



CRMEF MARRAKECH-SAFI
CYCLE D'AGREGATION DE SCIENCES
PHYSIQUES - OPTION PHYSIQUE

Concours d'accès au cycle de préparation à l'agrégation de
sciences physiques
option physique - Session Juillet 2018

EPREUVE DE CHIMIE

Durée 4 heures

On veillera à une présentation claire et soignée 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 dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant la raison des initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.

Le sujet proposé comporte trois parties qui peuvent être traitées indépendamment et dans un ordre quelconque.

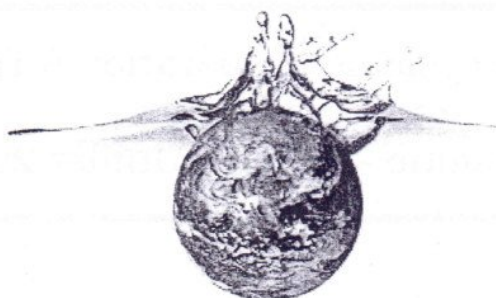
L'énoncé de cette épreuve comporte 8 pages (y compris cette page de garde et une dernière page vide)

L'usage de la calculatrice est autorisé

Autour de l'eau

L'eau est présente dans tout le cosmos, sous forme de glace ou de vapeur. La Terre est la seule planète du système solaire à posséder de l'eau liquide.

Nantie de propriétés originales, présente sur Terre depuis sa formation, en mouvement permanent entre ses différents réservoirs, indispensable à l'éclosion de la vie et à son maintien au sein des écosystèmes aquatiques et sur les continents, nécessaire à nombre d'activités et de réalisations humaines, l'eau est une substance essentielle à la survie et au développement de l'humanité. Ses usages se sont d'ailleurs intensifiés et les volumes d'eau utilisée par l'homme ont décuplé depuis le début du XXe siècle.



1^{ère} partie

Structure et propriétés de l'eau solvant

1.1. Structure de la molécule :

1.1.1. Établir la configuration électronique, dans à fondamental, des atomes de la molécule

d'eau. On donne $Z(O) = 8$, $Z(H) = 1$.

1.1.2. En déduire le nombre d'électrons de valence de ces atomes .

1.1.3. Définir la valence d'un atome. Quelle est la valence de chacun de ces atomes ?

1.1.4. Donner le schéma de LEWIS de la molécule d'eau H_2O .

1.1.5. Quels sont les nombres d'oxydation de l'oxygène et de l'hydrogène dans H_2O ?

1.1.6. Déterminer la géométrie de la molécule d'eau en utilisant la méthode V.S.E.P.R.

1.1.7. Dans la molécule d'eau, l'atome d'oxygène et les deux atomes d'hydrogène portent des charges électriques partielles. Quelle est l'origine de ce phénomène ?

1.1.8. Soit δe (e étant la charge élémentaire et $\delta > 0$) la charge partielle portée par l'un des deux atomes d'hydrogène. Quelle est la charge partielle portée par l'atome d'oxygène ?

1.1.9. Proposer une expérience facilement réalisable devant les élèves permettant de mettre en évidence le moment dipolaire de la molécule d'eau .

1.2. L'eau solvant :

Un solvant est une substance, liquide ou supercritique à sa température d'utilisation, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. Les solvants sont utilisés dans des secteurs très diversifiés tels que le dégraissage, les peintures, les encres, la détergence, la synthèse organique, et représentent des quantités considérables en termes de tonnage et de chiffre d'affaires.

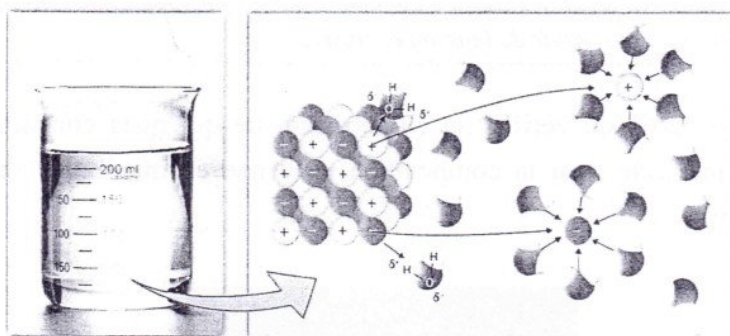


Schéma montrant la mise en solution d'un solide

1.2.1. Comment appelle-t-on la solution lorsque l'eau est utilisé comme solvant ?

1.2.2. Définir les notions suivantes :

- a) Solvant polaire .
- b) Solvant protique.
- c) Solution acide .

