

SESSION 2011

CAPLP
CONCOURS EXTERNE
ET CAFEP

Section : MATHÉMATIQUES – SCIENCES-PHYSIQUES

ÉCRIT 2
COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

PARTIE I – PHYSIQUE

EXERCICE 1 : MOTEUR ELECTRIQUE, CARACTERISTIQUES ET ALIMENTATION

(Les parties A, B, C et D peuvent être traitées indépendamment les unes des autres)

PARTIE A : Questions de culture générale

Répondre brièvement aux questions ci-dessous :

A1. Les moteurs électriques :

- Parmi les moteurs électriques alimentés en courant alternatif, on distingue les machines synchrones et asynchrones. Avec quelle grandeur la fréquence de rotation doit-elle être comparée pour définir si le fonctionnement est synchrone ou asynchrone ?
- Un moteur électrique peut-il être utilisé comme générateur d'énergie électrique ?
- Les carcasses des moteurs électriques sont réalisées en alliage à base de fer. Pourquoi n'utilise-t-on pas l'aluminium ?

A2. Les matériaux ferromagnétiques

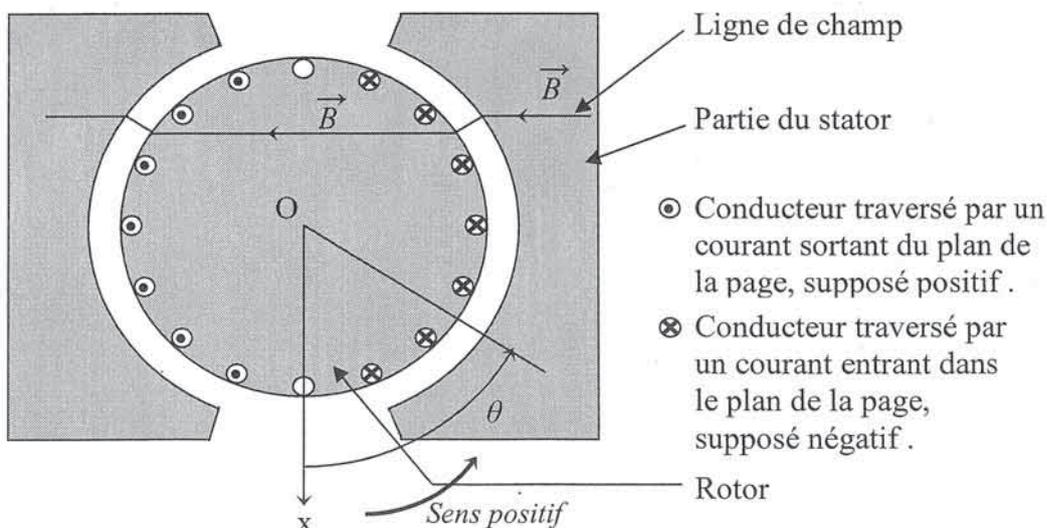
- Les aimants les plus puissants actuellement contiennent des "terres rares". À quoi correspond cette dénomination ?
- En dehors du fer, deux autres métaux de transition ayant des propriétés ferromagnétiques sont couramment utilisés en électromécanique. Lesquels ?
- Définir le sens des termes suivants utilisés pour caractériser des aimants :
 - Température de Curie.
 - Champ rémanent.
 - Excitation de désaimantation.

A3. Les conducteurs électriques

- Classer les 3 métaux suivants par ordre de résistivité croissante à la température ambiante (20 °C) : aluminium, argent et cuivre.
- Donner la place de l'or dans ce classement.
- Quelle est l'unité de la résistivité dans le système S.I.
- Quelle est l'unité de la conductivité dans le système S.I.

PARTIE B : Équations électromécaniques d'une machine à courant continu

Le schéma ci-dessous représente le rotor et une partie du stator d'une machine à courant continu.



- Le rotor comporte N_E encoches.
- Chaque encoche contient N_C conducteurs.
- La distance entre les conducteurs et le centre O du rotor est notée r .
- La longueur de ces conducteurs placés dans le rotor est notée λ .

Tournez la page S.V.P.

B

Le champ magnétique dans l'entrefer ainsi que dans les encoches contenant les conducteurs est supposé parfaitement radial. On supposera donc que le champ magnétique interagit avec le courant circulant dans les conducteurs.

- L'allure de la répartition du champ magnétique dans l'entrefer en fonction de l'angle θ repéré à partir de l'axe Ox est donnée Figure 1. Il est considéré positif quand le sens du champ va du stator vers le rotor et négatif dans le cas contraire.
- L'intensité du courant traversant les conducteurs d'une encoche en fonction de la position θ de l'encoche est donnée Figure 1.

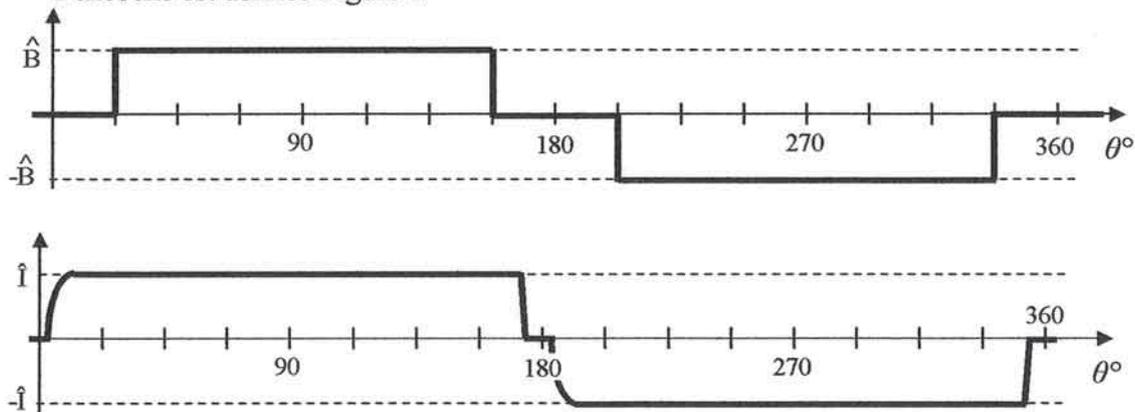


Figure 1 : champ dans l'entrefer et intensité du courant dans les conducteurs d'une encoche.

B1. Représenter sur le document réponse I l'allure du module F_T de la force tangentielle agissant sur l'ensemble des N_C conducteurs d'une encoche en fonction de sa position angulaire θ .

Elle sera considérée positive quand elle aura pour effet d'entraîner le rotor dans le sens positif.

B2. Pour $\theta = 90^\circ$, donner l'expression de la valeur du module de la force tangentielle, que l'on notera $F_{T,90}$, agissant sur un des conducteurs logés dans une encoche.

B3. Donner en fonction de $F_{T,90}$ l'expression de la valeur moyenne calculée sur un tour du module de la force qui agit sur l'ensemble des conducteurs contenus dans une encoche du rotor.

En déduire l'expression de T , le moment du couple qui agit sur le rotor ; mettre ce dernier sous la forme $K \cdot I$ et donner l'expression de K en fonction de B , λ , r , N_E , N_C et I .

B4. Application numérique : calculer K .

On donne : $B = 0,34 \text{ T}$; $\lambda = 12 \text{ cm}$; $r = 4,2 \text{ cm}$; $N_E = 24$; $N_C = 40$

B5. Préciser si ce moment agit pour entraîner le moteur dans le sens positif ou dans le sens opposé.

B6. Donner l'expression de la vitesse tangentielle d'une encoche que l'on notera v_T en fonction de r et de Ω , la fréquence de rotation en rd/s.

B7. Pour $\theta = 90^\circ$:

- donner l'expression de la f.é.m. e induite dans un conducteur contenu dans l'encoche en fonction de B , λ , r et Ω ;
- donner les expressions des produits $e \cdot N_C \cdot I$ et $F_{T,90} \cdot v_T$ en fonction de B , λ , r , Ω , N_C et I . Quelle est l'unité commune de ces deux produits ?

