

**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'oxygène. Elle est constituée de six 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.

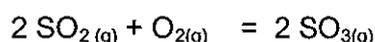
Les correcteurs tiendront compte dans la notation, du respect des consignes, du soin, de la rédaction, de l'orthographe et de la présentation.

**Étude de l'élément oxygène et de quelques composés oxygénés****1. Étude générale (3 points)**

- 1.1. Écrire la configuration électronique de l'atome d'oxygène  $^{16}_8\text{O}$  dans son état fondamental.
- 1.2. On s'intéresse aux molécules suivantes contenant l'élément oxygène : le dioxygène, l'eau et le dioxyde de carbone.
  - 1.2.1. Représenter le schéma de Lewis de chacune de ces trois molécules.
  - 1.2.2. Préciser la géométrie des molécules de dioxyde de carbone et de l'eau. Justifier.
  - 1.2.3. Indiquer si ces trois molécules possèdent un moment dipolaire. Justifier.
  - 1.2.4. Le dioxyde de carbone intervient dans le couple  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ . Écrire l'équation de la réaction associée à la dissociation du dioxyde de carbone dans l'eau.
  - 1.2.5. Justifier le fait que le dioxyde de carbone soit plus soluble dans l'eau que le dioxygène.

**2. Étude thermodynamique (5 points)**

La conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre est une des étapes de la synthèse industrielle de l'acide sulfurique. Elle s'effectue en phase gazeuse, sur un catalyseur à base d'oxyde de vanadium, selon l'équation de réaction suivante :



La réaction s'effectue à la température  $T_1 = 718$  K sous la pression totale  $P = 1$  bar.

- 2.1. On se place à la température  $T = 298$  K.
  - 2.1.1. Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_{(298)}^0$ .
  - 2.1.2. Calculer l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S_{(298)}^0$ .
  - 2.1.3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à cette température.
  - 2.1.4. En déduire la constante d'équilibre à la température  $T$ . Conclure.
  - 2.1.5. Indiquer pourquoi on n'opère pas à cette température dans l'industrie.
- 2.2. On se place maintenant dans des conditions industrielles à la température  $T_1 = 718$  K.
  - 2.2.1. On considère que les capacités thermiques molaires restent constantes sur l'intervalle de températures considéré. Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_{(718)}^0$ .
  - 2.2.2. Préciser l'influence :
    - d'une élévation de température sur l'évolution de l'équilibre ;
    - d'une élévation de pression sur l'évolution de l'équilibre.
  - 2.2.3. À 718 K, l'enthalpie libre standard de la réaction vaut  $\Delta_r G_{(718)}^0 = -60,7$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K$  à cette température.
- 2.3. Dans un récipient vide maintenu à la température fixe  $T_1$ , on introduit un mélange stœchiométrique de  $\text{SO}_{2(g)}$  et de  $\text{O}_{2(g)}$ .  
On définit le taux de conversion  $\tau$  de  $\text{SO}_2$  :
$$\tau = \frac{\text{quantité de dioxyde de soufre dissociée}}{\text{quantité de dioxyde de soufre introduite}}$$
  - 2.3.1. Exprimer la constante d'équilibre  $K$  en fonction des pressions partielles des réactifs et du produit de la réaction et de la pression standard  $P^\circ$ .
  - 2.3.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K$  en fonction de la pression totale  $P$ , de la pression standard  $P^\circ$  et du taux de conversion  $\tau$ .
  - 2.3.3. Déterminer le taux de conversion  $\tau_1$  de la réaction à la température  $T_1 = 718$  K sous la pression de 1 bar.
- 2.4. La pression totale  $P$  de la réaction est maintenue constante à 1 bar. On fait varier la température de l'équilibre jusqu'à une température  $T_2$  afin d'obtenir une pression partielle à l'équilibre en dioxygène égale à 0,052 bar.
  - 2.4.1. Déterminer la nouvelle valeur du taux de conversion  $\tau_2$ .
  - 2.4.2. Calculer les pressions partielles en  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$  dans ces conditions.
  - 2.4.3. Donner la valeur de la nouvelle constante d'équilibre  $K_2$ .
  - 2.4.4. On considère que l'enthalpie standard de la réaction est constante dans l'intervalle de températures considéré. Calculer la température  $T_2$  à laquelle se trouve l'équilibre.

