Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2014, filière PSI

Chimie

Ce que traite le sujet

- Problème I, 1. De la molécule au solvant
- Problème I, 2. Étude cristallographique de l'eau solide
- Problème I, 3. Stabilité thermodynamique de l'eau
- Problème I, 4. Étude cinétique de la synthèse de l'eau vapeur
- Problème I, 5. Élimination du manganèse dans l'eau naturelle
- Problème II : Chimie organique, déshydratation du cyclohexanol, 1. Questions préliminaires
- Problème II, 2. Opérations de purification du produit

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/psi/2014/chimie

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

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *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 indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.*

Problème I : Autour de l'eau

Données :

- Numéros atomiques : Z(H) = 1 ; Z(O) = 8.
- Données thermodynamiques à 298 K :

	$H_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H°$ en $kJ.mol^{-1}$	0	0	-241,8
Entropie molaire standard S° en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	130,6	205	188,7

- Potentiels standards à 25°C :

Couple	$MnO_4^-/MnO_{2(s)}$	$MnO_{2(s)}/Mn^{2+}$
Potentiel standard	E_2°=1,68 V	E_1° = 1,25 V

- Constante de Nernst à 25 °C : $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}06V$.
- Constante des gaz parfaits : R = 8,314 (SI).
- Les gaz seront considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées.
- On assimile les activités a_i des espèces dissoutes au rapport de leur concentration à la concentration standard : $a_i = []_i/C°$ avec C° = 1 $mol.L^{-1}$.

L'eau, plus précieuse pour la vie que toute autre ressource, se raréfie et devient un nouvel enjeu mondial. Même si le volume d'eau sur Terre reste très important, ce dont l'homme a besoin, c'est d'eau potable.

Ce problème propose l'étude de quelques propriétés chimiques de l'eau et des procédés de son traitement. Il est composé de parties totalement indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

1. De la molécule au solvant

1.1. Etablir la configuration électronique, dans l'état fondamental, des atomes de la molécule d'eau. En déduire le nombre d'électrons de valence de ces atomes et la représentation de Lewis de ces derniers.

1.2. Donner la représentation de Lewis de la molécule d'eau. En déduire, à partir de la théorie VSEPR, sa géométrie.

1.3. Justifier alors la valeur numérique de l'angle α = (HÔH) = 104,5° entre les deux liaisons O-H.

1.4. Expliquer pourquoi la molécule d'eau est polaire.

1.5. Définir les termes <<polaire>>, <<dissociant>> et <<ionisant>> et citer les grandeurs physiques qui leur sont associées.

1.6. Quelles sont les trois étapes qui interviennent lors de la dissolution d'un composé solide inonique dans l'eau (on pourra raisonner sur le chlorure de sodium $NaCl_{(s)}$) ?

1.7. Faire un schéma représentant l'organisation des molécules d'eau autour des ions.

2. Etude cristallographique de l'eau solide

L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques. Pour des pressions élevées, la glace Ic (I = ice, c = cubique) a une structure cubique de type diamant. Dans cette structure, les atomes d'oxygène occupent les emplacements des atomes de carbone de type diamant (nœuds du réseau cubique et la moitié des sites tétraédriques) tandis que les atomes d'hydrogène se placent entre deux atomes d'oxygène à une distance d_{1OH} = 100 pm du premier atome d'oxygène et à une distance d_{2OH} = 176 pm du second.

2.1. Donner les caractéristiques (angles, paramètres de maille) du système cubique.

2.2. Construire la maille cristallographique de la glace Ic. Afin de simplifier la représentation, on représentera les atomes d'oxygène de la maille conventionnelle et on indiquera l'environnement en atomes d'hydrogène d'un seul des atomes d'oxygène.

2.3. Déterminer le nombre de molécules d'eau par maille élémentaire ? En déduire le nombre de liaisons hydrogène par maille.

2.4. Quelles sont les interactions intermoléculaires responsables de la cohésion de la glace ? Expliquer brièvement la nature de ces liaisons.

2.5. L'énergie de sublimation de la glace est de l'ordre de 49,8 $kJ.mol^{-1}$. Donner l'ordre de grandeur de l'énergie des liaisons hydrogène dans la glace. Comparer à une liaison covalente.