PARTIE C : Étude du fonctionnement en moteur

Le moteur étudié dans la partie B est utilisé pour motoriser un tour qui permet de travailler des pièces de bois.

C'est un moteur à courant continu à aimant permanent parfaitement compensé. Il fonctionne donc à flux constant. Dans ces conditions, la force électromotrice E peut s'exprimer sous la forme $E = k.n$, relation dans laquelle n désigne la vitesse de rotation exprimée en tr.min^{-1} ; on donne $k = 0,13 \text{ V.min.tr}^{-1}$.

La résistance de l'induit, mesurée à la température de fonctionnement, est $R = 2,7\Omega$.

Dans la suite du problème on considérera que la machine peut être modélisée par un circuit électrique constitué par une f.é.m. E en série avec la résistance R .

C1. Détermination de quelques caractéristiques de la machine.

Le moteur, alimenté sous tension nominale $U_n = 210 \text{ V}$, développe un couple égal au couple nominal et absorbe un courant d'intensité $I_n = 5,6 \text{ A}$.

- On note Ω , la vitesse angulaire mesurée en rd.s^{-1} , montrer que $E = K. \Omega$ et calculer K .
- Si on néglige les pertes autres que par effet joules, on peut admettre que la puissance électromagnétique $P_{em} = E.I$ est égale à la puissance mécanique utile $T.\Omega$ où T est le moment du couple utile. Montrer alors qu'il peut se mettre sous la forme $T = K.I$.
- Déterminez alors la valeur du moment du couple nominal T_n .
- Montrer que la vitesse de rotation nominale est $n_n = 1500 \text{ tr.min}^{-1}$.

C2. Mise en vitesse de la machine.

Dans cette partie on supposera que le moment du couple moteur de la machine peut se mettre sous la forme $T = K.I$ avec $K = 1,2 \text{ N.m.A}^{-1}$.

Le rotor et la pièce de bois entraînée présentent un moment d'inertie J par rapport à l'axe de rotation : $J = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg.m}^2$.

Le moteur est alimenté par une alimentation électrique qui permet le contrôle des tensions et des courants délivrées.

a. Alimentation à courant constant.

Le générateur impose un courant constant (et donc un couple constant) égal au courant nominal I_n soit $5,6 \text{ A}$ jusqu'à ce que la tension soit égale à la tension nominale U_n .

- En première approximation, il est possible de négliger les pertes mécaniques. Donner dans ce cas l'expression de l'équation différentielle qui régit les variations de Ω au cours du temps en fonction de J et de T_n .
- Déterminer la durée nécessaire au moteur pour, partant de l'arrêt, atteindre la vitesse de rotation nominale $n_n = 1500 \text{ tr.min}^{-1}$.

b. Alimentation à puissance constante.

Le générateur délivre un courant et une tension de telle manière que la puissance électrique fournie soit constante et égale à la puissance nominale d'alimentation du moteur notée P_n et supposée égale à 1100 W .

- Montrer qu'à l'instant du démarrage au cours duquel le moteur ne tourne pas encore, le courant est proche de 20 A .
- Expliquer qualitativement pourquoi le démarrage est plus rapide que dans le cas où l'alimentation fonctionne à courant constant.

c. Alimentation à tension constante.

Le générateur délivre une tension constante et égale à la tension nominale $U_n = 210 \text{ V}$.

- Avec ce procédé, la mise en route est très brutale. Montrer que l'intensité du courant au démarrage est supérieure à 75 A .
- Déterminer l'expression du moment du couple moteur en fonction de la vitesse angulaire du rotor.
- En négligeant les pertes mécaniques, donner l'expression puis calculer la vitesse maximale que peut atteindre la machine en fonctionnement moteur.

PARTIE D. Étude d'un variateur de tension.

Le moteur étudié dans les parties B et C est alimenté par un convertisseur dont le schéma est représenté sur la Figure 2 ci-dessous. Les interrupteurs électroniques utilisés sont supposés parfaits. Ce convertisseur est un variateur de tension destiné à faire varier la vitesse du moteur à courant continu.

Le moteur peut-être modélisé par l'association en série d'un générateur de tension idéale E , d'une résistance $R = 2,7 \Omega$ et d'une inductance L . La force électromotrice E obéit à la relation $E = k.n$ dans laquelle E est exprimée en V et n en tr.min^{-1} . On donne $k = 0,13 \text{ V.min.tr}^{-1}$.

La commande de l'interrupteur K est définie par:

$0 < t < \alpha T$: K fermé.

$\alpha T < t < T$: K ouvert.

où T désigne la période de fonctionnement et α le rapport cyclique.

L'alimentation du montage est assurée par un générateur qui se comporte comme une source de tension idéale délivrant une tension $U_a = 205 \text{ V}$.

En charge, pour un certain régime de fonctionnement, on a relevé à l'oscilloscope les variations de u et i conformément au schéma de la Figure 2. Les oscillogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 3. Pour relever ces oscillogrammes on a utilisé une sonde différentielle de tension de rapport 1/20 reliée à la voie A et une sonde de courant de sensibilité 100 mV/A reliée à la voie B.

D1. Déterminer la fréquence de fonctionnement f du convertisseur.

D2. Détermination de la tension moyenne délivrée par le convertisseur.

- Donner la valeur de la tension u aux bornes du moteur pour $0 < t < \alpha T$.
- Donner la valeur de la tension u aux bornes du moteur pour $\alpha T < t < T$.
- Calculer $\langle u \rangle$, la valeur moyenne de la tension u sur une période.

D3. Déterminer la valeur moyenne $\langle i \rangle$ de l'intensité du courant absorbé par l'induit du moteur.

D4. Puissance consommée par la diode.

- Indiquer un moyen de visualiser à l'oscilloscope le courant qui traverse la diode.
- Qu'appelle-t-on "tension de seuil d'une diode" ?
- On considère que la tension de seuil de la diode est nulle. Tracer sur une période l'allure de la tension aux bornes de la diode et l'allure du courant qui la traverse. Que peut-on dire du produit de ces deux courbes ?
- On considère maintenant que la tension de seuil de la diode est constante et égale à 0,5 V. Calculer la puissance moyenne consommée par la diode.

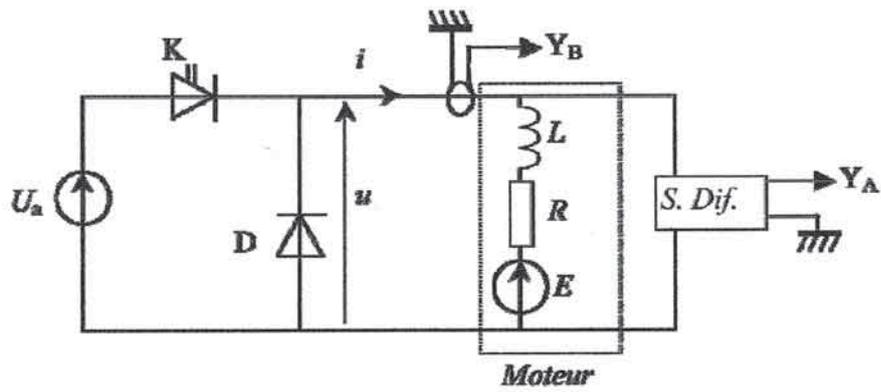


Figure 2 : alimentation du moteur.