### 3. Étude de la précipitation de l'hydroxyde de fer III (2,5 points)

À la température de 298 K, on considère une solution aqueuse d'ions fer III de concentration initiale  $C_0$ . L'écriture simplifiée de cet ion sous sa forme hydratée est  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ .

- 3.1. L'ion fer III sous sa forme hydratée est un acide de Brønsted.
  - 3.1.1. Écrire l'équation de la réaction associée à l'équilibre acidobasique de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$  avec l'eau.
  - 3.1.2. Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  de cette réaction.
  - 3.1.3. Calculer la valeur de cette constante d'acidité.

Dans la suite de l'exercice, l'ion  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$  est noté  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ .

- 3.2. L'ion  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$  peut aussi former un précipité d'hydroxyde de fer III  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ .
  - 3.2.1. Écrire l'équation de la réaction associée à la précipitation des ions  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ .
  - 3.2.2. Donner l'expression du produit de solubilité  $K_s$  de l'ion  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ .

- 3.3. Écrire l'équation de l'autoprotolyse de l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre  $K_e$ .
- 3.4. Pour une certaine valeur de concentration initiale  $C_0$ , le  $pH$  de la solution atteint une valeur telle que l'hydroxyde de fer III commence à précipiter. Déterminer la valeur du  $pH$  et celle de la concentration initiale  $C_0$  de ce début de précipitation.

#### 4. Dosage du peroxyde d'hydrogène (3 points)

On détermine la concentration  $C_0$  en peroxyde d'hydrogène d'une solution commerciale d'entretien de lentilles de contact.

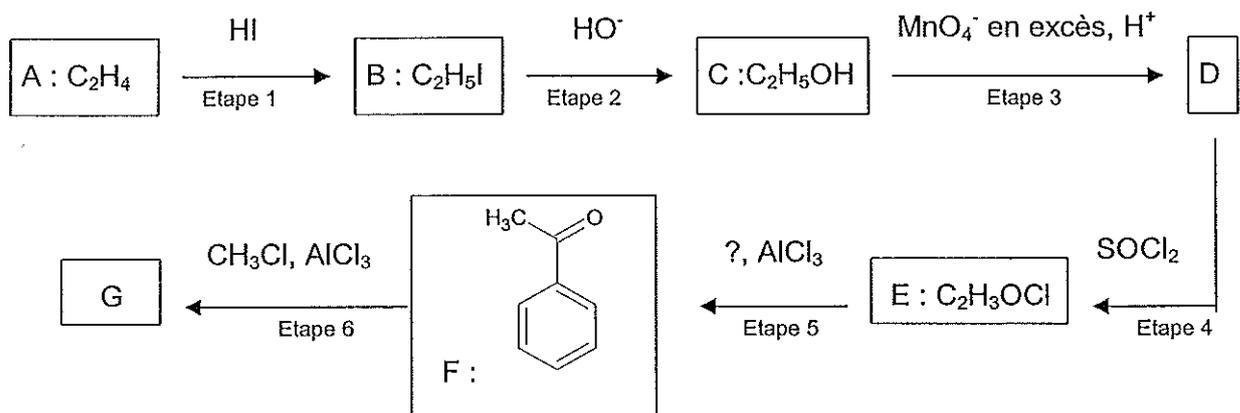
##### Principe :

Le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , en présence d'ions iodure  $I^-$  en excès forme du diode  $I_2$  donnant à la solution une couleur brun foncé. Le diode formé est alors dosé par une solution aqueuse acidifiée de thiosulfate de sodium ( $2 Na^+ + S_2O_3^{2-}$ ). La fin du dosage est visualisée par un indicateur de fin de réaction.

