

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée : 2 heures

Rappel : l'usage de la calculatrice est autorisé.

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 expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

*Cette épreuve porte sur un thème commun : l'eau. Elle est constituée de cinq parties indépendantes et à l'intérieur de ces parties, certaines questions sont elles-mêmes indépendantes. Le candidat est toutefois invité à répondre **dans l'ordre** aux questions qui lui sont posées.*

En cas de non - réponse à une question, ou à une partie de question, il suffit de laisser un blanc de plusieurs lignes en face de la numérotation imposée par le texte. La question non traitée sera ainsi clairement répertoriée par le correcteur.

Les correcteurs tiendront compte dans la notation, du respect des consignes, du soin, de la rédaction, de l'orthographe et de la présentation.

Étude de l'eau, des solutions aqueuses et de quelques réactions

Les données nécessaires au traitement du sujet figurent en annexe.

Partie 1 : étude générale de l'eau et de ses éléments constitutifs (2,5 points)

1. Donner la structure électronique des atomes d'hydrogène et d'oxygène dans leur état fondamental.
2. En déduire la formule de Lewis de la molécule d'eau.
3. Dans la molécule d'eau, l'hybridation sp^3 de l'atome d'oxygène conduit à un angle $\widehat{HOH} = 104,5^\circ$.
 - 3.1. Définir l'hybridation sp^3 .
 - 3.2. Schématiser la disposition spatiale des orbitales atomiques hybrides sp^3 et indiquer la valeur théorique des angles entre ces orbitales.
 - 3.3. Comparer cette valeur à celle qui est donnée pour l'eau.
Justifier la différence constatée.
4. Le moment dipolaire de la molécule d'eau a pour valeur $\mu_{H_2O} = 1,85 \text{ D}$.
 - 4.1. Justifier la valeur élevée de ce moment dipolaire.
 - 4.2. La température d'ébullition de l'eau est, dans les mêmes conditions de pression, supérieure à celles de composés de structure comparable.
Justifier cette particularité.

- 4.3. Le passage de l'eau de l'état liquide à l'état solide, s'accompagne d'une augmentation de volume.
Justifier cette anomalie.
5. L'enthalpie standard de réaction de l'autoprotolyse de l'eau à 298 K a pour valeur :
 $\Delta_r H^\circ = + 58 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
Montrer qualitativement l'influence de la température :
- sur la valeur du produit ionique de l'eau ;
- sur la valeur du pH de l'eau pure.

Partie 2 : dosage des ions chlorure d'une eau minérale par argentimétrie **(2 points)**

On se propose de déterminer la concentration en ions chlorure d'une eau minérale par un dosage en retour selon la méthode de Charpentier et Volhard.

Principe :

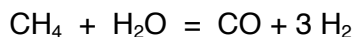
Les ions chlorure, en présence d'ions argent Ag^+ en excès forment un précipité de chlorure d'argent AgCl . Les ions argent Ag^+ qui n'ont pas précipité, sont dosés par une solution de thiocyanate de potassium KSCN . La fin du dosage est visualisée par un indicateur de fin de réaction.

1. En solution aqueuse, le chlorure d'argent est un composé peu soluble.
 - 1.1. Écrire l'équation de dissociation du chlorure d'argent dans l'eau pure.
 - 1.2. Calculer la solubilité molaire volumique s du chlorure d'argent dans l'eau pure à 25 °C.
 - 1.3. Calculer la solubilité molaire volumique s' du chlorure d'argent dans une solution de nitrate d'argent de concentration $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25 °C.

2. À un volume $V_X = 10,0 \text{ mL}$ d'eau minérale contenant les ions chlorure de concentration C_X inconnue, on ajoute un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Il faut verser ensuite un volume $V_2 = 5,7 \text{ mL}$ d'une solution de thiocyanate de potassium de concentration $C_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour atteindre l'équivalence.
 - 2.1. Écrire les équations des deux réactions de précipitation qui se produisent lors de ce dosage.
 - 2.2. Établir la relation entre C_X , V_X , C_1 , V_1 , C_2 et V_2 .
 - 2.3. Calculer C_X et en déduire la masse d'ions chlorure contenue dans 1 L d'eau minérale.

Partie 3 : conversion du méthane (4,5 points)

Un des procédés de fabrication industrielle du dihydrogène est la conversion du méthane. Cette réaction qui se passe en phase gazeuse homogène a pour équation :



Dans le domaine de température étudié, la variation d'enthalpie libre standard exprimée en joule est approximée par la relation :

$$\Delta_r G^\circ(T) = 206 \times 10^3 - 215 T \quad (T \text{ exprimée en K})$$

1. Indiquer si cette réaction est endothermique ou exothermique. Préciser l'influence d'une augmentation de température sur l'évolution de l'équilibre.
2. On part d'un mélange équimolaire de méthane et d'eau. Le taux de conversion α est défini comme le rapport de la quantité de méthane ayant réagi à la quantité de méthane initiale.
 - 2.1. Donner l'expression de la constante d'équilibre K de la réaction en fonction du taux de conversion α , de la pression à l'équilibre P_1 et de la pression de référence P° .
 - 2.2. À une certaine température T et sous une pression $P_1 = 1$ bar, le taux de conversion est $\alpha_1 = 0,816$.
 - 2.2.1. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K .
 - 2.2.2. Calculer cette température T .
 - 2.3. Pour limiter la taille des installations, on réalise cette réaction à la même température T mais sous une pression $P_2 = 30$ bars.
 - 2.3.1. Préciser l'influence de cette augmentation de pression sur l'équilibre.
 - 2.3.2. Établir la relation reliant le taux de conversion α à la constante d'équilibre K .
 - 2.3.3. En déduire la valeur α_2 du taux de conversion à la température T et sous la pression P_2 .