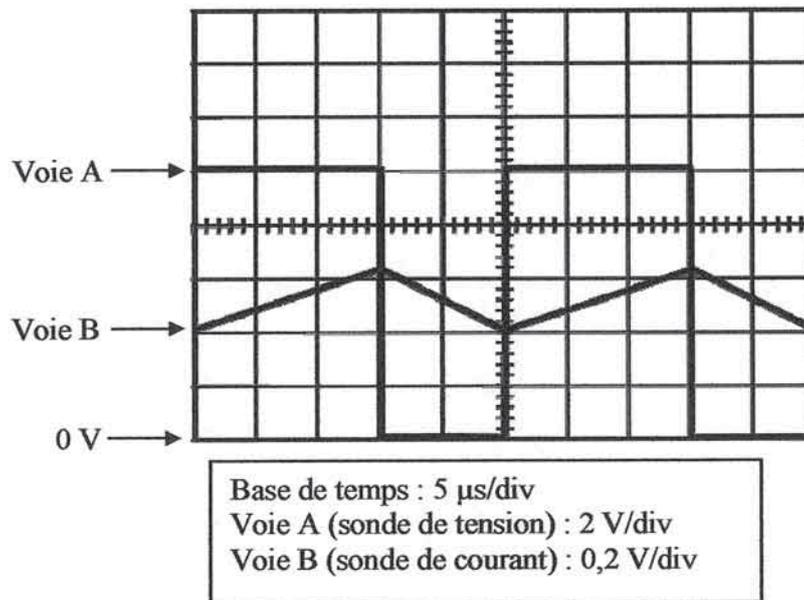


Figure 3 : oscillogrammes de la tension et de l'intensité.

EXERCICE 2 : MOTEUR DE STIRLING, ETUDE THERMODYNAMIQUE.

(Les parties A, B, et C peuvent être traitées indépendamment les unes des autres)

PARTIE A : Généralités sur les moteurs dithermes

1. Que veut-dire moteur ditherme ?
2. Représenter par un schéma de principe un moteur ditherme en faisant apparaître le moteur, les sources de chaleur et, à l'aide de flèches, le sens des échanges d'énergie. On notera :
 - W : l'énergie échangée sous forme de travail (énergie mécanique) ;
 - Q_c : l'énergie thermique échangée par chaleur avec la source chaude à la température T_c ;
 - Q_f : l'énergie thermique échangée par chaleur avec la source froide à la température T_f .
3. L'efficacité énergétique d'une machine thermodynamique est le rapport entre l'énergie qui est récupérée utilement et celle qui a été dépensée pour la faire fonctionner. Exprimer l'efficacité énergétique d'un moteur ditherme en fonction de Q_c et de Q_f .
4. Quelle est l'expression de l'efficacité énergétique maximale η_{\max} du moteur ditherme dont le fonctionnement est décrit par un cycle de Carnot?
5. Le cycle d'une machine thermodynamique est généralement modélisé par des transformations élémentaires. Donner une définition succincte des expressions suivantes :
 - a. transformation isochore ;
 - b. transformation isobare ;
 - c. transformation isotherme ;
 - d. transformation isentropique ;
 - e. transformation adiabatique.

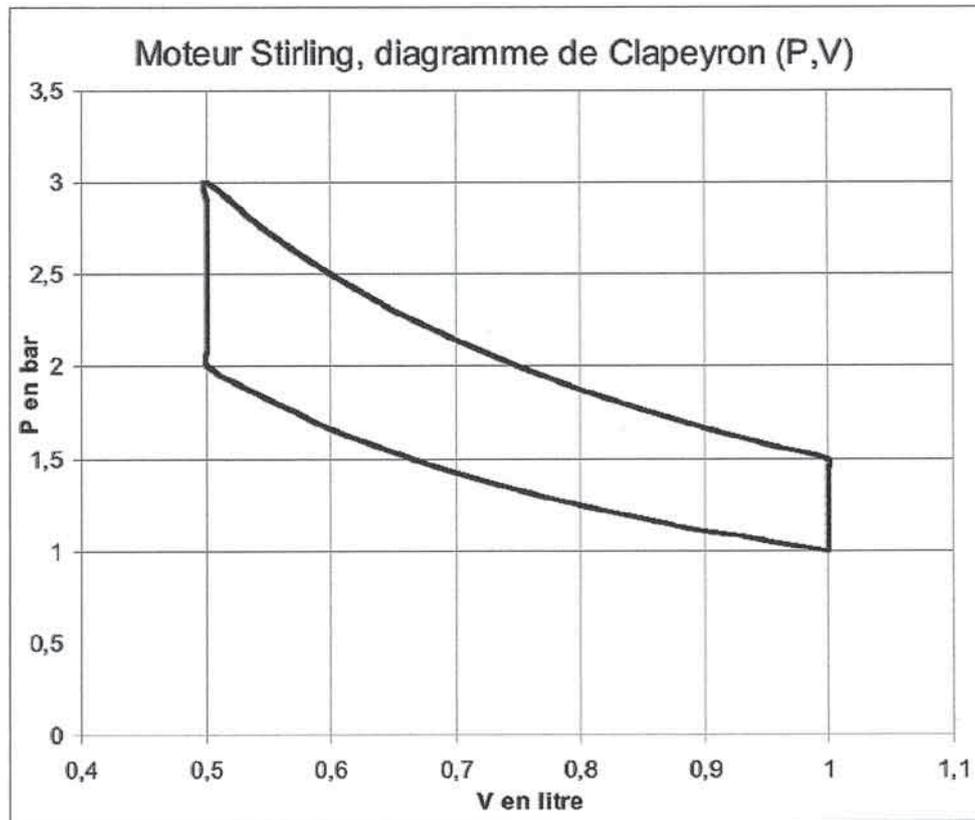
PARTIE B : Étude d'un moteur de Stirling

Le moteur de Stirling est un système fermé : le gaz est confiné dans le système et aucune combustion n'a lieu à l'intérieur du moteur. Le moteur échange du travail W avec l'extérieur et, par conduction thermique, de l'énergie thermique avec les sources chaudes et froides.

On suppose que le gaz contenu dans la machine peut-être considéré comme parfait.

Le fonctionnement du moteur de Stirling est généralement modélisé par un cycle comportant quatre transformations supposées réversibles représentées dans le diagramme (P, V) ci-dessous :

- **Compression isotherme** ($1 \rightarrow 2$) à la température T_f de la source froide. On passe du volume V_1 au volume V_2 tel que $V_1 > V_2$. Dans cette transformation, le gaz échange de l'énergie thermique par chaleur avec la source froide.
- **Chauffage isochore** ($2 \rightarrow 3$) jusqu'à la température T_c de la source chaude.
- **Détente isotherme** ($3 \rightarrow 4$) à la température T_c , jusqu'au volume initial. Dans cette transformation, le gaz échange de l'énergie thermique par chaleur avec la source chaude.
- **Refroidissement isochore** ($4 \rightarrow 1$) jusqu'à la température T_f .



Dans la suite du sujet on notera :

n : quantité de matière en mole du gaz parfait.

R : la constante des gaz parfaits, $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

C_V : la capacité thermique molaire à volume constant du gaz : $C_V = 21 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

W_{12} , W_{23} , W_{34} et W_{41} : les échanges d'énergie par travail au cours des transformations (1 \rightarrow 2), (2 \rightarrow 3), (3 \rightarrow 4), (4 \rightarrow 1)

Q_{12} , Q_{23} , Q_{34} et Q_{41} : les échanges d'énergie thermique par chaleur au cours des mêmes transformations.

1. A quoi correspond l'aire du cycle en coordonnées de Clapeyron ?
2. Donner l'expression de la relation $P = f(V)$ en fonction de T_f , n et R au cours de la compression isotherme (1 \rightarrow 2).
3. Recopier et compléter le tableau ci dessous en explicitant les calculs éventuellement effectués.

Tableau :

	Etat 1	Etat 2	Etat 3	Etat 4
T (K)	300		450	
V (m ³)	$1,00\cdot 10^{-3}$	$5,0\cdot 10^{-4}$		
P (Pa)	$100\cdot 10^3$			

4. Déterminer, pour la compression isotherme, l'expression du travail W_{12} en fonction de V_1 , V_2 , T_f , n et R .

- Quelle est la variation d'énergie interne ΔU_{12} pour cette dernière transformation ? En déduire l'expression de la quantité d'énergie échangée par chaleur Q_{12} avec la source froide, en fonction de V_1 , V_2 , T_f , n et R .
- Calculer les travaux W_{23} et W_{41} effectués pendant les transformations isochores.