2.6. Quelle est la nature des liaisons associées respectivement aux distances d_{1OH} et d_{2OH} ?

2.7. Calculer numériquement le paramètre de maille a.

2.8. Calculer littéralement et numériquement la masse volumique ρ_{Ic} de la glace Ic. Commenter.

2.9. Justifier pourquoi la densité de la glace est inférieure à celle de l'eau liquide.

3. Stabilité thermodynamique de l'eau

On étudie la réaction de synthèse de l'eau vapeur d'équation bilan :

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)}$$

3.1. Calculer la variance du système en réaction. Quels facteurs d'équilibre peut-on fixer pour déterminer complètement l'équilibre ?

3.2. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire standard $\Delta_r H°(298)$ et celle de l'entropie molaire standard $\Delta_r S°(298)$ de la réaction de synthèse de l'eau vapeur à 298 K. Commenter le signe de ces deux grandeurs.

3.3. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G°(298)$ de la réaction de synthèse de l'eau vapeur, à 298 K. Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible dans ces conditions ? Sinon, peut-on la rendre possible avec un bon initiateur ?

3.4. L'enthalpie libre standard de la réaction de synthèse de l'eau vapeur dépend de la température et est donnée par la relation :

$\Delta_r G°(T) = -495000 + 7,8.T.\ln(T) + 33.T + 0,01.T^2$, avec $\Delta_r G°(T)$ J.mol^{-1} et T en K.

Dans un réacteur maintenu à la température $T = 1500\,K$ et à la pression constante de 1bar, on introduit un mélange comprenant 0,9 mol de H_2O, 1/30 mol de O_2 et 2/30 mol de H_2.

Dans quel sens évolue le système ? Déterminer la composition du mélange atteint par le système réactionnel à l'état final.

4. Etude cinétique de la synthèse de l'eau vapeur

Aux basses pressions et en présence d'un initiateur, la synthèse d'eau vapeur, à partir d'un mélange stœchiométrique de dihydrogène et de dioxygène gazeux est bien décrite par le mécanisme en chaîne simplifié ci-dessous :

(1) $H_2 + M \xrightarrow{k_1} 2H^\bullet + M$ v_1

(2) $H^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_2} HO^\bullet + O$ v_2

(3) $O + H_2 \xrightarrow{k_3} HO^\bullet + H^\bullet$ v_3

(4) $HO^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_4} H_2O + H^\bullet$ v_4

(5) $H^\bullet + M \xrightarrow{k_5} H_{paroi}$ v_5

(6) $HO^\bullet + M \xrightarrow{k_6} HO_{paroi}$ v_6

Dans ce mécanisme, M représente une "molécule de choc" de la paroi du réacteur et n'intervient pas dans l'expression de la vitesse de l'acte élémentaire correspondant. k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 et k_6 sont les constantes de vitesse associées aux différents processus élémentaires du mécanisme. Les constantes k_1, k_5 et k_6 dépendent notamment des caractéristiques du réacteur. Les radicaux $H^\bullet$ et $HO^\bullet$ se fixent sur les parois du réacteur à la suite des processus élémentaires (5) et (6).

4.1. Indiquer les réactions qui correspondent à un amorçage, à une propagation, à une rupture de chaînes.

4.2. Quelles sont les charges des espèces O, $H^{\bullet}$ et $HO^{\bullet}$? A quelle classe de réactifs appartiennent-elles ?

4.3. Pourquoi dit-on que les réactions (2), (3) et (4) sont bimoléculaires ?

4.4. Etablir avec les vitesses v_i (i = 1…6), les équations traduisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire appliqué l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour les espèces O, $H^{\bullet}$ et $HO^{\bullet}$.

4.5. En appliquant la loi de Van't Hoff, exprimer les vitesses v_2, v_3 et v_4 en fonction des données.

4.6. On définit la vitesse globale de synthèse de l'eau vapeur par : $v=\frac{d[H_2O]}{dt}$.

Montrer qu'elle se met sous la forme : $v = \frac{\alpha[H_2]^2[O_2]}{\beta+\gamma[H_2]-\delta[H_2][O_2]}$ où α, β, γ et δ sont des constantes que l'on exprimera en fonction des constantes de vitesse.

