ECOLE DES PONTS PARISTECH,
SUPAERO (ISAE), ENSTA PARISTECH,
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,
MINES DE SAINT-ETIENNE, MINES DE NANCY,
TÉLÉCOM BRETAGNE, ENSAE PARISTECH (FILIERE MP)
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (FILIÈRE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2012

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PSI

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit

Sujet mis à la disposition des concours :
Cycle International, ENSTIM, TELECOM INT, TPE-EIVP.

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

CHIMIE 2012-Filière PSI

Cet énoncé comporte 8 pages de texte.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il est invité à le signaler sur sa copie et à poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il aura été amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

LE DIBROME

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

A température ambiante, le dibrome de formule Br_2 est un liquide brun-orangé très volatil dégageant des vapeurs toxiques de même couleur. Le sujet, composé de trois parties indépendantes, s'intéresse successivement :

- *aux caractéristiques du dibrome dans ses différents états (solide, liquide et gazeux) ;*
- *aux caractéristiques cinétique et thermodynamique d'une réaction permettant la synthèse de dibrome en laboratoire ;*
- *à l'application du dibrome en chimie organique.*

A) Le dibrome dans ses différents états

L'atome de brome et la molécule de dibrome :

1- Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de brome. Souligner les électrons de valence.

2- En déduire la position du brome dans la classification périodique. A quelle famille chimique appartient-il ? Citer un autre élément appartenant à la même famille.

3- Citer deux propriétés communes aux éléments appartenant à cette famille chimique.

4- Proposer une formule de Lewis pour la molécule de dibrome.

Le dibrome à l'état liquide et gazeux:

5- Justifier la couleur du dibrome en vous servant de son spectre d'absorption, donné ci-après.

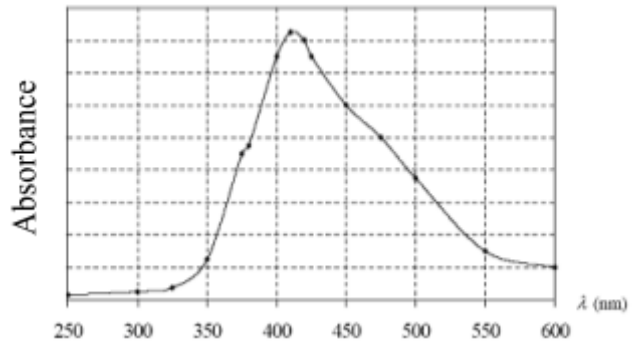


Figure 1: spectre d'absorption du dibrome gazeux

Structure cristalline du dibrome solide :

Le dibrome cristallise dans une maille faces centrées ayant la forme d'un parallélépipède rectangle (structure dite orthorhombique). Chaque nœud du réseau est occupé par l'entité Br_2. Les paramètres de maille ont pour valeurs approximatives :

$a = 0,4$ nm ; $b = 0,7$ nm; $c = 0,9$ nm.

6- Dessiner cette maille, combien de molécules Br_2 contient-elle ? Justifier.

7- Donner l'expression de la masse volumique du dibrome solide. Faire l'application numérique (en unités S.I.) et comparer à la masse volumique de l'eau.

B) Etude thermodynamique et cinétique d'une réaction de synthèse du dibrome en laboratoire.

Cette partie s'intéresse aux caractéristiques thermodynamique et cinétique d'une réaction permettant la synthèse de dibrome en laboratoire. Le dibrome peut ainsi être synthétisé juste avant d'être utilisé, ce qui évite la conservation risquée de flacons de dibrome.

Etude préliminaire du diagramme potentiel-pH du brome :

*Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément brome (**figure 2**) a été élaboré en considérant les espèces $Br_{2(aq)}$, $Br^-_{(aq)}$, $BrO_3^-{}_{(aq)}$ et $HBrO_{3(aq)}$. Aux frontières, toutes les espèces ont même concentration de travail $c_{tra} = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}.*