PARTIE C : Étude de l'efficacité énergétique du moteur de Stirling

Les données numériques de la partie B de cet exercice seront reprises pour traiter cette partie et on posera $n = 0,04$ mol.

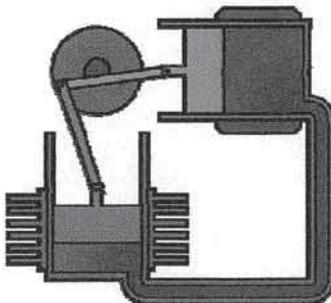
On montre que l'énergie fournie sous forme de travail lors d'un cycle a pour expression :

$$W_{\text{mec}} = nR(T_c - T_f) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Dans le cas d'un fonctionnement idéal, l'énergie thermique transférée par chaleur au système pendant la phase de chauffage isochore ($2 \rightarrow 3$) est entièrement récupérée durant la phase de refroidissement isochore ($4 \rightarrow 1$) grâce à un échangeur thermique appelé "régénérateur" ou "économiseur". On peut alors considérer que l'énergie thermique échangée par chaleur Q_c n'est apportée au moteur que pendant la transformation ($3 \rightarrow 4$), et donc, que $Q_c = Q_{34} = nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1}$.

- Démontrer que le rendement du moteur de Stirling peut se mettre alors sous la forme $\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$.
- Dans ce cas, calculer :
 - la valeur numérique en joule du travail mécanique fourni W_{mec} ;
 - l'efficacité énergétique du moteur de Stirling ;
 - les valeurs numériques en joule des énergies thermiques Q_{34} et Q_{12} échangées respectivement avec la source chaude et la source froide au cours d'un cycle.
- Déterminer n , la fréquence de rotation du moteur en tr.s^{-1} qui correspond à une puissance mécanique P_{mec} égale à 100 W.
- Pour cette même puissance mécanique fournie, donner l'expression de la puissance thermique notée $P_{\text{th}(M \rightarrow F)}$ qui doit traverser l'échangeur thermique entre le moteur et la source froide en fonction de n et Q_{41} .
- Donner l'expression de $P_{\text{th}(M \rightarrow F)}$ en fonction de n , C_V , T_c et T_f , puis calculer cette valeur. Que se passerait-il si cet échangeur n'était pas en mesure d'évacuer cette puissance thermique ?
- Dans la réalité, l'hypothèse faite : « récupérer **totalem**ent la quantité d'énergie échangée par chaleur lors du refroidissement isochore pour la restituer au cours du chauffage isochore », est en réalité impossible à réaliser sur un plan pratique. Il faudrait pour cela que le régénérateur ait une efficacité de 100%. Certains moteurs de Stirling comme celui représenté sur la figure ci dessous, ne possèdent pas de régénérateur et ne récupèrent donc rien.

Calculer l'efficacité énergétique d'un moteur sans régénérateur dont le fonctionnement est modélisé par le même diagramme PV que précédemment. On prendra $Q_{41} = 125$ J.



NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

Académie : _____ Session : _____

Concours : _____

Spécialité/option : _____ Repère de l'épreuve : _____

Intitulé de l'épreuve : _____

NOM : _____

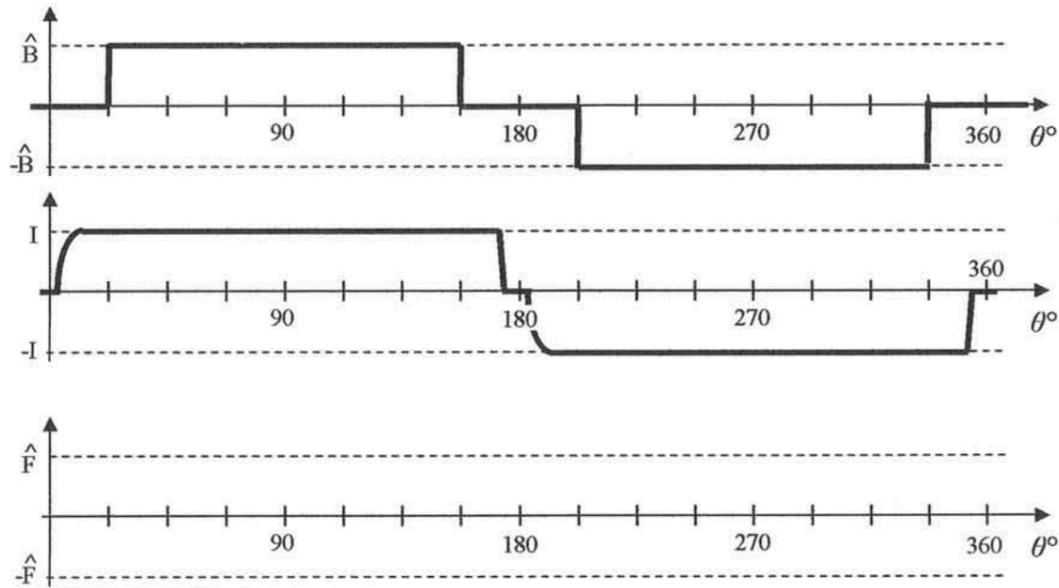
(en majuscules, suivi s'il y a lieu, du nom d'épouse)

Prénoms : _____ N° du candidat

(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

EFE MSP 2

Document réponse I



PARTIE II – CHIMIE**Autour de H₂S**

Le soufre est un élément très répandu aussi bien à l'état natif que combiné (sulfures et sulfates). Combiné à l'hydrogène sous forme de sulfure d'hydrogène H₂S_(g) (hydrogène sulfuré), il est présent dans certains gisements de gaz naturels.

Le premier exercice s'intéresse à quelques propriétés moléculaires de H₂S_(g), le deuxième exercice à des équilibres chimiques faisant intervenir H₂S_(g), le troisième exercice à la chimie des solutions de H₂S_(aq), le quatrième exercice à la cinétique d'une réaction d'oxydation de HS⁻_(aq) par l'ion hydrogénosulfite HSO⁻_{3(aq)} et le cinquième exercice aux composés soufrés obtenus à partir de H₂S, HS⁻, S²⁻ en chimie organique. Les cinq exercices sont indépendants.

Exercice 1 : Quelques propriétés moléculaires de H₂S

On donne :

Atome X	O	S	Se
Numéro atomique Z de l'atome X	8	16	34
Température d'ébullition sous 1 bar de H ₂ X _(l)	100°C	- 59°C	- 45°C
Moment dipolaire de H ₂ X _(g) en Debye	1,86 D	0,96 D	0,25 D

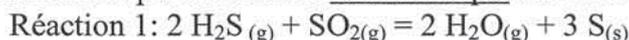
ainsi que le numéro atomique de H (Z = 1).

L'oxygène, le soufre et le sélénium appartiennent à la même famille du tableau périodique, les chalcogènes.

- Déterminer la configuration électronique fondamentale puis le nombre d'électrons de valence de l'atome S. En déduire le nombre d'électrons de valence des atomes O et Se.
- Donner une formule de Lewis pour la molécule H₂S_(g) puis sa géométrie selon le modèle VSEPR. En déduire la géométrie des molécules H₂O_(g) et H₂Se_(g).
- Quelle propriété des atomes O, S et Se peut-on comparer en observant les valeurs de moment dipolaire du tableau ?
- Justifier succinctement l'anomalie de la température d'ébullition sous un bar pour l'eau H₂O_(l).