4.7. La réaction admet-elle un ordre courant ?

4.8. Que se passe-t-il lorsque $\beta+\gamma[H_2]=\delta[H_2][O_2]$?

5. Elimination du manganèse dans l'eau naturelle

Une eau naturelle très chargée en manganèse dissous a une couleur noire et un goût désagréable.

On dispose d'une eau naturelle de pH égal à 7,3 et qui contient des ions manganèse Mn^{2+} à une concentration c = $2{,}0.10^{-6}$ mol.L^{-1}.

On se propose d'étudier l'élimination des ions manganèse dans cette eau en les oxydant en dioxyde de manganèse au moyen des ions permanganate, MnO_4^-. Ces derniers sont aussi transformés en dioxyde de manganèse qu'on élimine ensuite par filtration.

5.1. Justifier que l'ion manganèse est oxydable par l'ion permanganate à pH = 7,3.

5.2. Ecrire les demi-équations et l'équation bilan de la réaction d'oxydation ayant lieu dans ces conditions. Montrer que cette réaction peut être considérée comme quasi-totale.

Dans 1000 L d'eau à traiter, on ajoute 10^{-3} mol de permanganate de potassium (sel très soluble) à la température 25 °C.

5.3. Calculer les potentiels rédox des deux couples mis en jeu à cette température.

5.4. Calculer la concentration molaire en ions manganèse résiduels en fin de réaction.

5.5. Conclure quant à la conformité sachant que la norme en ions manganèse dans une eau potable est $c_n = 9{,}0.10^{-7}$ mol.L^{-1}.

Problème II – CHIMIE ORGANIQUE

Aspect expérimental de la déshydratation du cyclohexanol

Données :

- Masses volumiques :
  - μ(cyclohexanol) = 0,962 g.mL^{-1} ;
  - μ(alcène (I)) = 0.81 g.mL^{-1}.
- Températures d'ébullition : $\theta_{éb}$(cyclohexanol) = 161 °C ; $\theta_{éb}$(alcène (I)) = 83°C ; $\theta_{éb}$(eau/alcène (I)) = 68 °C.
- Solubilités dans l'eau :
  - cylohexanol = bonne ;
  - alcène (I) = très peu soluble.
- Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : H = 1 ; C = 12 ; O = 16.

On étudie dans ce problème la déshydratation intramoléculaire d'un alcool conduisant à la formation d'un alcène (I) en milieu acide.

Dans un ballon rodé monocol de 250 mL, on introduit 50 g de cyclohexanol de formule $C_6H_{11}OH$, on ajoute avec précaution 6 mL d'acide sulfurique concentré. On introduit alors quelques grains de pierre ponce, et on réalise le montage de la figure ci-dessous. On procède à une distillation en faisant circuler l'eau dans le système de réfrigération, on agite avec soin et on chauffe le mélange réactionnel en faisant en sorte que la température ne dépasse jamais 95 °C.
On recueille l'hydrodistillat eau-cyclohexène dans une verrerie refroidie dans la glace ; deux phases apparaissent : la phase organique et la phase aqueuse.

1. Questions préliminaires

1.1. Identifier les composants (numérotés de (1) à (9)) du montage de la figure ci-dessous permettant de réaliser la déshydratation du cyclohexanol.

1.2. Quel est le rôle de la pierre ponce ?

1.3. A quelle famille de composés organique, appartient le cyclohexanol ? Quel test simple permet de le vérifier ?

1.4. Comment expliquer l'élévation de la température du point d'ébullition consécutive au remplacement d'un H de l'alcène (I) par un groupe OH ?

1.5. Quelles sont les deux caractéristiques du groupement fonctionnel du cyclohexanol qui déterminent sa réactivité ?

1.6. Que signifie le mot « déshydratation » ? La présence du nucléophile faible HSO_4^- dans le milieu réactionnel permet de prévoir la formation d'un produit parasite. Lequel ? Donner la réaction de sa formation.

1.7. Expliquer le rôle de l'acide sulfurique lors de la déshydratation du cyclohexanol.

1.8. Ecrire l'équation bilan de la réaction de déshydratation intramoléculaire du cyclohexanol en présence d'acide sulfurique et donner son mécanisme. Cette réaction est-elle régiosélective ? Donner un exemple de réactif qui illustre la régioselectivité de cette réaction.