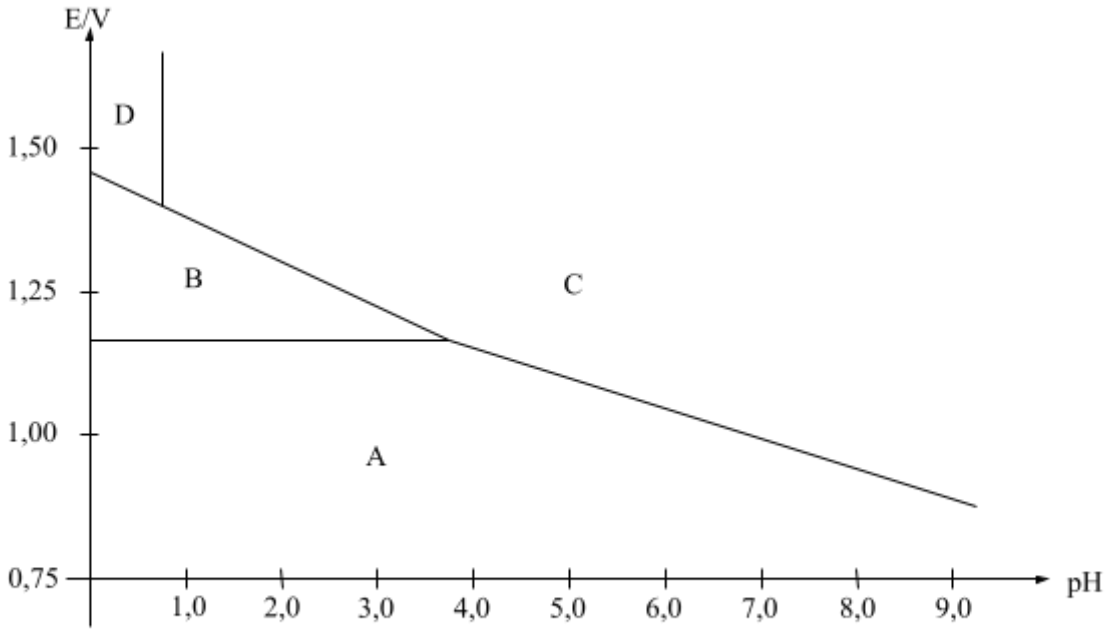


Figure 2 : Diagramme potentiel –pH du brome à 298 K

8- Déterminer le degré d'oxydation du brome dans les espèces considérées.

9- Attribuer les différents domaines du diagramme potentiel-pH en justifiant votre raisonnement.

10- Calculer la valeur du potentiel à la frontière entre les domaines A et B.

11- Déterminer le pKa du couple $HBrO_{3(aq)}/BrO_3^-{}_{(aq)}$. Justifier.

12- Déterminer par le calcul la valeur de la pente de la frontière entre les domaines A et C puis vérifier la cohérence avec le diagramme.

13- D'après le diagramme potentiel-pH, l'espèce B n'a pas de domaine de prédominance en milieu basique. Donner une explication à ce phénomène.

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium ($NaBrO_3$) et du bromure de sodium (NaBr). L'équation de la réaction est la suivante :

$$BrO_3^-{}_{(aq)} + 5\ Br^-_{(aq)} + 6\ H_3O^+ = 3\ Br_{2(aq)} + 9\ H_2O_{(l)} \qquad \textbf{(I)}$$

14- Comment s'appelle ce type de réaction d'oxydo-réduction ?

15- Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux deux couples redox intervenant dans la réaction (**I**).

Etude thermodynamique de la réaction (**I**) :

On effectue la synthèse du dibrome en mélangeant un même volume d'une solution de bromate de sodium ($NaBrO_3$) de concentration $2{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} et d'une solution de bromure de sodium (NaBr) de concentration $1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Une coloration brune apparaît après un certain temps.

16- Montrer, sans calcul, que la réaction (**I**) est quantitative dans un domaine de pH dont on précisera les bornes.

Etude cinétique de la réaction (**I**) :

*L'étude cinétique de la réaction (**I**) montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.*

On notera respectivement a, b et c les ordres partiels des espèces $BrO_3^-{}_{(aq)}$, $Br^-_{(aq)}$ et H_3O^+, et k la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

17- Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à 0°C à partir des concentrations initiales suivantes : $[BrO_3^-]_0 = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} *;* $[Br^-]_0 = 1{,}4.\ 10^{-1}$ mol.L^{-1} *;* $[H_3O^+]_0 = 1{,}0.\ 10^{-1}$ mol.L^{-1}

*L'évolution de la concentration en ions BrO_3^- (que l'on notera C par commodité) en fonction du temps est représentée sur la **figure 3**.*