Exercice 2 : Equilibre chimique faisant intervenir H₂S

La réaction dite de Claus permet la conversion du sulfure d'hydrogène H₂S_(g) en soufre en deux étapes. L'une des étapes est modélisée par la réaction exothermique suivante :



On fait réagir 3 moles de H₂S_(g) avec 1 mole de SO_{2(g)} à 300°C et sous une pression constante de 1 bar. Il n'y a pas de H₂O_(g) et de S_(s) en début de réaction.

- Déterminer le degré d'oxydation du soufre dans H₂S_(g), SO_{2(g)} et S_(s). En déduire l'espèce qui est oxydée dans la réaction 1 ?
- La réaction 1 est un équilibre. On note K° (300°C) sa constante d'équilibre et x_{éq} l'avancement de la réaction à l'équilibre.
 - Expliciter K° (300°C) en fonction de x_{éq} puis calculer la valeur K° (300°C) avec x_{éq} = 0,813 mol.

- b. Quelle est l'influence d'une augmentation de la température à pression constante sur l'équilibre ? Un raisonnement qualitatif est attendu.
- c. Quelle est l'influence de l'ajout de $S_{(s)}$ à température et pression constante sur l'équilibre ?
3. La réaction 1 est catalysée par l'alumine $Al_2O_{3(s)}$ ou le rutile $TiO_{2(s)}$. Qu'est ce qu'un catalyseur ? S'agit-il d'une catalyse homogène, hétérogène ou par transfert de phase ?

Exercice 3 : Chimie des solutions de H_2S

On donne

Masses molaires : $M(Fe) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$ - $M(Ni) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$ - $M(S) = 32,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Données thermochimiques

	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 25°C en kJ.mol^{-1}	Entropie standard molaire S° à 25°C en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$H_2S_{(g)}$	- 20,6	205,7
$H_2S_{(aq)}$	- 39,7	121,3

$H_2S_{(aq)}$ est un diacide : $pK_{a1} = 7,0$ et $pK_{a2} = 12,9$ à 25°C ;

Constantes de précipitation à 25°C : $pK_s(NiS) = 23,0$ et $pK_s(FeS) = 18,4$;

Potentiels standard redox à 25°C : $E^\circ(S_4O_6^{2-}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}_{(aq)}) = 0,09 \text{ V}$;

$(RT/F) \ln 10 = 0,06$ à 25°C et $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$;

Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

Nombre d'Avogadro $N = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

1. Le sulfure d'hydrogène $H_2S_{(g)}$ est partiellement soluble dans l'eau. L'équilibre de dissolution s'écrit :



- Expliciter la constante d'équilibre K° en fonction de la concentration molaire $[H_2S_{(aq)}]$ et de la pression partielle $p(H_2S)$ de $H_2S_{(g)}$.
 - Calculer la valeur de la concentration molaire $[H_2S_{(aq)}]$ pour une solution saturée de sulfure d'hydrogène obtenue par barbotage de $H_2S_{(g)}$ à 1 bar.
 - Calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 25°C $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$ de la réaction de dissolution de $H_2S_{(g)}$. En déduire si la réaction de dissolution est exothermique ou endothermique.
 - Calculer la valeur de l'entropie standard de réaction à 25°C $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$ de la réaction de dissolution de $H_2S_{(g)}$.
 - Calculer la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction à 25°C $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K})$ de la réaction de dissolution de $H_2S_{(g)}$. Retrouver la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de dissolution donnée dans l'énoncé.
2. Le sulfure d'hydrogène $H_2S_{(aq)}$ est un diacide.
- Construire le diagramme de prédominance des espèces sur un axe de pH pour ce diacide.
 - Calculer la valeur du pH d'une solution de sulfure d'hydrogène $H_2S_{(aq)}$ saturée obtenue par barbotage de $H_2S_{(g)}$ à 1 bar. On explicitera les hypothèses faites lors de ce calcul.
3. On met en solution 2,3 g d'un échantillon contenant 5 % de nickel et 15 % de fer (composition massique) par attaque acide avec un acide fort. On obtient ainsi une solution d'ions nickel $Ni^{2+}_{(aq)}$ et fer $Fe^{2+}_{(aq)}$. La solution d'attaque est introduite dans une fiole jaugée de 500 mL puis le volume est ajusté avec de l'eau distillée. On appelle S la solution obtenue. Son pH est proche de 0. La totalité de la solution est versée dans un bécher puis on fait barboter du sulfure d'hydrogène $H_2S_{(g)}$ à 1 bar pour saturer continuellement la solution S en $H_2S_{(aq)}$ et on élève le pH par ajouts progressifs de base forte concentrée (variation de volume négligée) pour faire précipiter $NiS_{(s)}$ et $FeS_{(s)}$. La solution reste constamment saturée en $H_2S_{(aq)}$ lors de l'ajout de base.
- Calculer la valeur de la concentration molaire en ions nickel $Ni^{2+}_{(aq)}$ de la solution S avant le barbotage de $H_2S_{(g)}$ et la modification de pH.

- b. Que peut-on dire sur la valeur de la concentration molaire $[H_2S_{(aq)}]$ tout au long de cette expérience ?
- c. Montrer que $[H_3O^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 9 \times 10^{-21,9}$.
- d. La valeur du pH de début de précipitation des ions fer (II) est $pH_2 = 2,2$. Calculer la valeur pH_1 du pH de début de précipitation du sulfure de nickel.
- e. Calculer la valeur pH_3 du pH pour faire précipiter 99,9 % du sulfure de nickel. Le sulfure de fer est-il, pour ce pH, partiellement précipité ? Quel est l'intérêt de cette manipulation ?
- f. Les sulfures $FeS_{(s)}$ et $NiS_{(s)}$ cristallisent dans le système hexagonal. Dans un modèle ionique, les anions S^{2-} occupent les positions de l'empilement hexagonal compact métallique et les cations Fe^{2+} et Ni^{2+} tous les sites octaédriques. La maille élémentaire de FeS et NiS est représentée en annexe 1 page 16. Si a, b et c sont les paramètres de maille, alors :

$$\begin{aligned}(\vec{a}, \vec{b}) &= 120^\circ \\(\vec{a}, \vec{c}) &= (\vec{b}, \vec{c}) = 90^\circ \\a &= b = 343,9 \text{ pm} \\c &= 534,8 \text{ pm}\end{aligned}$$