Partie 4 : alcalinité d'une eau minérale (5,5 points)

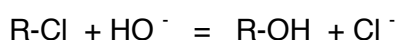
L'alcalinité d'une eau est due principalement à la présence d'ions carbonate CO_3^{2-} et d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^- . On s'intéresse à une eau minérale de $\text{pH} = 7,2$.

1. Représenter sur un axe, les domaines de prédominance des trois espèces chimiques CO_3^{2-} , HCO_3^- et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ en fonction du pH .
2. Écrire les équations des demi-réactions associées aux deux couples acidobasiques mis en jeu. Qualifier le comportement de l'espèce chimique HCO_3^- .
3. On considère dans le cas de l'eau étudiée, les rapports de concentrations suivants :
$$R_1 = [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] \quad \text{et} \quad R_2 = [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_3^{2-}] .$$
Calculer R_1 et R_2 et conclure .
4. On dose les ions hydrogénocarbonate contenus dans un volume $V = 50$ mL d'eau minérale par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,020$ mol.L⁻¹ en présence d'un indicateur coloré approprié. L'équivalence est obtenue pour un volume versé $V_{AE} = 14,8$ mL de solution d'acide .
 - 4.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
 - 4.2. Calculer la concentration molaire, puis la concentration massique (en mg.L⁻¹) des ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale.

- 4.3. Calculer le pH de la solution lorsqu'on a versé 13,5 mL d'acide chlorhydrique dans l'eau minérale.
- 4.4. Déterminer la valeur du pH à l'équivalence.
- 4.5. Donner la valeur du volume d'acide chlorhydrique V_A versé lorsque le pH du milieu réactionnel atteint 6,4.

Partie 5 : hydrolyse d'un dérivé halogéné (5,5 points)

On étudie la réaction d'hydrolyse en milieu basique du 3-chloro-3-méthylhexane de configuration absolue *R*, que l'on notera R-Cl. Les ions hydroxyde HO^- sont fournis par de l'hydroxyde de potassium (ou potasse) de formule $\text{K}^+ + \text{HO}^-$. L'équation de la réaction est la suivante :



1. Étude cinétique de la réaction

Les deux réactifs de la solution initiale ont une concentration identique $C_0 = 0,0510 \text{ mol.L}^{-1}$. L'évolution de la concentration molaire du composé R-Cl en fonction du temps est donné dans le tableau ci-après.

t (heure)	0	0,5	1	2	4	6	8
[R-Cl] (mol.L^{-1})	0,0510	0,0474	0,0441	0,0381	0,0284	0,0213	0,0158

- 1.1. Vérifier que la cinétique de la réaction est du premier ordre.
En déduire la relation entre la concentration d'un des réactifs et le temps écoulé.
- 1.2. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k .
- 1.3. Établir l'expression du temps de demi-réaction $T_{1/2}$. Donner sa valeur.
- 1.4. Calculer la concentration [R-OH] de l'alcool formé, à l'instant $t = 5$ heures.

2. Étude du mécanisme réactionnel

- 2.1. Donner le type du mécanisme suivi par cette réaction d'hydrolyse.
- 2.2. Détailler les différentes étapes de ce mécanisme réactionnel.
- 2.3. Préciser l'étape limitante au plan cinétique.

3. Aspects stéréochimiques de la réaction

- 3.1. Représenter le (3*R*)-3-chloro-3-méthylhexane.
- 3.2. Donner, en nomenclature systématique, le nom de l'alcool obtenu.
- 3.3. Indiquer, en justifiant la réponse, si le produit obtenu présente une activité optique.
- 3.4. L'alcool R-OH peut-être obtenu par hydratation d'un alcène en milieu sulfurique.
- 3.4.1. Préciser le rôle de l'acide sulfurique dans cette réaction.
- 3.4.2. Décrire les différentes étapes du mécanisme réactionnel de l'hydratation d'un alcène.
- 3.4.3. Proposer, en justifiant, la formule d'un alcène conduisant à cet alcool.

Annexe

Élément	Symbole	Z	M (g.mol ⁻¹)	χ (électronégativité)
Hydrogène	H	1	1,0	2,2
Oxygène	O	8	16,0	3,4
Carbone	C	6	12,0	2,5
Calcium	Ca	20	40,1	1,0
Chlore	Cl	17	35,5	3,0
Soufre	S	16	32,1	2,5
Sélénium	Se	34	79,0	2,4
Tellure	Te	52	127,6	2,1

Températures d'ébullition des composés hydrogénés de la famille de l'oxygène (sous 1 bar)

Molécule	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
T_e (°C)	100	- 61	- 42	- 2
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	18,0	34,1	81,0	129,6

Données thermodynamiques à 298 K

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Pression de référence : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Produit de solubilité du chlorure d'argent : $K_S = 1,78.10^{-10}$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Couple	CO ₂ , H ₂ O / HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻
pK _a	6,4	10,3