1.2.3. Interpréter les affirmations suivantes :

- a) Dans l'eau, le dioxyde de soufre SO_2 est plus soluble que le dioxyde carbone .
- b) Dans l'eau, l'ammoniac NH_3 est plus soluble que la phosphine PH_3 .
- c) L'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) est miscible à l'eau , alors que l'éthane (C_2H_6) ne l'est pas .

1.2.4. Quelles sont les trois étapes qui interviennent lors de la dissolution d'un composé solide ionique dans l'eau (on pourra raisonner sur le chlorure de sodium (NaCl)) ?

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

1.2.6. L'eau est une espèce qui peut jouer le rôle d'un acide ou d'une base.

1.2.6.1. Comment qualifie-on une telle espèce ?

1.2.6.2. Ecrire donc l'équation de dismutation de l'eau .

1.2.7. Le pH d'une eau pure à 37°C vaut $\text{pH} = 6,85$.

1.2.7.1. S'agit elle d'une solution acide , basique ou neutre ?

1.2.7.2. Déterminer le produit ionique de l'eau à 37°C .

2^{ème} partie

Minéralité d'une eau

La composition des eaux minérales varie beaucoup d'une source à l'autre, selon le temps de parcours dans la roche et le type de roche parcouru ; l'eau se charge de sels minéraux contenus dans ces roches.

Les eaux minérales présentent souvent des teneurs en magnésium importantes et des teneurs en nitrates généralement faibles. Leur dureté en calcium est très variable.

Une eau minérale naturelle n'est pas potable au sens réglementaire ; elle contient des substances minérales en quantités trop importantes pour pouvoir servir de boisson exclusive.

On se propose dans cette partie de vérifier la composition de quelques constituants chimiques contenus dans une eau minérale dont la composition moyenne en minéraux est donnée dans l'étiquette suivante (en mg/L) :

LE MAGNESIUM A SA SOURCE MAGNESIUM AAN DE BRON	
Minéralisation caractéristique en mg/l Karakteristieke mineralisatie mg/l	
Magnesium	119
Sulfate SO_4^{2-}	1530
Hydrogénocarbonate HCO_3^-	383,7
Nitrate NO_3^-	4,3
Sodium Na^+	14,2
Calcium	549
Résidu sec à / Droogrest op 180°C	2513

2.1. Les sulfates :

Les sulfates représentent la source majeure de soufre, un composant essentiel de nombreuses protéines de la peau des ongles, des cheveux, et des hormones comme l'insuline...

Une carence en soufre provoque souvent un ralentissement de la pousse des cheveux et des ongles.

Une surdose en sulfates peut provoquer des diarrhées chez les nourrissons.

L'ion sulfate SO_4^{2-} est composé de l'oxygène et du soufre (l'atome central) de numéros atomiques respectifs $Z(O) = 8$ et $Z(S) = 16$.

2.1.1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome du soufre.