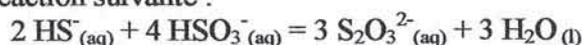
- i. Quelle est la coordinence des ions Ni^{2+} par rapport à S^{2-} et S^{2-} par rapport à Ni^{2+} ?
- ii. Déterminer le nombre de cations et d'anions dans la maille élémentaire du schéma pour le sulfure de nickel.
- iii. Expliciter le volume de la maille élémentaire en fonction des paramètres de maille a et c.
- iv. En déduire la valeur de la masse volumique en $g \cdot cm^{-3}$ de NiS .
4. Le protocole de dosage des ions sulfure S^{2-} en solution aqueuse est le suivant : à $V_1 = 20,00 \text{ mL}$ d'une solution de diiode $I_{2(aq)}$ à $c_{ox} = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, on ajoute $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium à $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On observe une décoloration de la solution. On ajoute alors $V_3 = 20,00 \text{ mL}$ de la solution X contenant les ions sulfure à doser puis on chauffe légèrement pendant 10 minutes tout en agitant. Après avoir refroidi, on acidifie la solution par addition d'une solution d'acide sulfurique dilué : la solution se colore. On effectue finalement le dosage du diiode par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration molaire $c_{Red} = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence est de $V_{eq} = 22,4 \text{ mL}$. Il s'agit d'un dosage indirect : les ions sulfure $S^{2-}_{(aq)}$ sont en défaut par rapport au diiode $I_{2(aq)}$.
- a. Préciser le nom de la verrerie à utiliser pour prélever V_1 , V_2 et V_3 .
- b. La solution de diiode $I_{2(aq)}$ à $c_{ox} = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ a été préparée dans une solution d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) à $100 \text{ g} \cdot L^{-1}$. Pourquoi prépare-t-on la solution de diiode dans une solution d'iodure de potassium contenant des ions iodure en large excès devant la quantité de diiode ?
- c. Proposer un indicateur coloré permettant de visualiser correctement l'équivalence.
- d. Pourquoi aurait-on pu faire un suivi potentiométrique du dosage ? Préciser les électrodes à utiliser.
- e. Écrire l'équation de la réaction de dosage du diiode par l'ion thiosulfate. On rappelle les potentiels redox standard $E^\circ (I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}) = 0,62 \text{ V}$ et $E^\circ (S_4O_6^{2-}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}_{(aq)}) = 0,09 \text{ V}$.
- f. Le diagramme E-pH de l'élément soufre (annexe 2 page 17) a été tracé à $25^\circ C$ pour une concentration en espèces dissoutes égale à $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en tenant compte des espèces $S_{(s)}$, $HSO_4^-_{(aq)}$, $SO_4^{2-}_{(aq)}$, $H_2S_{(aq)}$, $HS^-_{(aq)}$ et $S^{2-}_{(aq)}$.
- i. Identifier chacune des espèces notées par les lettres A à D.
- ii. Écrire la loi de Nernst à $25^\circ C$ pour le couple redox $SO_4^{2-}_{(aq)} / HS^-_{(aq)}$ puis en déduire le coefficient directeur de la droite frontière dans le diagramme E-pH. On notera E_1° le potentiel standard du couple considéré.
- g. Le diagramme E-pH de l'élément iode (annexe 2 page 17) a été tracé à $25^\circ C$ pour une concentration en espèces dissoutes égale à $0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en tenant compte des espèces $I_{2(aq)}$, $IO_3^-_{(aq)}$, $I^-_{(aq)}$. Quand on augmente le pH d'une solution de diiode $I_{2(aq)}$ celui-ci se dismute

- en IO_3^- et Γ . Écrire l'équation associée à cette réaction après avoir défini le terme dismutation.
- h. A l'aide des diagrammes E-pH donner les équations des réactions chimiques qui ont lieu :
 - lors de la décoloration de la solution ;
 - lors du chauffage ;
 - lors de la coloration de la solution.
- On rappelle que c'est un dosage indirect : les ions sulfure $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$ sont en défaut par rapport au diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$.
- i. Donner la relation entre la quantité de matière de diiode introduite $n(\text{I}_2)$, la quantité de matière d'ions sulfure introduits $n(\text{S}^{2-})$ et la quantité de matière d'ions thiosulfate versés lorsque l'équivalence est atteinte $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$. En déduire la concentration molaire en ions sulfure $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$ de la solution X.

Exercice 4 : Cinétique d'une réaction d'oxydation de HS^- par HSO_3^-

Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

On étudie la cinétique de la réaction suivante :



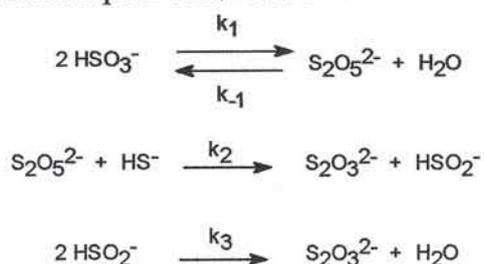
On détermine la vitesse de formation initiale v_0 à 20°C des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ pour différentes concentrations molaires initiales de $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$ notée c_0 et $\text{HSO}_3^-_{(\text{aq})}$ notée c'_0 . Les résultats expérimentaux sont donnés en annexe 3 page 18.

- Définir la vitesse de formation v des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$.
- Décrire brièvement une méthode permettant la détermination de la vitesse initiale v_0 de formation des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$.
- Soit a l'ordre partiel par rapport à $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$ et b l'ordre partiel par rapport à $\text{HSO}_3^-_{(\text{aq})}$. On note k la constante de vitesse.
 - Montrer que $v_0 = 3 \times k \times c_0^a \times c_0'^b$.
 - Déterminer a et b . En déduire l'ordre global de la réaction.
- Déterminer la constante de vitesse à 20°C notée k (20°C) en précisant l'unité.
- La constante de vitesse k a été déterminée pour différentes températures :

T en K	273	283	293	303	313
k en ?	303	613	Question 4.	2033	4667

Rappeler la loi d'Arrhénius puis déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

6. On propose le mécanisme suivant pour cette réaction :



En utilisant l'approximation des états quasi-stationnaires pour les espèces $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ et HSO_2^- , montrer que la vitesse de formation du thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ peut s'écrire :

$$v = \frac{A [\text{HSO}_3^-]^p [\text{HS}^-]}{B + C [\text{HS}^-]}$$

Expliciter A, B et C.

7. Quelle hypothèse doit-on faire pour retrouver l'expression de la vitesse déterminée expérimentalement ?

Exercice 5 : Obtention de composés soufrés en chimie organique

On donne

- célérité de la lumière $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$

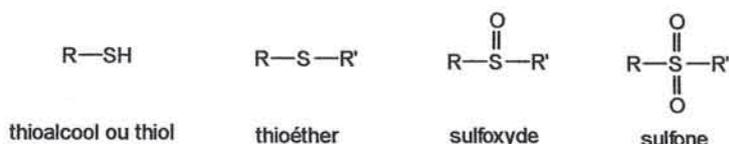
- constante de Planck $h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$

- nombre d'Avogadro $N = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

	X = O	X = S
Numéro atomique Z	8	16
pK_a à 25°C de $\text{H}_2\text{X}_{(\text{aq})} / \text{HX}^-_{(\text{aq})}$	14,0	12,9

numéro atomique de H (Z = 1) et C (Z = 6).

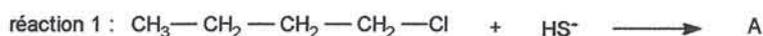
Les espèces H_2S , HS^- et S^{2-} sont utilisées en chimie organique pour synthétiser des composés soufrés :



Les thiols possèdent en général une forte odeur : ils sont responsables de l'odeur de l'urine après ingestion d'asperges, de l'odeur de l'ail, de l'odeur de l'oignon... et sont même utilisés dans la fabrication des « boules puantes » des magasins de farces et attrapes.

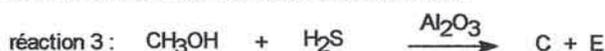
Cette partie ne fait appel à aucune connaissance particulière sur la chimie organique du soufre. On rappelle par ailleurs que la chimie des alcools et des thiols est très similaire.

1. Comparer la basicité puis la nucléophilie des ions HO^- et HS^- . Justifier votre réponse.
2. On considère les réactions suivantes :



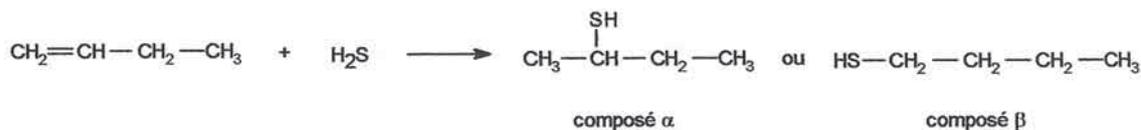
On constate que B décolore l'eau de brome contrairement à A.

- a. Donner le nom du composé chloré de la réaction 2.
 - b. Que peut-on déduire sur B à partir du test de l'eau de brome.
 - c. Expliciter les formules semi développées ou topologique des composés A et B.
 - d. Donner le nom des réactions 1 et 2 : substitution, élimination, addition ? radicalaire, électrophile, nucléophile ? monomoléculaire, bimoléculaire ?
 - e. Proposer un mécanisme réactionnel permettant de justifier la formation de A.
3. On considère les réactions suivantes :



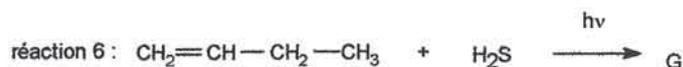
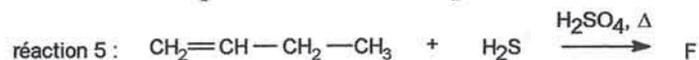
- a. Indiquer les doublets non liants de la sulfoxyde de la réaction 4.
- b. En déduire une géométrie VSEPR pour la sulfoxyde.
- c. Expliciter les formules semi développées ou topologique des composés C, D et E.
- d. A quelle famille de réaction de la chimie organique appartient la réaction 4 : substitution, élimination, addition, transposition, réduction, oxydation ?
- e. Quel est le rôle de l'alumine Al_2O_3 ?

