Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2014, filière TSI

Chimie

Ce que traite le sujet

- 1. De la molécule au solvant
- 2. Étude cristallographique de l'eau solide
- 3. Stabilité thermodynamique de l'eau
- 4. Analyse d'une eau

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/tsi/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.*

Autour de l'eau

Données :

- M(Ca) = 40,1 g.mo^{-1} ; M(Mg) = 24,3 g.mol^{-1}.
- Numéros atomiques : Z(H) = 1 ; Z(O) = 8.
- Energie de liaison, en kJ.mol^{-1}, à 298 K : E(O-H) = 462 ; E(H-H) = 436 ; E(O=O) = 498.
- Entropie molaire standard, en J.K^{-1}.mol^{-1}, à 298 K : S°($H_{2(g)}$) = 130,6 ; S°($O_{2(g)}$) = 205,0 ; S°($H_2O_{(g)}$) = 188,7.
- Produit de solubilité du carbonate de calcium à 25 °C : $K_s = 5{,}0.10^{-9}$.
- Constantes d'acidité (à 25 °C) du dioxyde de carbone :

Couples	pKa
CO_2, H_2O/ HCO_3^-	$pKa_1 = 6{,}4$
HCO_3^-/ CO_3^{2-}	$pKa_2 = 10{,}3$

- Indicateur coloré :

Indicateur coloré	Couleur		Zone de virage
	Forme acide	Forme basique	
Vert de bromocrésol-rhodamine	Jaune	Bleu	3,8 - 5,4

- 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 et d'un réseau pour la distribuer.

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 $NaCl_{(s)}$) ? 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. La glace ordinaire, variété stable à 273 K et sous 1 bar, est la glace Ih (I = ice, h = hexagonal). Sa structure est hexagonale. Dans cette structure, les atomes d'oxygène occupent tous les emplacements des atomes d'une maille élémentaire de type hexagonal compact (hc), de paramètres $a = 451\,\text{pm}$ et $c = 736\,\text{pm}$, c étant la hauteur de la maille. De plus, des atomes d'oxygène supplémentaires sont positionnés par rapport aux précédents par une translation de $\frac{3c}{8}$.

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

2.2. Représenter une maille élémentaire de la glace Ih. On placera les atomes d'oxygène et on indiquera l'environnement en atomes d'hydrogène d'un seul des atomes d'oxygène.

2.3. Déterminer le type d'interstices du réseau (hc) occupés et la proportion d'occupation de ces sites.

2.4. Combien y a-t-il de molécules d'eau par maille élémentaire ? En déduire le nombre de liaisons hydrogène par maille.

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

2.6. 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.

2.7. Calculer littéralement et numériquement la masse volumique ρ_{Ih} de la glace Ih. Quelle propriété physique remarquable de la glace par rapport à l'eau retrouve-t-on ? Justifier alors cette propriété.

3. Stabilité thermodynamique de l'eau

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

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

3.1. En accord avec les données et en précisant l'état physique des composés, écrire l'équation chimique de la réaction associée à l'enthalpie molaire standard de liaison A-B pour une molécule diatomique.

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

3.3. Calculer la valeur de l'enthalpie molaire standard $\Delta_r H°(298)$ de la décomposition de l'eau vapeur à 298 K. Commenter son signe. Pourquoi la décomposition de l'eau vapeur est-elle favorisée par une élévation de température ? Une démonstration est exigée.

3.4. Calculer la valeur de l'entropie molaire standard $\Delta_r S°(298)$ de la décomposition de l'eau vapeur à 298 K. Commenter son signe.

3.5. Quel est l'effet d'une élévation de la pression à température et composition constantes sur l'équilibre de décomposition de l'eau vapeur ? Une démonstration est exigée.

3.6. Calculer l'affinité chimique standard $A°(298)$ de la réaction de décomposition 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 ?

3.7. L'affinité chimique standard de la décomposition de l'eau vapeur est donnée par la relation :

$A°(T) = -495000 + 7,8.T.\ln(T) + 33.T + 0,01.T^2$, avec $A°(T)$ en $J.mol^{-1}$ 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. Analyse d'une eau

La qualité de l'eau dépend de trois paramètres : le pH, l'alcalinité et la dureté. On réalise l'analyse d'une eau. La mesure du pH donne une valeur de 8,3.

L'alcalinité* d'une eau est principalement due à la présence d'ions carbonate et hydrogénocarbonate.

On définit le *titre alcalimétrique complet (T.A.C.) d'une solution par le volume, exprimé en mL d'une solution d'acide fort à 0,020 mol.L-1 en ions H_3O^+, nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de vert de bromocrésol rhodamine.*

* *Alcali : de l'arabe "al cali", algue dont on extrait la soude.*

4.1. Sur un axe gradué en pH, établir le diagramme des espèces prédominantes des deux couples auxquels appartient l'ion hydrogénocarbonate.

