

A 99 Chimie MP

ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,
ÉCOLES NATIONALES SUPÉRIEURES DE L'AÉRONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DE TECHNIQUES AVANCÉES, DES TÉLÉCOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TÉLÉCOMMUNICATIONS DE BRETAGNE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 1999

CHIMIE

Filière : MP

(Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes)

sujet mis à disposition du concours ENTPE

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 99 - Filière MP

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière MP, comporte cinq pages.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si au cours de l'épreuve le 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 est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

QUELQUES PROPRIETES DE COMPOSES DE L'ARSENIC

L'arsenic est un non-métal existant à l'état natif sous deux variétés allotropiques, l'arsenic gris ordinaire ($\rho = 5,93 \text{ g.cm}^{-3}$) et l'arsenic jaune métastable ($\rho = 1,97 \text{ g.cm}^{-3}$). Il est admis que l'élément fut isolé par Magnus au début du XIII^e siècle. L'arsenic est présent dans plusieurs minerais, notamment : l'orpiment (As_2S_3), le réalgar (As_4S_4) et le mispickel (ou arsénopyrite FeAsS).

L'importance de l'arsenic vient de son rôle physiologique : c'est un constituant systématique de la cellule vivante où il sert de biocatalyseur. De nombreux composés de l'arsenic sont fortement toxiques, les composés minéraux l'étant plus que les composés organiques. Néanmoins, la pharmacologie utilise de nombreux produits arsenicaux.

L'objet de l'épreuve est l'étude de quelques aspects de la chimie de l'arsenic et de quelques uns de ses dérivés.

L'épreuve comprend trois parties A, B, C indépendantes. La première porte sur les aspects structuraux, la deuxième sur la stabilité thermodynamique en solution aqueuse, et la dernière sur la cinétique de réaction d'espèces contenant l'élément arsenic.

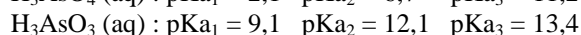
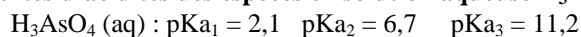
Aucune connaissance sur la chimie de l'arsenic n'est demandée, ni nécessaire, pour traiter le problème.

DONNEES

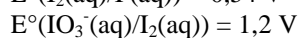
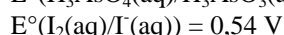
Tableau des valeurs du rayon atomique (unités pm, soit 10^{-12} m), de l'énergie de première ionisation (E.I.) et de l'électronégativité selon Pauling, pour les éléments suivants :

Elément	H	N	P	As	Sb	Cl	F
Rayon atomique (pm)		88	128	139	159		
E.I. (eV)		14,5	11	9,8	8,6		
Electronégativité χ_r	2,2	3,0	2,2	2,2	2,1	3,2	4,0

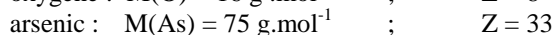
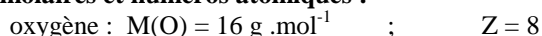
constantes d'acidités des espèces en solution aqueuse $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{AsO}_3(\text{aq})$:



potentiels standard à 298 K :



masses molaires et numéros atomiques :



Par ailleurs, on adoptera $2,3 \text{ RT/F} = 0,06 \text{ V}$, et on assimilera l'activité d'un constituant i à sa concentration C_i , divisée par la concentration de référence (1 mol L^{-1}).