- 4.1. Le peroxyde d'hydrogène réagit avec l'ion iodure.
- 4.1.1. Écrire l'équation de la réaction associée à cette transformation.
- 4.1.2. Calculer sa constante d'équilibre, notée  $K^\circ$ , à 298 K. Conclure.
- 4.2. Écrire l'équation de la réaction de dosage du diode par l'ion thiosulfate.
- 4.3. On prélève un volume  $V_1 = 10,0$  mL de la solution commerciale que l'on complète avec de l'eau distillée pour atteindre un volume total  $V_{tot} = 100,0$  mL. On obtient une solution  $S'$  dont la concentration en peroxyde d'hydrogène est notée  $C_0'$ .  
À un volume  $V_0' = 10,0$  mL de solution  $S'$ , on ajoute environ 50 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration  $0,2$  mol.L<sup>-1</sup> acidifiée par 10 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration  $2$  mol.L<sup>-1</sup>. Pour atteindre l'équivalence, il faut verser un volume  $V_{2\acute{e}q} = 16,0$  mL d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration  $C_2 = 1,00 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>.
- 4.3.1. Établir la relation qui existe entre  $C_0'$ ,  $V_0'$ ,  $C_2$  et  $V_{2\acute{e}q}$ .
- 4.3.2. Calculer la concentration  $C_0'$  en peroxyde d'hydrogène.
- 4.3.3. En déduire la valeur de la concentration  $C_0$  de la solution commerciale.

#### 5. Étude d'une synthèse organique (4 points)

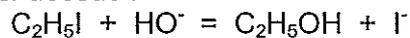
Le composé oxygéné G peut être synthétisé à partir de l'éthène, composé A, en six étapes schématisées ci-dessous :



- 5.1. Proposer le mécanisme réactionnel de l'étape 1.
- 5.2. Indiquer le type de réaction de l'étape 2. Justifier
- 5.3. Sachant que le réducteur de l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  est l'ion manganèse  $\text{Mn}^{2+}$ , écrire l'équation de la réaction associée à la transformation de l'étape 3.
- 5.4. Écrire la formule semi-développée de E.
- 5.5. Préciser le réactif utilisé dans l'étape 5. Décrire le mécanisme réactionnel de la réaction.
- 5.6. Écrire la formule topologique du composé majoritaire obtenu G.

**6. Cinétique (2,5 points)**

Le but de cette étude cinétique est de calculer la constante de vitesse  $k$  de la réaction associée à l'étape 2 de la suite ci-dessus :



Dans cette étude, les concentrations initiales  $C_0$  des réactifs sont identiques et la température est  $T_1 = 298 \text{ K}$ .

- 6.1. À l'instant  $t$ , la concentration des réactifs est notée  $C$ . Dans l'hypothèse d'une cinétique d'ordre global égal à 2, établir l'expression reliant le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  à la concentration initiale  $C_0$  et à la constante de vitesse  $k$ .
- 6.2. Les temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  mesurés à la température  $T_1 = 298 \text{ K}$  correspondants à différentes valeurs de concentration  $C_0$  sont indiqués ci-dessous :

$C_0$ en mol.L <sup>-1</sup>	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100
$t_{1/2}$ en min	1110	445	220	150	110

Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre global égal à 2.

- 6.3. Calculer la constante de vitesse de la réaction à 298 K.

## DONNÉES VALABLES POUR L'ENSEMBLE DU SUJET

Élément	H	C	O
Électronégativité	2,1	2,2	3,5

### Constantes thermodynamiques standard à 298 K

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
SO <sub>2</sub>	-296,2	248,6	39,8
O <sub>2</sub>	0	205,0	29,4
SO <sub>3</sub>	-395,4	256,3	50,7

Couples acide/base	CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O / HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe(H <sub>2</sub> O) <sup>3+</sup> / FeHO <sup>2+</sup>
$pK_a$ à 25 °C	6,4	2,2

Produit de solubilité de Fe(OH)<sub>3(s)</sub> à 25 °C :  $K_s = 10^{-38}$

Couples oxydant / réducteur	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> / S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	I <sub>2</sub> / I <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O
$E^\circ$ (V) à pH = 0	0,08	0,62	1,76

Constante du gaz parfait :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$$\frac{RT}{F} \ln X = 0,06 \log X$$

Produit ionique de l'eau à 25 °C :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$