2.1.2. Quelles sont les valences possibles du soufre ? Comparer avec l'oxygène.

2.1.3. Etablir la structure de Lewis de l'ion sulfate. En déduire sa géométrie selon VSEPR.

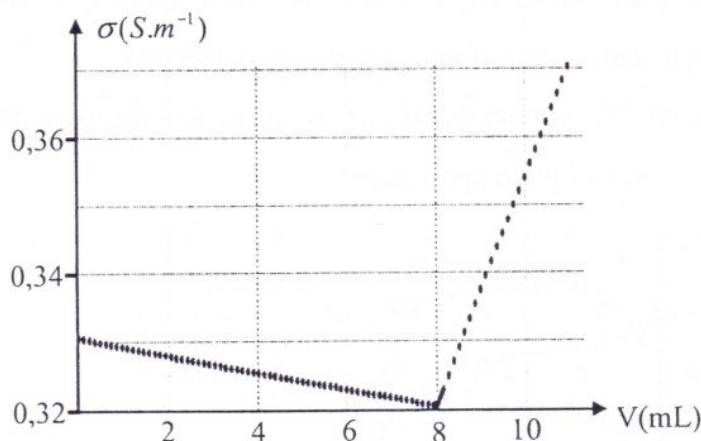
2.1.4. L'ion sulfate forme avec l'ion baryum Ba^{2+} un précipité blanc de produit de solubilité K_s .

2.1.4.1. Définir la solubilité molaire (s) d'un composé ionique dans l'eau.

2.1.4.2. Calculer la solubilité molaire du sulfate de baryum dans l'eau pure.

On donne $K_s = 10^{-10}$.

2.1.5. On désire doser les ions sulfates. Pour cela on introduit un volume $V_{\text{eau}} = 200\text{mL}$ de cette eau dans un bécher. Puis on remplit la burette par une solution de chlorure de baryum de concentration $C_{\text{BaCl}_2} = 0,400\text{mol.L}^{-1}$. On suit l'évolution de la conductivité σ en fonction du volume versé (V). On obtient le graphe suivant :



On donne la conductivité équivalente limite de quelques ions concernés :

$$\lambda_{\text{Cr}^-}^{\circ} = 7,63 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1} \quad \lambda_{\text{Ba}^{2+}}^{\circ} = 12,72 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1} \quad \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = 16,00 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$$

2.1.5.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage .

2.1.5.2. Justifier brièvement l'allure de la courbe.

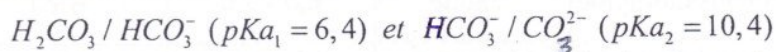
2.1.5.3. Déterminer la concentration de l'ion sulfate dans l'eau minérale . Commenter.

2.1.5.4. Montrer qu'il y'aura formation du solide dès la première goutte ajoutée.

2.2. L'ion hydrogénocarbonate :

Les ions hydrogénocarbonates, (appelés aussi ,bicarbonates) sont présents dans le sang : ils jouent un rôle majeur dans la régulation du pH. Ils constituent le principal « tampon » de l'organisme.
Le bicarbonate dans l'eau provient de la dissolution du gaz carbonique dans les sources naturelles. Plus il y en a, plus l'eau est gazeuse.
Ce sont principalement les reins qui régulent la concentration des bicarbonates sanguins, en favorisant leur rétention ou leur excrétion.

L'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est un ampholyte , il apparaît dans les couples :



2.2.1. Ecrire les équations des deux réactions possibles des ions hydrogénocarbonates avec l'eau.

2.2.2. Etablir le diagramme de prédominance des trois espèces en fonction du pH .

2.2.3. Sachant que le pH de cette eau minérale est de 7,3 . Quelle est l'espèce prédominante ?

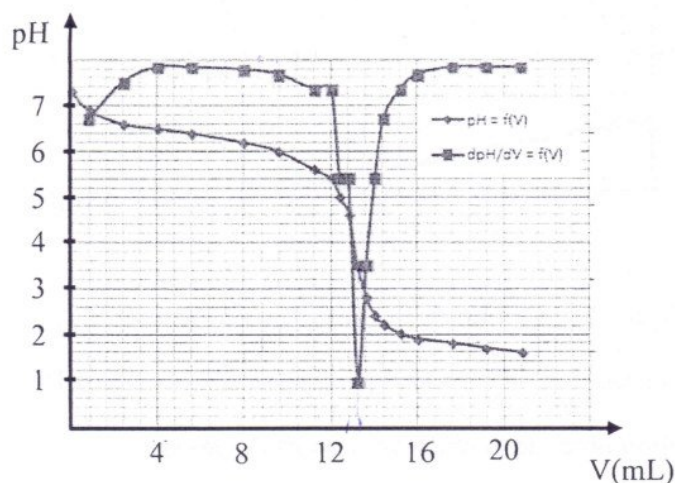
Dans la suite , on néglige les deux autres especes.

