On numérotera avec soin les questions et on veillera à une présentation claire des copies.

PARTIE I
QUELQUES PROPRIETES DE CERTAINS COMPOSES DU SOUFRE

Toutes les données numériques nécessaires à la résolution de la partie I sont fournies ci-dessous.
Les parties A, B, C et D sont indépendantes.

Données numériques

Electronégativité η des éléments suivants :

Atome	Hydrogène H	Oxygène O	Soufre S	Sélénium S	Tellure Te
η	2,1	3,5	2,5	2,4	2,1

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

Constantes d'acidité des couples suivants, à 298 K :

Couple (acide/base)	$SO_{2(aq)}/HSO_3^-$	HSO_3^-/SO_3^{2-}	$H_2S_{(aq)}/HS^-$	HS^-/S^{2-}
pK_a	1,8	7,2	7,0	13

Constante d'autoprotolyse de l'eau, à 298 K : $pK_e=14$.

Produits de solubilité, à 298 K : $pK_{s1}=pK_s(MnS)= 9,6$; $pK_{s2}=pK_s(ZnS)=22$.

A. Propriétés physiques de quelques composés du soufre

A.1. Le numéro atomique de l'atome de soufre est Z=16. Indiquer la configuration électronique de l'atome de soufre dans son état fondamental.

A.2. On se propose d'interpréter qualitativement quelques propriétés physiques du sulfure d'hydrogène H_2S.

a) Ecrire un schéma de Lewis de la molécule H_2S.

b) On mesure expérimentalement un angle de liaison de 92° dans la molécule de H_2S. Comparer cette valeur avec l'angle de liaison dans la molécule d'eau et proposer une interprétation simple de la différence observée.

c) On donne les températures d'ébullition de composés homologues suivants :

Composé	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
T_{eb}(°C)	+100	−61	−42	−2

Proposer une explication de la valeur de la température d'ébullition de l'eau comparée à celle des autres composés homologues.

A.3. Ecrire un ou plusieurs schémas de Lewis pour l'ion SO_3^{2-}.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5576 - Wadifa Info - page 1/5

B. Synthèse du trioxyde de soufre

On étudie l'équilibre en phase gazeuse suivant : $SO_2+1/2\ O_2 \rightleftarrows SO_3$.

B.1. En introduisant SO_3 pur, on a mesuré le coefficient de dissociation α du trioxyde de soufre SO_3 à deux températures différentes :
$\alpha_1=0,26$ à $T_1=520$ °C, sous la pression totale $p_1=6,66\ 10^{-2}$ bar ;
$\alpha_2=0,31$ à $T_2=550$ °C, sous la pression totale $p_2=0,112$ bar.

a) Définir le coefficient de dissociation α de SO_3.

b) Calculer les valeurs K_1 et K_2 de la constante d'équilibre aux températures précédentes T_1 et T_2.

B.2. On néglige les variations de l'enthalpie standard $\Delta_rH°$ et de l'entropie standard $\Delta_rS°$ avec la température dans l'intervalle de température étudié ici (approximation d'Ellingham).

a) Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_rH°$ de l'équilibre de synthèse de SO_3.

b) Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_rS°$ de l'équilibre de synthèse de SO_3.

B.3. On se propose d'étudier l'influence de différents facteurs sur la synthèse de trioxyde de soufre SO_3.

a) Comment choisir la température pour favoriser la synthèse de SO_3 ?

b) Comment choisir la pression pour favoriser la synthèse de SO_3 ?

c) Comment se déplace l'équilibre chimique précédent si on introduit à pression et température constantes une petite quantité d'un constituant inerte : l'azote ?

d) Quelles conditions utilise-t-on dans l'industrie pour réaliser la synthèse de SO_3 ? Les justifier rapidement.

C. Titrage d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre par l'hydroxyde de sodium

On étudie les propriétés acido-basiques d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre SO_2 ; les seules espèces en solution contenant l'élément soufre sont $SO_{2\ aq}$, HSO_3^- et SO_3^{2-}.
On négligera la dilution au cours du dosage.
Les approximations effectuées au cours des calculs seront vérifiées soigneusement.

C.1. Calculer le pH d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre de concentration $c_1=0,01$ mol.l^{-1}.

C.2. A un volume $v_1=100$ ml de cette solution, on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c=0,5$ mol.l^{-1} ; V désigne le volume d'hydroxyde de sodium ajouté.

a) Calculer les volumes V_{E1} et V_{E2} qui correspondent aux deux points d'équivalence.

b) Calculer la valeur du pH pour V=1 ml.

c) Calculer la valeur du pH pour V=2 ml ; préciser l'espèce majoritaire en solution.

d) Calculer la valeur du pH pour V=3 ml.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5576 - Wadifa Info - page 2/5

D. Précipitation sélective des sulfures

D.1. Calculer la solubilité dans l'eau pure du sulfure de manganèse MnS.

