



Durée 2h - L'usage de la calculatrice est autorisé.

L'épreuve se compose de 4 exercices totalement indépendants.

Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Exercice 1 Décomposition du peroxydisulfate

Les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène en formant des ions sulfate SO_4^{2-} , ce qui a pour effet d'acidifier la solution. On cherche à savoir combien de temps une telle solution peut être conservée dans une pièce de stockage à 25 °C d'un laboratoire sans que sa concentration ne soit trop altérée.

Pour étudier la cinétique de la réaction, on suit l'évolution d'une solution de peroxydisulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ de concentration initiale $C_0 = 10,0$ mmol/L. Ce suivi se fait en mesurant la pression dans un réacteur fermé de volume fixé. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions $S_2O_8^{2-}$, calculée à partir des mesures de pression, pour une manipulation réalisée à 80 °C.

t (min)	0	50	100	150	200	250
C (mmol/L)	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

Par ailleurs, des expériences complémentaires ont permis de déterminer que l'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 140$ kJ/mol.

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,314$ J · mol⁻¹ · K⁻¹.

1. Écrire l'équation de réaction traduisant l'instabilité des ions peroxydisulfate. Pourquoi est-il judicieux de faire le suivi cinétique par mesure de pression ?
2. Quel est l'intérêt de mener l'étude expérimentale à 80 °C alors que la pièce de stockage n'est qu'à 25 °C ?
3. Montrer que les résultats obtenus par le suivi temporel sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate. Déterminer la constante de vitesse à cette température.
4. Pendant combien de temps peut-on conserver cette solution sans que sa concentration ne varie de plus de 1% ?
5. Qu'en est-il si l'on souhaite maintenant conserver une solution dix fois plus concentrée ?

Exercice 2 Alliages métalliques

Alliage or-argent

L'argent cristallise selon une maille cubique à face centrée.

1. Calculer la masse volumique de l'argent pur.
2. Déterminer la coordinence et la compacité du réseau cfc.
3. L'insertion, lorsqu'elle se produit, fait intervenir les différents sites cristallographiques (T et O). Préciser l'emplacement et le nombre de sites de chaque espèce contenus dans une maille.



- Calculer le rayon maximum r_T ou r_O d'un atome étranger sphérique se logeant sans déformation du réseau au sein de chaque type de sites.
- L'or forme un alliage binaire avec l'argent. En déduire la nature de cette solution solide.

Alliage cuivre-or

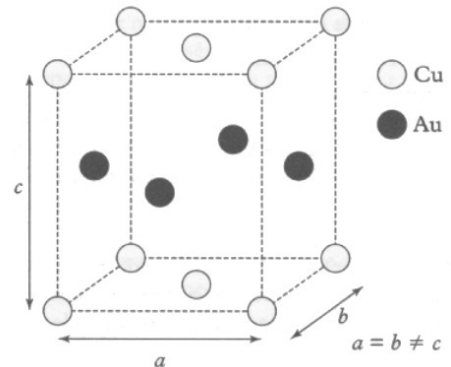
On considère l'agencement représenté sur la figure ci-contre.

La tangence des atomes a lieu suivant les diagonales des faces de la maille.

- Quelles sont les valeurs de a , b , c en fonction de r_{Cu} et r_{Au} ?
- Quels sont les nombres d'atomes de cuivre et d'or dans la maille ?
- Quelle est la fraction massique de l'or dans cet alliage ? Exprimer cette fraction en carats sachant que le nombre de carats correspond à la masse d'or contenue dans 24 g de l'alliage.
- Quelle est la masse volumique de cet alliage ?

Données :

- Rayons atomiques : $r_{Ag} = 144$ pm ; $r_{Cu} = 128$ pm ; $r_{Au} = 147$ pm
- Masse molaires atomiques : $M(Ag) = 107,9$ g/mol ;
 $M(Cu) = 63,55$ g/mol ; $M(Au) = 196,97$ g/mol.
- Constante d'Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹



Exercice 3 Précipitation contrôlée par le pH

Le dioxyde de carbone en solution aqueuse $CO_{2(aq)}$ (aussi noté H_2CO_3) est un diacide $pK_{A1}=6,3$ et $pK_{A2}=10,3$. En outre, $ZnCO_{3(s)}$ est un précipité de $pK_S=10,8$.

- Tracer le diagramme de prédominance du dioxyde de carbone en solution aqueuse.
- Écrire la réaction de dissolution du carbonate de zinc $ZnCO_{3(s)}$ en milieu fortement basique.
- Exprimer, en fonction du pH et des constantes thermodynamiques, la solubilité de $ZnCO_{3(s)}$ dans l'eau.

Exercice 4 Production du plâtre

Le plâtre de construction $CaSO_4, \frac{1}{2} H_2O$ est produit dans un four par déshydratation du gypse $CaSO_4, 2 H_2O$ à 400 °C. Dans cet exercice les enthalpies de réaction sont supposées indépendantes de la température (on se place dans l'approximation d'Ellingham).

- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de formation du plâtre à 400 C. Cette réaction donne de l'eau à l'état de vapeur.
- Le gypse est introduit dans le four à 25 °C. L'énergie nécessaire pour porter le gypse à la température de 400 °C peut-elle être apportée par la réaction de déshydratation du gypse ?
- Calculer l'énergie Q à apporter au système réactionnel pour porter le réactif à 400 °C et produire un sac de plâtre de 40 kg ?

L'énergie Q nécessaire pour effectuer la réaction est apportée par la combustion à 400 °C de charbon $C_{(s)}$ dans l'air. L'air et le charbon sont introduits dans le foyer à la température de 25 °C. On ajuste l'arrivée d'air pour que le dioxygène introduit et le charbon soient en proportions stoechiométriques. Le rendement thermique du four est de 80 %

- Calculer la masse de charbon qu'il faut brûler pour produire un sac de plâtre de 40 kg ? En déduire la masse de $CO_{2(g)}$ rejeté dans l'atmosphère pour cette opération.

Données :

- Enthalpies de formation $\Delta_f H^\circ$ en kJ/mol :
 $H_2O_{(g)} : -242$; $CO_{2(g)} : -394$; gypse(s) : -2021 ; plâtre(s) : -1575.
- Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$ en J.mol⁻¹K⁻¹ :
 $H_2O_{(g)} : 30$; $N_{2(g)} : 28$; $CO_{2(g)} : 35$; $O_{2(g)} : 35$; gypse(s) : 186 ; plâtre(s) : 120 ; C(s) : 8,6.
- L'air est considéré comme un mélange idéal de 20% de O_2 et de 80% de N_2 en quantité de matière.