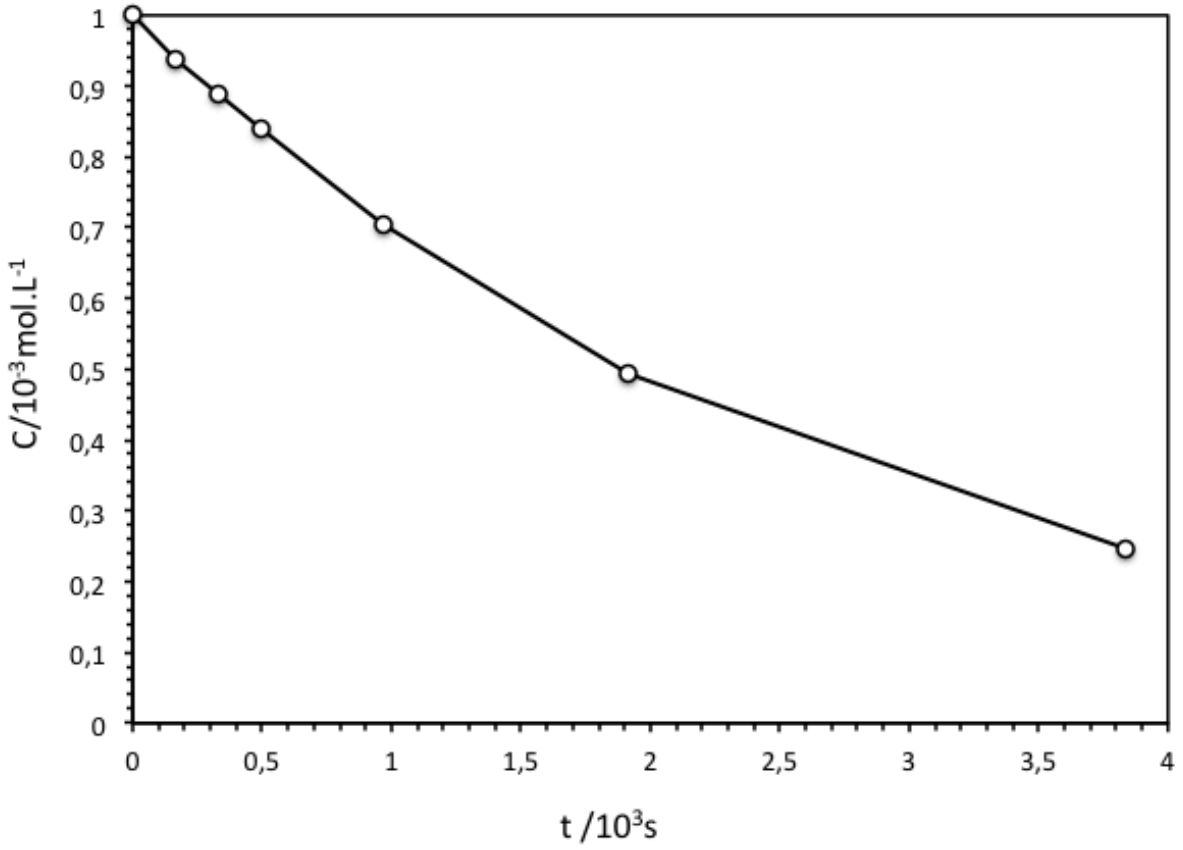


Figure 3 : Evolution de la concentration en ions bromate (mmol.L^{-1}) en fonction du temps (10^3s)

18- Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?

19- Définir et déterminer le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.

20- Rappeler la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.

21- En vous servant des figures 4 et 5 ci-après, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

