

SUPERIEUR ET DE L'EMPLOYABILITE (DGESE)



Concours A2GP session 201

Composition : Chimie générale

Durée : 2 Heures

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.

Les grandeurs vectorielles sont notées en gras. Ainsi μ_0 désigne le vecteur $\vec{\mu}_0$.

Données :

Numéro atomique: 0:8.

Élément	Н	0	Na	Р	K	I
Masse molaire en q.mol ⁻¹	1,0	16,0	23,0	31,0	39,1	126,9

Toutes les données thermodynamiques sont celles à 298 K

Composé	O ₂	O ₃
Enthalpies molaires standard de formation en kJ.mol ⁻¹	0	141,9
Entropies molaires standard en J. K ⁻¹ mol ⁻¹	205	239

Couple	$(H_3PO_4 / H_2PO_4^-)$	$(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-})$	(HPO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻)
p <i>K</i> a	2,1	7,2	12,4

Couple	(O_3/O_2)	(I_2/I^-)	$(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$
Potentiels standard à $pH = 0$,	2,08	0,54	0,09
en V			

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

 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}.$

I. Atomistique

- **I.1.** Proposer deux formules mésomères de la molécule d'ozone sachant que cette molécule n'est pas cyclique.
- **I.2.** Donner la représentation spatiale de cette molécule d'après la méthode VSEPR et nommer sa géométrie.
- **I.3.** Expérimentalement on détermine un angle de liaison de 116,8°. Est-il cohérent avec la géométrie déduite du modèle VSEPR de l'ozone ? Interpréter une éventuelle distorsion.
- I.4. A combien de longueurs de liaisons différentes doit-on s'attendre pour la molécule d'ozone ?
- **I.5.** La molécule d'ozone est-elle polaire ? Si oui, indiquer le sens et la direction du moment dipolaire permanent μ_0 .
- **I.6.** L'ozone et le dioxygène sont deux variétés allotropiques de l'oxygène.
 - A 0°C et sous 1 bar, ces deux espèces chimiques sont gazeuses. On souhaite comparer leur solubilité dans l'eau. Dans la littérature, on trouve les solubilités suivantes à 0 °C : dioxygène : 15 mg.L^{-1} ; ozone : $1,1 \text{ g.L}^{-1}$.
 - **I.6.1.** Exprimer ces solubilités en mol.L⁻¹.
 - **I.6.2.** Interpréter cette différence.

II. Thermochimie

On étudie un modèle simplifié de l'atmosphère. Celle-ci est un mélange de diazote (80% en volume) et de dioxygène (20% en volume).

On considère l'équilibre 3 $O_{2(q)} = 2 O_{3(q)}$ à la température de 298 K.

- II.1. Calculer et interpréter la variance du système siège de cet équilibre.
- II.2. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^p$ de cet équilibre. Interpréter le signe de $\Delta_r H^p$.
- II.3. Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^o$ de cet équilibre. Interpréter le signe de $\Delta_r S^o$.
- II.4. En déduire l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^o$ de cet équilibre à 298 K.
- II.5. Calculer la constante d'équilibre K° de cet équilibre à 298 K.
- II.6. Calculer la pression partielle en ozone à l'équilibre dans l'air ambiant de pression $P_{air} = 1,0$ bar.
- II.7. En considérant l'ozone comme un gaz parfait, calculer la teneur en mol.m⁻³ puis en μg.m⁻³ de l'ozone dans l'atmosphère.
- II.8. Lors des pics de pollution à l'ozone, on relève des concentrations de plus de 180 μg.m⁻³.

Expliquer pourquoi il est possible d'avoir une si forte concentration en ozone pendant plusieurs heures alors que la concentration à l'équilibre est beaucoup plus faible.

III. Solutions aqueuses

Dans cette partie, on mesure la capacité oxydante de l'air qui s'exprime par la teneur en ozone et en peroxydes. Pour simplifier, on considère que l'air étudié ne contient pas de peroxydes. On fait barboter, dans 25 mL d'une solution tamponnée d'iodure de potassium (50 g de KI, 10 g de Na₂HPO₄, 7 H₂O et 1,5 g de KH₂PO₄ pour 1 L de solution), 1 m³ d'air pendant une demi-heure. On considérera que la pression de l'air vaut 1 bar et la température 25°C.

- III.1. Quelle est l'action de l'ozone sur les ions iodure ? Ecrire le bilan de la réaction.
- **III.2.** Définir l'expression « solution tamponnée ». Pourquoi la réaction doit-elle être réalisée dans une telle solution ? Calculer le *pH* de la solution.
- **III.3.** On dose ensuite le diode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient un volume équivalent : $\nu_{eq} = 3,8 \text{ mL}$.
 - **III.3.1**. Ecrire le bilan de la réaction de dosage.
 - **III.3.2.** Faire un schéma annoté du dispositif expérimental utilisé pour le dosage. Comment fait-on ici pour déterminer l'équivalence ?
 - III.3.3. En déduire la teneur en ozone de l'air en µg.m⁻³.
 - **III.3.4.** Les autorités ont fixé le seuil d'information de la population à 180 μg.m⁻³, les trois seuils d'alerte à respectivement 240, 300 et 360 μg.m⁻³. Conclure quant au résultat obtenu.