- f. Le composé D est en fait un sous-produit de la réaction 3. Proposer une explication pour sa formation.
4. H_2S peut s'additionner sur les alcènes comme le but-1-ène.



L'enthalpie de réaction dans le cas de l'obtention du composé α vaut $-76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que dans le cas de l'obtention du composé β elle vaut $+67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On peut orienter la réaction vers la formation prépondérante d'un des deux composés en modifiant les conditions opératoires. Par exemple :



- Les composés α et β possèdent-ils des stéréoisomères ? Si oui, représenter les différents stéréoisomères en représentation de Cram autour du carbone porteur de la fonction thiol et déterminer les configurations absolues selon Cahn, Ingold et Prelog des carbones asymétriques éventuels en justifiant succinctement votre démarche.
- Quel serait le composé prépondérant dans le cas d'un équilibre entre α et β .
- On donne en annexe 4 page 19 le profil réactionnel d'une réaction chimique en deux étapes.

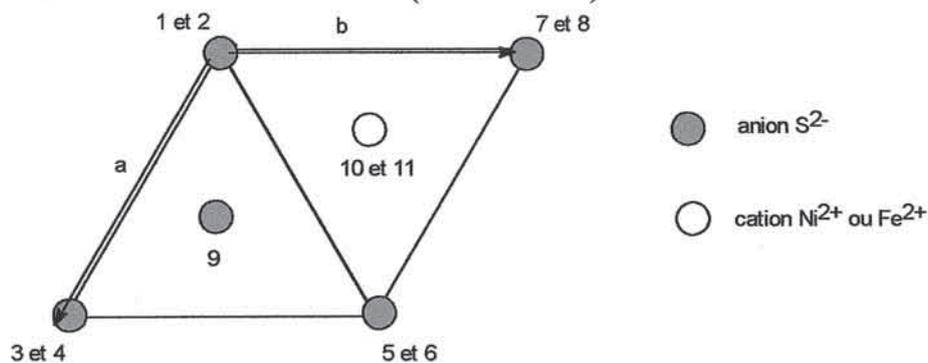
- Identifier les grandeurs 1 à 3 et l'état 4 sur le schéma.
- Quelle est l'étape cinétiquement déterminante ? Justifier.
- Rappeler le postulat de Hammond.

On suppose que le profil réactionnel de l'annexe 4 est celui des réactions 5 et 6.

- Dans le cas de la réaction 5, l'intermédiaire réactionnel est un carbocation du propène formé par réaction de H^+ sur le propène.
 - Donner les formules semi développées des deux cations susceptibles de se former. Lequel est le plus stable ?
 - Sachant que les deux carbocations sont les intermédiaires réactionnels possibles, identifier l'intermédiaire réactionnel se formant le plus rapidement en utilisant le profil réactionnel de l'annexe 4 et le postulat de Hammond. En déduire le composé F de la réaction 5.
- Dans le cas de la réaction 6, l'irradiation de H_2S donne le radical HS° . L'intermédiaire réactionnel est donc un radical du propène formé par réaction de HS° sur le propène.
 - Sachant que l'énergie de la liaison H-S vaut $340 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculer la longueur d'onde en nm de l'onde lumineuse absorbée par la liaison H-S. A quel domaine des ondes électromagnétiques appartient cette longueur d'onde ?
 - Donner les formules semi développées des deux radicaux susceptibles de se former. Lequel est le plus stable ?
 - Sachant que les deux radicaux sont les deux intermédiaires réactionnels possibles, identifier l'intermédiaire réactionnel se formant le plus rapidement en utilisant le profil réactionnel de l'annexe 4 et le postulat de Hammond. En déduire le composé G de la réaction 6.

Annexe 1 : Cristallographie de NiS et FeS (modèle éclaté)

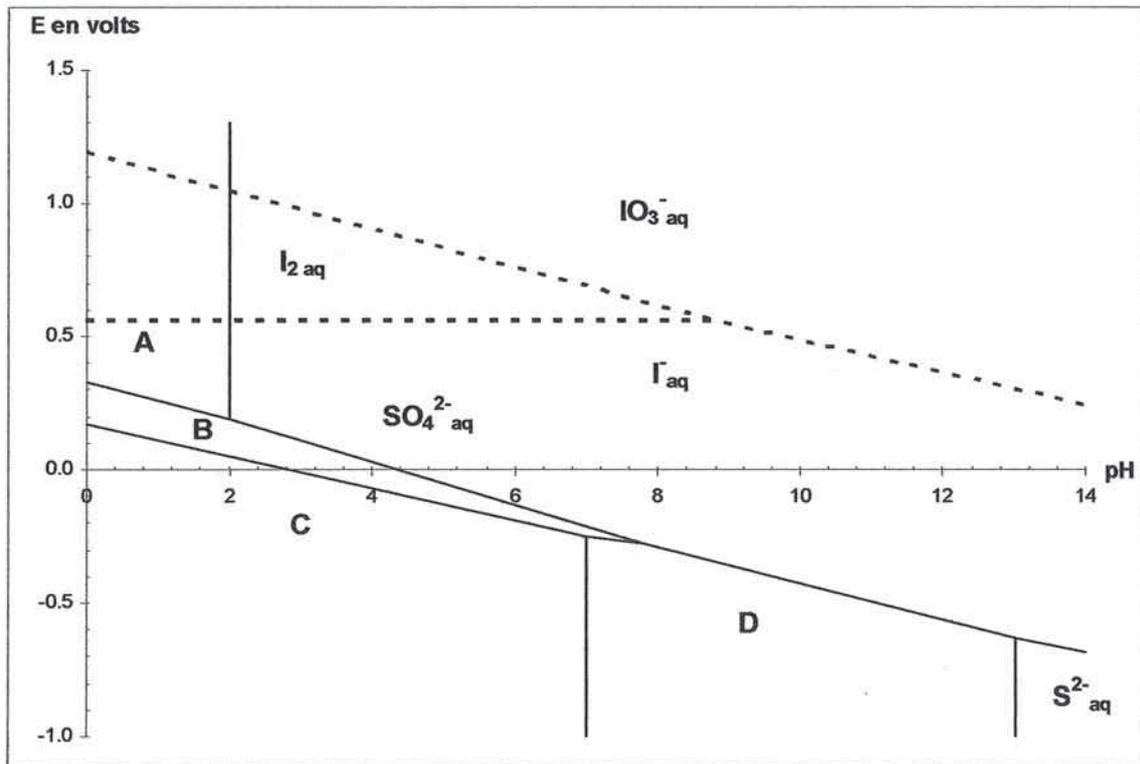
maille élémentaire vue de dessus (axe c vertical) : ions numérotées de 1 à 11