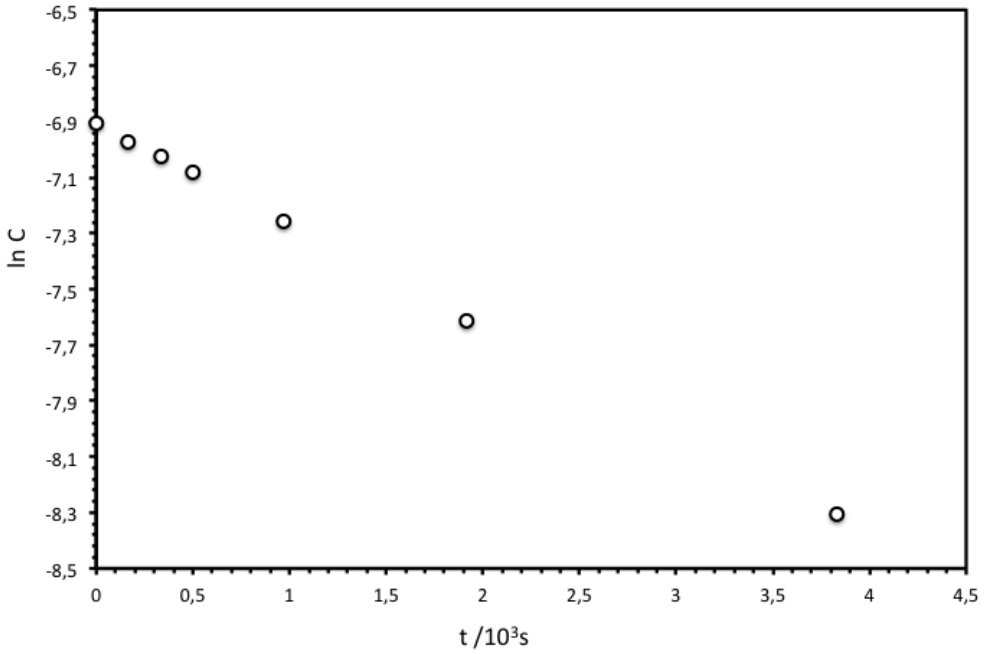


Figure 4 : Evolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3s).

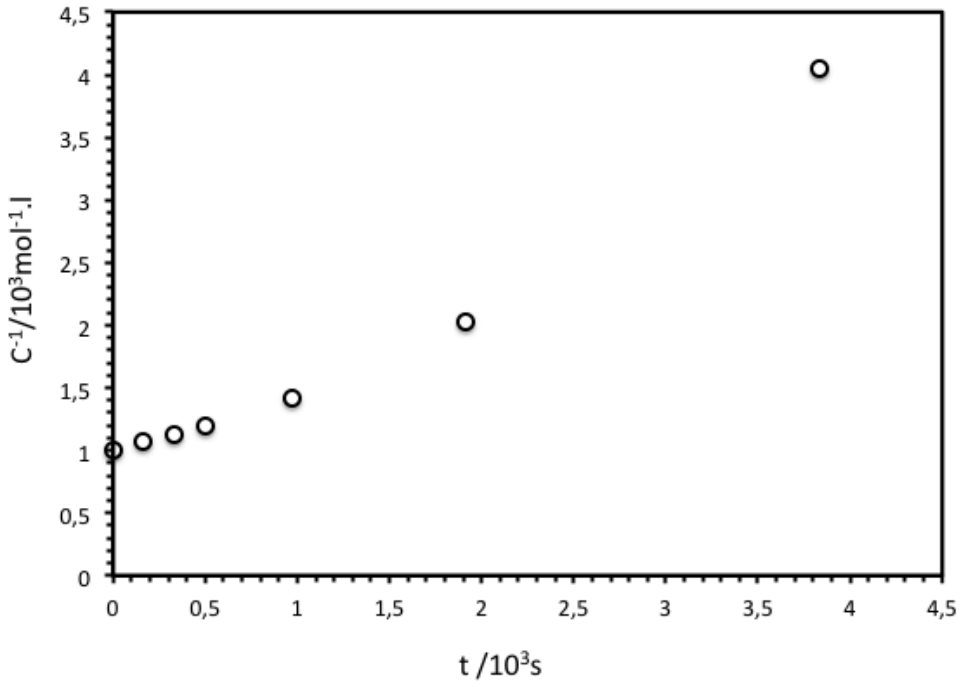


Figure 5 : Evolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3s).

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate $[BrO_3^-]_0$ = 1,0.10^{-3} mol.L^{-1} et pour des concentrations variables en

ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Expériences	$[Br^-]_0$ (mol.L^{-1})	$[H_3O^+]_0$ (mol.L^{-1})	Vitesse initiale (mol.L^{-1}.s^{-1})
N°1	0,10	0,10	$4{,}1.10^{-5}$
N°2	0,15	0,10	$6{,}2.10^{-5}$
N°3	0,10	0,20	$16{,}4.10^{-5}$

22- Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+.

23- Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.

C) Utilisation du dibrome en chimie organique.

24- Ecrire l'équation de la réaction du dibrome sur le (Z)-pent-2-ène. Comment appelle-t-on ce genre de réaction ?