A - Aspects structuraux

- Dans la colonne du tableau des éléments comprenant l'azote, on trouve également le phosphore P, l'arsenic As et l'antimoine Sb. Les trois atomes, azote N ($Z = 7$), phosphore P ($Z = 15$) et arsenic As ($Z = 33$) présentent-ils une couche de valence isoélectronique ?
- Combien de liaisons covalentes peuvent être établies par ces trois éléments en imposant une charge formelle nulle pour N, P, ou As ?
- Définir l'énergie de première ionisation d'un élément, en spécifiant les états physiques des espèces mises en jeu.
- Justifier l'évolution observée pour les rayons atomiques et pour l'énergie de première ionisation.
- L'arsenic As peut donner deux bromures AsBr_3 et AsBr_5 .
Représenter, selon Lewis, la formule de chacun de ces deux bromures.
Peut-on obtenir les mêmes bromures avec N et P (justifier) ?
- Donner une représentation spatiale de ces deux bromures en utilisant la théorie V.S.E.P.R.
- L'arsenic est susceptible de donner des ions arsénites AsO_3^{3-} et arséniates AsO_4^{3-} .
Donner une représentation de Lewis de chacun de ces ions, sachant que chacun des atomes d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic.
- Dans chacun de ces deux ions, les liaisons As - O ont la même longueur mais elles sont de longueur différente d'un ion à l'autre. Pourquoi ?
- Donner la formule des arsénites de sodium, de calcium et d'aluminium.
- La solubilité de l'ammoniac NH_3 dans l'eau est très élevée alors que celle de l'arsine AsH_3 est beaucoup plus faible. Proposer une explication.

B - Oxydo-réduction

L'arsenic est un poison souvent cité par les romanciers. L'arsenic au degré d'oxydation 5, As(V), est souvent avalé sous forme d'ion arséniate $\text{AsO}_4^{3-}(\text{aq})$, ce dernier est réduit en As(III), qui se lie aux groupes -SH des enzymes et inhibe leur action. La toxicité est élevée, et mise à profit pour fabriquer des insecticides. Nous allons examiner ci-dessous les zones de prédominance des espèces, en particulier de As(III) et As(V), les conditions de passage entre ces espèces, et évaluer la teneur en arsenic d'un insecticide.

B - 1 Diagramme potentiel - pH

11. Indiquer sur une échelle de pH (0 - 14) les domaines de prédominance des diverses formes solubles de l'acide arsénique H_3AsO_4 .

Même question pour l'acide arsénieux H_3AsO_3 .

12. Quel est le nombre d'oxydation de l'arsenic dans l'acide arsénieux et l'acide arsénique ?

13. Le diagramme potentiel - pH se rapportant aux espèces As(III) et As(V), à 298 K, est donné sur la figure 1, pour une concentration totale des espèces en solution égale à $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Compléter cette figure en précisant la nature de l'espèce prédominante relative à chacun des domaines du diagramme.

