TSI2)
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité

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/tsi