2.2.4. On veut déterminer par titrage acido-basique soit à l'aide d'un pH-mètre, soit en utilisant un indicateur coloré approprié, la concentration C_b de l'ion hydrogénocarbonate contenus dans cette eau ; comparer à l'information portée sur l'étiquette.

On remplit la burette par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,095 \text{ mol/L}$.

Dans le bêcher on introduit un volume $V_{\text{eau}} = 200 \text{ mL}$ de l'eau à étudier que l'on met dans un bêcher , puis on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré adapté.

On donne ci-après, la courbe d'évolution du pH en fonction du volume versé de l'acide chlorhydrique ainsi que sa dérivée par rapport au pH.



2.2.4.1. Schématiser le dispositif expérimental nécessaire à cette manipulation .

2.2.4.2. Ecrire l'équation bilan entre l'ion hydrogénocarbonate et l'ion oxonium apporté par l'acide chlorhydrique. Calculer sa constante d'équilibre et conclure.

2.2.4.3. Déterminer à partir du graphe la valeur de C_b . Comparer avec l'étiquette .

2.2.3.4. Déterminer graphiquement, la valeur du pH à l'équivalence.

2.2.4.5. Parmi les indicateurs suivants, lequel doit-on utiliser ? Justifier la réponse.

Indicateur	Forme acide	Zone de virage	Forme basique
Jaune de méthyle	rouge	2,9 - 4,0	jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 - 7,6	Bleu
Phénophtaléine	Incolore	8,2 - 10,0	rose

Principe d'un chalumeau oxhydrique

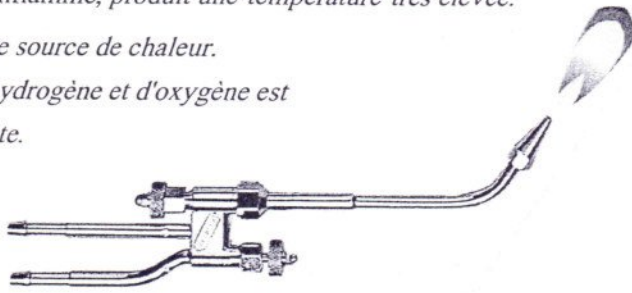
Le chalumeau oxhydrique est un appareil amenant en un même point de l'hydrogène et de l'oxygène et permettant ainsi un mélange de gaz qui, enflammé, produit une température très élevée.

Il est notamment utilisé en soudure comme source de chaleur.

Pratiquement, un rapport de 4/1 ou 5/1 d'hydrogène et d'oxygène est nécessaire pour éviter une flamme oxydante.

Entrée du comburant (O₂)

Entrée du carburant (H₂)



On donne les enthalpies molaires de formation et les entropies molaires des espèces à 298K :

	H ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	0	0	-242
$S^\circ (J.K^{-1}.mol^{-1})$	132	205	199

La combustion du hydrogène dans le dioxygène est régit par l'équation bilan :



3.1. Calculer pour l'équilibre (1), à 298K :

3.1.1. L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$. Commenter son signe.

3.1.2. L'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^\circ$. Comment peut-on prévoir son signe ?

3.1.3. L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ$. Commenter son signe.

3.1.4. La constante d'équilibre K_1° . Commenter sa valeur.

3.2. La réaction ne se produit pas spontanément à 298K, pourquoi ? Comment peut-on l'amorcer ?

3.3. Du point de vue écologique, quel est l'avantage du chalumeau oxhydrique par rapport au chalumeau oxyacétylénique qui utilise la combustion de l'acétylène C₂H₆ dans le dioxygène ?

3.4. Déterminer la variance du système dans le cas général. Commenter sa valeur.

3.5. Dans quel sens évolue l'équilibre dans les deux cas suivants :

3.5.1. Si on augmente la température, tout autre facteur est fixé ? Justifier la réponse.

3.5.2. Si on augmente la pression, tout autre facteur est fixé ? Justifier la réponse.