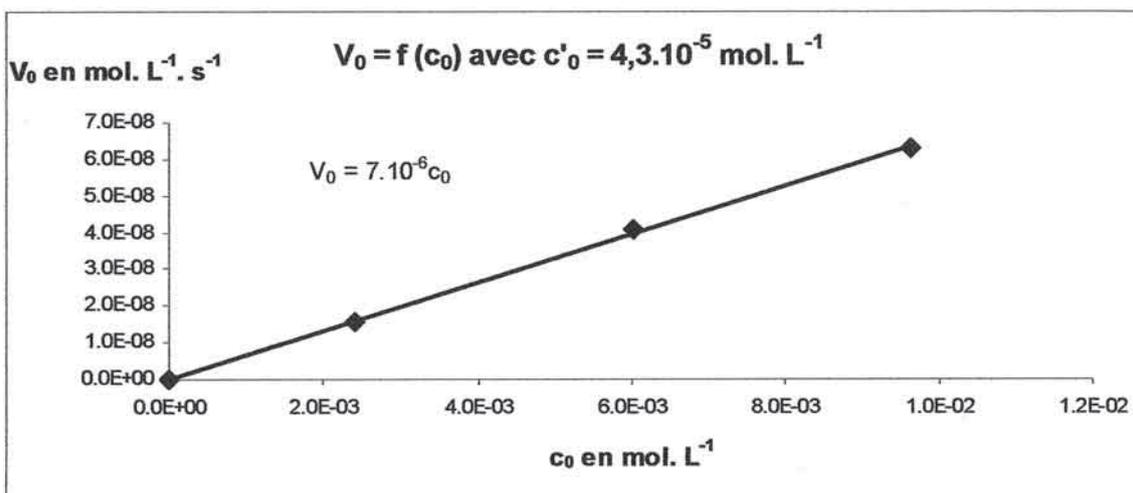
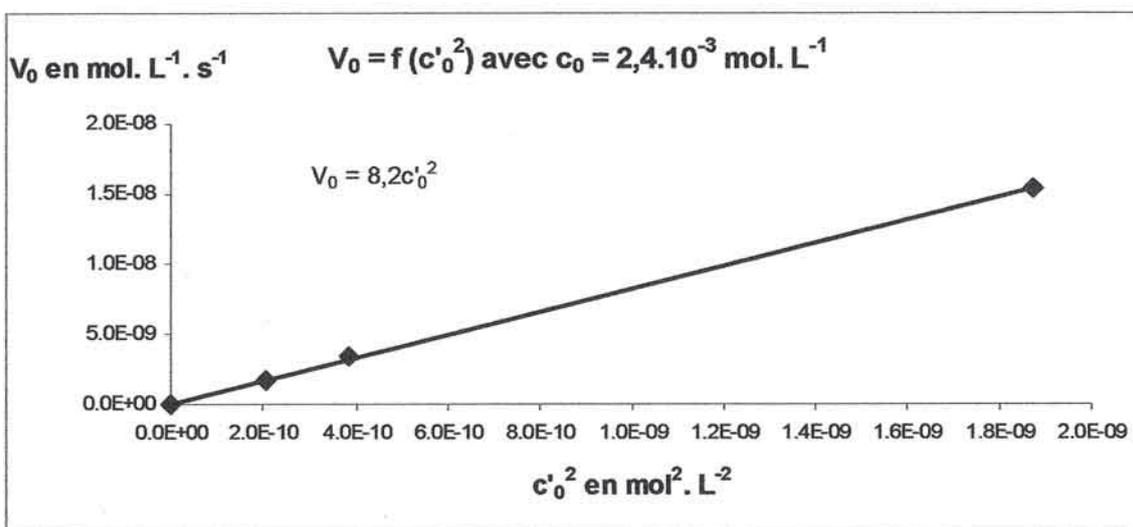
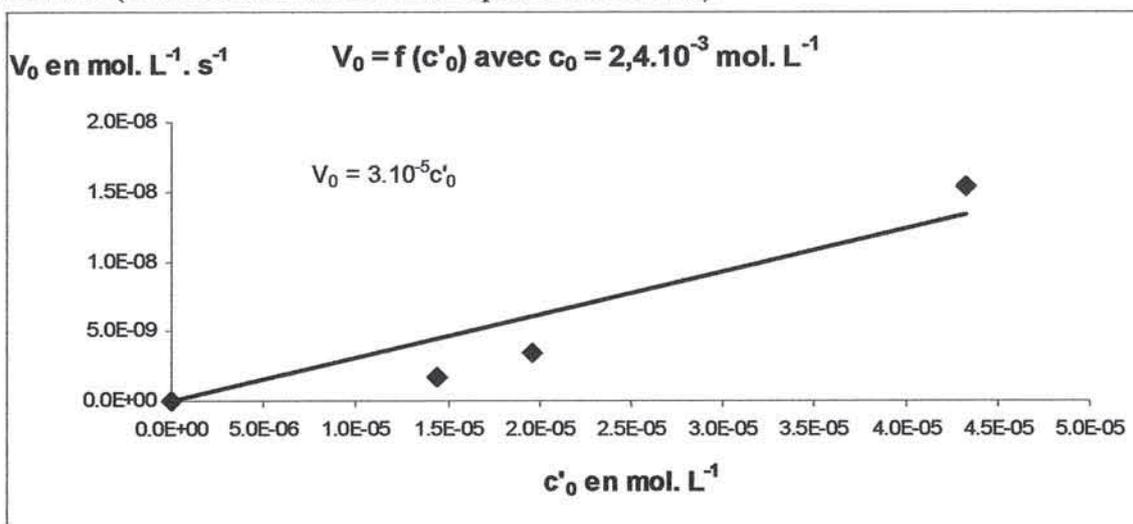
**Coordonnées réduites (fraction des paramètres de maille a, b et c et origine en ion 1)
des ions dans la maille élémentaire**

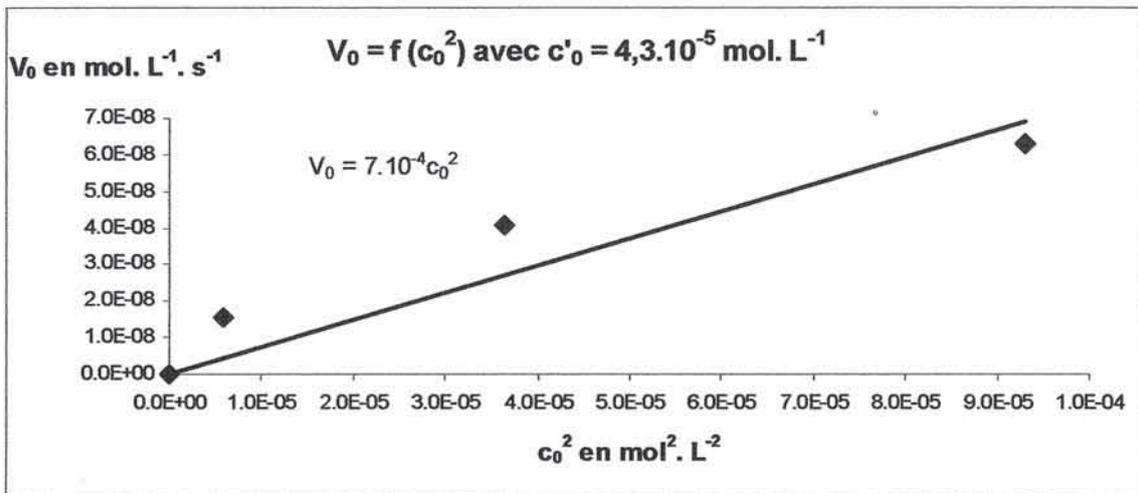
ion	x (fraction de a)	y (fraction de b)	z (fraction de c)
1	0	0	0
2	0	0	1
3	1	0	0
4	1	0	1
5	1	1	0
6	1	1	1
7	0	1	0
8	0	1	1
9	$2/3$	$1/3$	$1/2$
10	$1/3$	$2/3$	$1/4$
11	$1/3$	$2/3$	$3/4$

Annexe 2 : Diagrammes E-pH de l'élément soufre (en trait plein) et de l'élément iode (en trait pointillé) à 25°C



Annexe 3 : Pour chaque étude, une régression linéaire a été effectuée à partir de quatre points expérimentaux (la droite a été tracée et son équation est donnée).





Annexe 4 : Profil réactionnel d'une réaction chimique en deux étapes