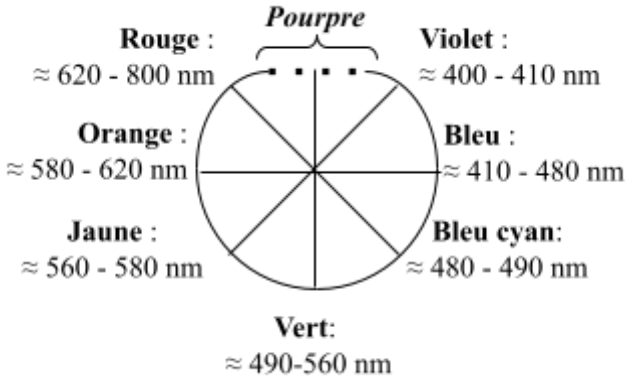
25- Ecrire le mécanisme de la réaction et préciser la stéréochimie des produits obtenus. Obtient-on un mélange racémique ?

26- Quel est le solvant habituel pour cette réaction ? Que se passerait-il si on choisissait le méthanol ?

<u>Données</u> :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1}.
Constante des gaz parfaits :R= 8,3 J.K^{-1}.mol^{-1}
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$
Z(Br)=35
M(Br)= 80g/mol

Cercle chromatique simplifié :

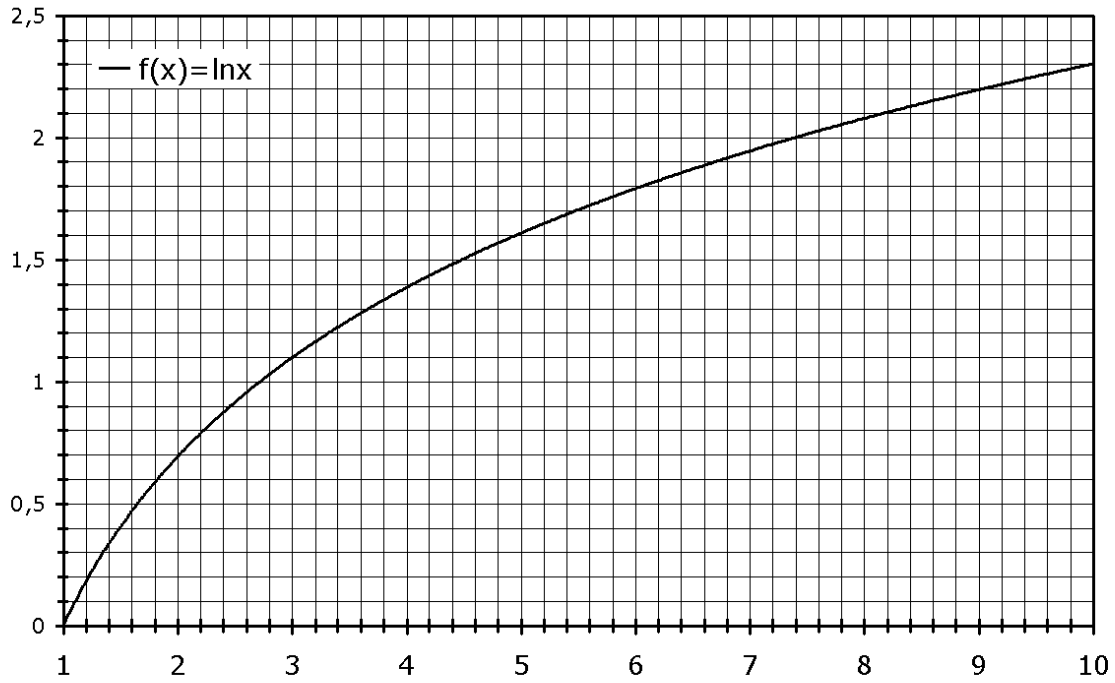


La notation grandeur/unité, introduite par Guggenheim, signifie que la grandeur prend la valeur indiquée dans l'unité indiquée. Ainsi, p(x)/bar = 0,10 indique que la pression partielle de x vaut 0,10 bar.

Potentiels standard à 298 K : on notera E° : potentiel standard d'un couple, en Volt

Constituants	$Br_{2(aq)} / Br^-_{(aq)}$	$BrO_3^-{}_{(aq)} / Br_{2(aq)}$
E°/V	1,09	1,51

Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$



FIN DE L'ENONCE