14. Ecrire la réaction d'oxydo-réduction impliquant les formes prédominantes de As(III) et As(V) pour $\text{pH} = 4$.

15. Retrouver l'équation de la frontière correspondante dans le diagramme.

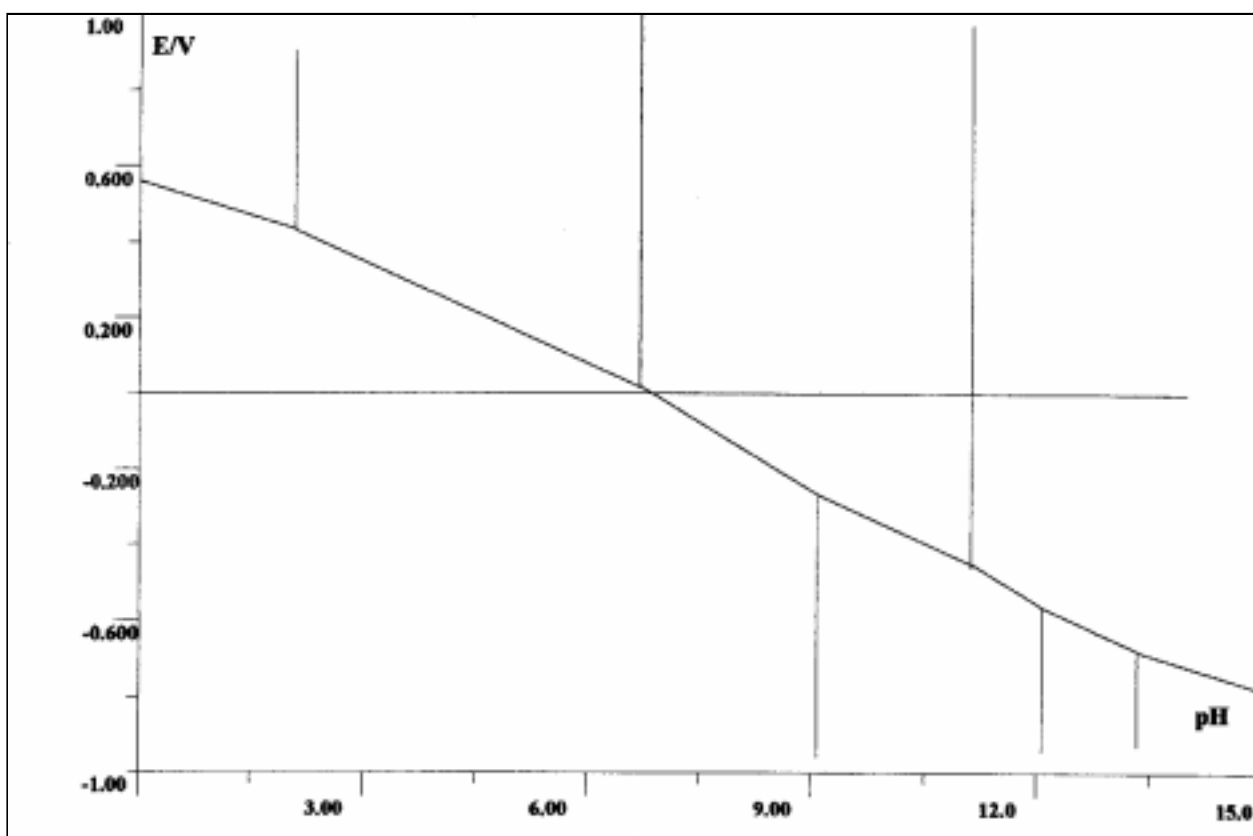
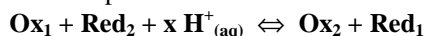


Figure 1 : diagramme potentiel - pH.

B - 2 Déplacement d'une réaction rédox.

On considère une réaction rédox en phase aqueuse, entre des espèces chargées Ox_i et Red_i , et x fois l'espèce chargée H^+ (avec $x > 0$), symbolisée par :



16. Dans quel sens évolue l'équilibre si le pH diminue ?

17. On réalise le protocole expérimental suivant en deux étapes :

a/ On mélange quelques cm^3 d'une solution d'acide arsénieux et d'acide arsénique. On amène à $pH = 8$ environ avec un excès d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$. Puis on ajoute un peu d'empois d'amidon. On verse quelques gouttes d'iode : l'iode est réduit et la solution reste incolore.

b/ On ajoute de l'acide sulfurique pour que le pH diminue jusqu'à une valeur voisine de zéro : l'iode se forme et la solution devient bleue.

Justifier la réduction de l'iode dans l'expérience a/ et écrire la réaction rédox correspondante.

18. Justifier la formation d'iode dans l'expérience b/ et écrire la réaction rédox correspondante.

19. Il convient de ne pas opérer en milieu de pH supérieur à 8 car l'iode est alors dismuté en iodure $I^-_{(aq)}$ et iodate $IO_3^-_{(aq)}$. Ecrire la réaction de dismutation de l'iode.

20. Comment maintient-on le pH aux environs de 8 ?

B - 3 Dosage d'un insecticide.

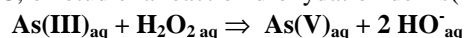
L'iodométrie peut servir au semi-microdosage de l'arsenic dans les milieux biologiques, notamment dans le sang, ainsi qu'à son dosage dans les insecticides.

Un échantillon de 8,25 g d'un insecticide contre les fourmis a été décomposé en le minéralisant par voie humide avec H_2SO_4 et HNO_3 . L'arsenic contenu dans le résidu a été réduit à l'état As(III) par l'hydrazine, réducteur de formule N_2H_4 . Après élimination de l'excès de réducteur, le titrage de As(III) a requis 20 mL de I_2 à la concentration $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, en milieu légèrement basique.

21. Exprimer les résultats de cette analyse en terme du pourcentage en As_2O_3 (en masse) dans l'échantillon original.

C - Cinétique de l'oxydation de As(III) par H_2O_2

A $25^\circ C$, on étudie la réaction d'oxydation de As(III) par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .



Pour cela, on mesure la concentration de l'arsenic(III) restant en solution en fonction du temps t .

On appellera k la constante de vitesse de la réaction de transformation de As(III) en As(V).

On négligera les effets de la réaction inverse.

22. On effectue deux expériences avec la même concentration en peroxyde d'hydrogène :

- Expérience A : concentration initiale en arsenic $[As(III)]_{(aq)}$ $C_A^0 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

- Expérience B : concentration initiale en arsenic $[As(III)]_{(aq)}$ $C_B^0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

La concentration en peroxyde d'hydrogène est grande devant C_A^0 . A l'aide du graphique (figure 2), déterminer les vitesses initiales v_A^0 et v_B^0 pour les expériences A et B. On précise pour éviter toute ambiguïté que les deux tangentes aux courbes à l'origine coupent l'axe des temps au même instant ($t = 30 \text{ min}$).

En déduire l'ordre partiel β de la réaction par rapport à la concentration de As(III).

23. Afin de chercher à déterminer l'ordre partiel α , supposé non nul, par rapport à H_2O_2 , on réalise une autre série d'expériences, où les concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène et en As (III) sont égales à C_i

(proportions stoechiométriques). Pour différentes valeurs de C_i on mesure les durées de demi-réaction $t_{1/2}$ correspondantes.

Montrer qu'il existe une relation entre $t_{1/2}$ et C_i qu'on peut écrire sous la forme :

$$\ln(t_{1/2}) = \ln(A) - \alpha \ln(C_i)$$

Exprimer A, constante dépendant de α et de k, constante de vitesse de la réaction.

24. Cette constante A dépend-elle de la pression et de la température ?

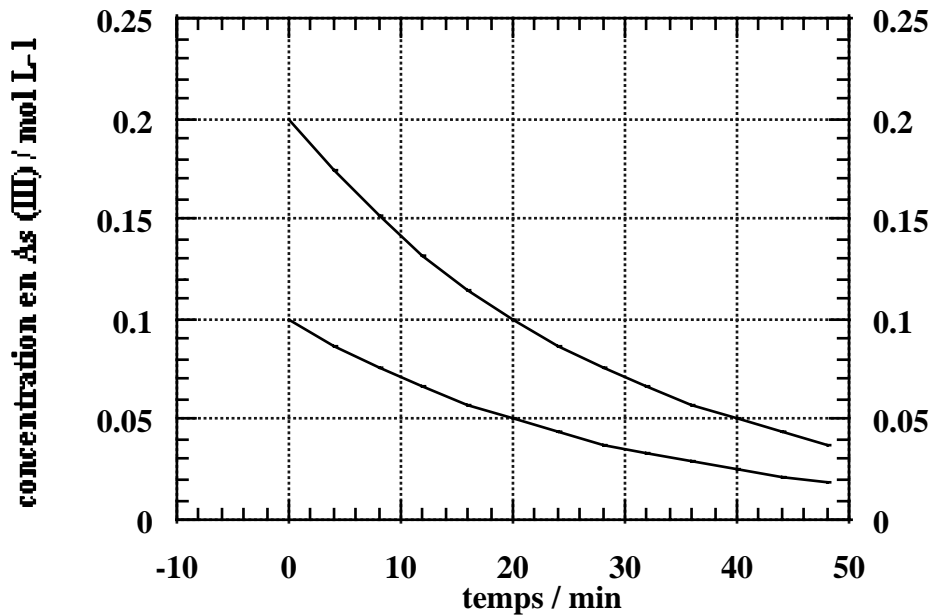


Figure 2 : courbes cinétiques A et B obtenues avec une concentration en peroxyde d'hydrogène très grande.

- Expérience A : concentration initiale en arsenic $[\text{As(III)}]_{(\text{aq})}$ égale à $C_A^0 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- Expérience B : concentration initiale en arsenic $[\text{As(III)}]_{(\text{aq})}$ égale à $C_B^0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

FIN DE L'ENONCE.

FIN DE L'EPREUVE.