D.2. Le sulfure d'hydrogène H_2S gazeux est soluble dans l'eau. En faisant barboter le gaz H_2S dans l'eau il s'établit un équilibre entre $H_2S_{(gaz)}$ et $H_2S_{(aq)}$. Pour une pression partielle de H_2S fixée à 1 bar et à température constante, dans une solution aqueuse saturée en H_2S la concentration en $H_2S_{(aq)}$ est constante et égale à c_0=0,1 mol.l^{-1} quelque soient les réactions qui se produisent dans cette solution.
On considère dans la suite une solution saturée en H_2S contenant en outre un mélange d'ions Zn^{2+} et d'ions Mn^{2+} de même concentration c=0,1 mol.l^{-1}. La concentration en ions H_3O^+ de cette solution est imposée par le choix d'une solution tampon convenable.
On se propose de montrer qu'il est possible de choisir le pH pour précipiter quantitativement le sulfure de zinc ZnS à l'exclusion du sulfure de manganèse MnS.

a) On considère que la précipitation de ZnS est quantitative si $(Zn^{2+})<10^{-6}$ mol.l^{-1}. En déduire une première condition sur le pH de la solution.

b) Déterminer une autre condition sur le pH pour que MnS ne précipite pas.

c) En déduire l'intervalle de pH, s'il existe, pour lequel cette opération est possible.

PARTIE II
CHIMIE ORGANIQUE

La monochloration de l'éthane est une réaction totale que l'on peut présenter par l'équation bilan suivante : $CH_3–CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3–CH_2Cl + HCl$.

On étudie cette réaction dans un récipient de volume V constant et on a proposé le mécanisme réactionnel suivant :

(1) $Cl_2 \rightarrow 2\ Cl^\bullet$

(2) $CH_3–CH_3 + Cl^\bullet \rightarrow CH_3–CH_2^\bullet + HCl$

(3) $CH_3–CH_2^\bullet + Cl_2 \rightarrow CH_3–CH_2Cl + Cl^\bullet$

(4) $2\ Cl^\bullet \rightarrow Cl_2$

Les constantes de vitesse de chacune des étapes précédentes seront notées respectivement k_1, k_2, k_3 et k_4.

1. Définir la vitesse de la réaction de monochloration de C_2H_6.

2. On a montré expérimentalement que la réaction est d'ordre a par rapport au dichlore et b par rapport à l'éthane.

a) Donner l'expression de la vitesse en appelant k la constante de vitesse.

b) Identifier les différentes étapes du mécanisme précédent. S'agit-il d'une réaction en chaîne ?

c) Enoncer le principe des états quasi-stationnaires.

d) En utilisant le mécanisme réactionnel et en appliquant le principe des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels $Cl^\bullet$ et $CH_3–CH_2^\bullet$, déterminer la vitesse de la réaction. En déduire les valeurs numériques de a et b ainsi que l'expression de k en fonction de k_1, k_2, k_3 et k_4.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5576 - Wadifa Info - page 3/5

e) On donne, à la température T=575 K, les valeurs numériques suivantes : $\frac{k_1}{k_4} = 5{,}30\,10^{-23}$ mol.l^{-1}, k_2=4,19 10^{10} l.mol^{-1}.s^{-1} et k_3=5,27 10^9 l.mol^{-1}.s^{-1}. Calculer k et donner son unité.

4. On s'intéresse maintenant à la monochloration du 2-méthylpropane dans les mêmes conditions de température (T=575 K). On obtient deux isomères A et B.

Pour identifier B, on effectue la série de réactions ci-dessous :
- B réagit sur le magnésium, en présence d'éther anhydre, pour donner le composé C ;
- l'action du méthanal sur le composé C conduit au composé D qui donne E par hydrolyse ;
- E est un alcool primaire qui, par déshydrogénation catalytique, forme un aldéhyde F selon une réaction qui peut s'écrire : R-CH_2OH $\rightarrow$ R-CHO + H_2 ;
- F chauffé en présence d'une base forte ne subit pas de réaction d'aldolisation.

Identifier les composés F, A et B ; donner leur formule semi-développée et leur nom.

5. Pour étendre au 2-méthylpropane les résultats cinétiques obtenus à propos de l'éthane, on fera les hypothèses suivantes :
- le mécanisme réactionnel est le même quelque soit l'isomère obtenu,
- la vitesse de substitution d'un hydrogène lié à un carbone primaire est indépendante de la longueur de la chaîne carbonée. On appellera k_P la constante de vitesse de la réaction de substitution, par un atome de chlore, d'un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone primaire.

Par ailleurs on a pu calculé que, dans les conditions de l'expérience, la constante k_T de vitesse de substitution, par un atome de chlore, d'un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone tertiaire vérifie la relation k_T=4,4 k_P.

a) Exprimer les vitesses de formation des isomères A et B en fonction de k_P.

b) Montrer que le rapport n_A/n_B des quantités de matière des isomères A et B obtenus est indépendant du temps.

c) Calculer les pourcentages des isomères A et B obtenus.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5576 - Wadifa Info - page 4/5

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — **النموذج التالي للتحضير**

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — **قناة واتساب**

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — **قناة يوتيوب**

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — **أرسل النموذج لصديق**

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me