1.9. Ecrire la réaction de déshydratation intermoléculaire qui peut se produire au niveau du cyclohexanol. Donner une explication simple pour justifier qu'elle ne se produit pas.

2. Opérations de purification du produit

On récupère 40 mL de distillat qu'on transvase dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse est éliminée, puis la phase organique est lavée avec 20 mL d'eau et 20 mL de solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ($Na^+_{(aq)}$ + $HCO_3^-{}_{(aq)}$) à 10 % puis encore avec 20 mL d'eau.

2.1. Quelle verrerie a-t-on dû utiliser pour prélever les deux volumes ?

2.2. Quelle est la composition des deux phases qui forment l'hydrodistillat ? Faire un schéma de l'ampoule à décanter en précisant la position des deux phases.

2.3. Pourquoi lave-t-on le distillat avec la solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ? Expliquer le rôle de chacun des trois lavages successifs (à l'eau, à la soude puis de nouveau à l'eau).

2.4. Lors du lavage par la solution d'hydrogénocarbonate de sodium, un dégagement gazeux se produit ; quelle est sa nature ? Ecrire l'équation de sa réaction de formation.

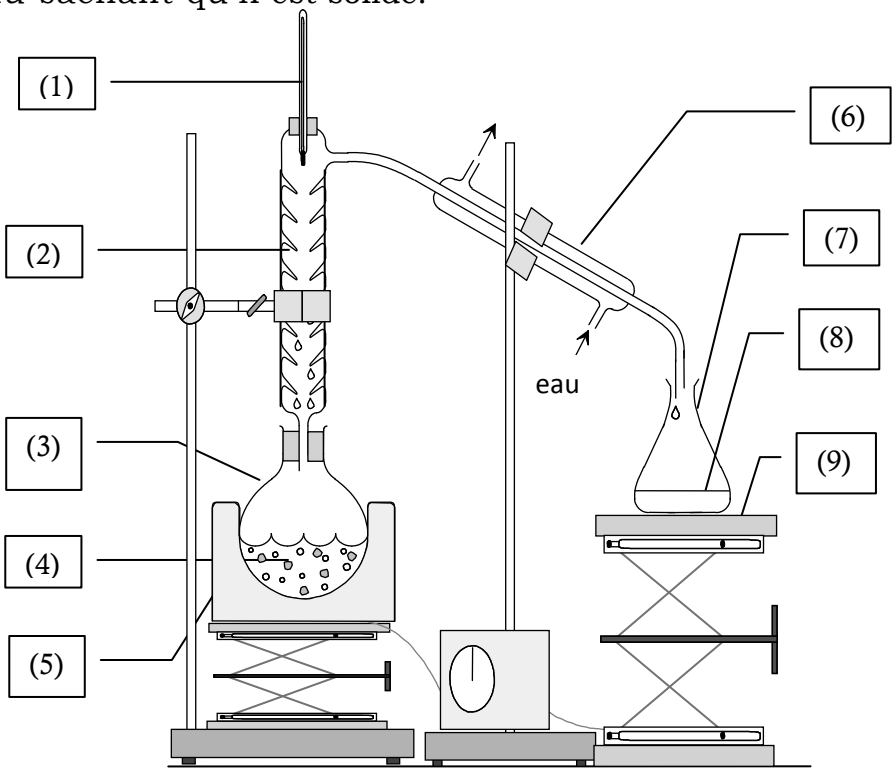
2.5. La phase organique est enfin traitée par du sulfate de magnésium anhydre, filtrée puis distillée. On recueille la masse m = 34 g de distillat.

2.6. Le sulfate de magnésium existe aussi sous une forme hydratée : qu'est-il donc capable d'absorber ? Quel est alors son rôle ici ?

2.7. Déterminer le réactif limitant de la synthèse de l'alcène et en déduire le rendement de la réaction.

2.8. Quel test permettrait de vérifier qu'il s'est bien formé une double liaison C=C ? Ecrire l'équation bilan de la réaction du test qui se produit et nommer le produit formé.

2.9. Citer une méthode permettant de vérifier la pureté de l'alcène (I) obtenu sachant qu'il est solide.



figure

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI 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

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Oxydoréduction et piles électrochimiques

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/cnc/psi