4.2. Déterminer, en justifiant, l'espèce prédominante dans l'eau qu'on désire analyser au point de vue alcalinité ?

On prélève un échantillon V = 50 mL de cette eau que l'on dose par une solution titrée d'acide chlorhydrique de concentration C_{HCl} = 20.10^{-3} mol.L^{-1}. On ajoute quelques gouttes de l'indicateur coloré *vert de bromocrésol-rhodamine*. Le volume de la solution d'acide chlorhydrique versée à l'équivalence est v_{HCl} = 17,5 mL.

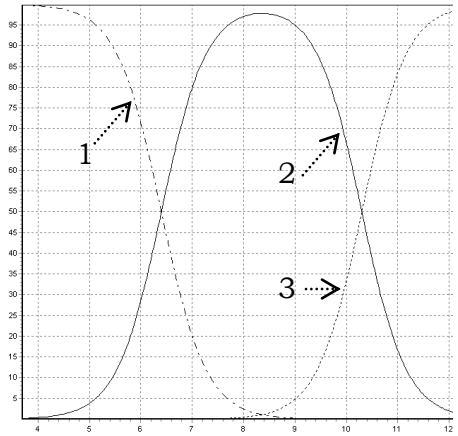
4.3. Faire un schéma annoté du montage expérimental.

4.4. Quelle verrerie doit-on utiliser pour prélever le volume V = 50 mL d'eau à doser ?

4.5. Quelle est la couleur de l'indicateur coloré au début du dosage ? Justifier la réponse.

Le diagramme ci-contre représente les proportions des différentes espèces dérivées du dioxyde de carbone en solution, noté (CO_2, H_2O), en fonction du pH (courbes 1, 2 et 3).

4.6. A partir du diagramme de distribution des espèces représenté ci-contre, justifier que le pH à l'équivalence doit se situer aux environs de 4,5.



4.7. Attribuer les trois courbes du diagramme aux différentes espèces carbonées en solution.

4.8. Grâce au diagramme, retrouver les valeurs des pKa associés aux couples concernés.

4.9. Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique de dosage.

4.10. Donner l'expression littérale de la concentration molaire C(HCO_3^-) en ions hydrogénocarbonate dans l'eau analysée. Calculer sa valeur numérique**.**

4.11. Calculer le *T.A.C.* de l'eau analysée.

4.12. Une eau est considérée potable si elle a un *T.A.C.* inférieur ou égal à 50. Que pensez-vous de l'eau analysée ?

La décarbonatation de l'eau a pour but d'éliminer les ions hydrogénocarbonate ainsi que les ions calcium auxquels ils sont associés. Elle consiste à réaliser la précipitation du carbonate de calcium par la soude.

Durant cette étude, on fera l'hypothèse que la concentration en ion carbonate dissous est négligeable devant celle des ions hydrogénocarbonate

4.13. Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique de précipitation du carbonate de calcium par la soude. Exprimer sa constante d'équilibre et calculer sa valeur numérique. Commenter.

La dureté d'une eau, notée D, correspond à la concentration en cations divalents présents dans l'eau. Dans les sources d'eau brute, il s'agit essentiellement des deux ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+}. Elle est mesurée par le titre hydrotimétrique, exprimé en °TH et est calculée par la formule : D = 10.([Ca^{2+}]+[Mg^{2+}]) où les concentrations sont exprimées en mmol.L^{-1}.

4.14. Qu'est-ce qu'une eau dure ? Citer deux inconvénients de l'utilisation d'une eau dure.

Le dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} s'effectue par une solution d'EDTA symbolisé par Y^{4-} en milieu tamponné pH = 10 et en la présence de noir ériochrome. Ce dernier donne une coloration violette en présence des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et prend une teinte bleue lorsque ces ions sont en totalité sous forme complexe CaY^{2-} et MgY^{2-}.

4.15. Définir ce qu'est une solution tampon en précisant ses propriétés. Proposer une méthode pour préparer une solution tampon de pH = 10. On donne $pKa(NH_4^+/NH_3) = 9,2$.

4.16. Comment visualise-t-on l'équivalence ?

4.17. Ecrire les deux équations bilans des réactions de dosage.

On prélève un échantillon $v'_é$ = 50 mL de cette eau que l'on dose par une solution d'EDTA à C(EDTA) = $1,0.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$. Le volume de la solution d'EDTA versée à l'équivalence est v(EDTA) = 12,8 mL.

4.18. Quel est l'indicateur coloré qu'on utilise en pratique pour repérer la fin du dosage ?

4.19. Calculer la concentration c' en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau analysée. En déduire le titre hydrotimétrique de cette eau. Que peut-on en conclure ?

4.20. L'organisme de distribution des eaux aux consommateurs publie les concentrations massiques suivantes : 72 $mg.L^{-1}$ en ion Ca^{2+} et 18,6 $mg.L^{-1}$ en ion Mg^{2+}. En déduire le titre hydrotimétrique de cette eau. Que peut-on en conclure ? Une eau est qualifiée de dure lorsque son titre hydrotimétrique est supérieur à 30.

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

- 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
- Réactions acide-base
- Réactions de complexation
- Réactions de dissolution et de précipitation

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/tsi