

CONCOURS COMMUN 2009

DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

- **Épreuve de Physique-Chimie**
(toutes filières)
- **Lundi 18 mai 2009 de 8h00 à 12h00**

Barème indicatif : Physique environ 2/3 - Chimie environ 1/3

Instructions générales :

Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 12 pages numérotées 1/12, 2/12, 3/12, 4/12...

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Les candidats colleront sur leur première feuille de composition l'étiquette à code à barres correspondant à l'épreuve commune de Physique-Chimie.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

N.B. Les problèmes sont indépendants. Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numéroté les questions. Les exercices de chimie sont aussi indépendants.

- **L'emploi d'une calculatrice est autorisé**

Remarque importante :

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble 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.

D Chimie Chlore, Dichlore, Chlorure...

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. $T_0 = 273 \text{ K}$ correspond à 0°C

Le chlore a pour numéro atomique $Z = 17$

Masse atomique molaire de H : 1 g.mol^{-1}

Masse atomique molaire de Cl : $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

(g), (l), (s), (aq) après la formule d'une espèce chimique signifient respectivement gazeux, liquide, solide et aqueux.

Généralités

- 54) Que représente le numéro atomique d'un élément chimique ?
- 55) Quelle est la configuration électronique du chlore dans son état fondamental ?
Dans quelle colonne de la classification périodique se situe le chlore ?
Comment se nomment les éléments de cette colonne ?
- 56) Faire les schémas des structures de Lewis les plus probables des molécules de dichlore et de chlorure d'hydrogène (HCl). Donner dans les deux cas les nombres d'oxydation du chlore.
- 57) Qu'est ce qu'un nucléon ?
- 58) Rappeler la définition de deux isotopes d'un même élément.
- 59) Le chlore a une masse atomique molaire moyenne d'environ $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$. Il est essentiellement composé des isotopes 35 et 37. La masse molaire d'un nucléon est prise à 1 g.mol^{-1} .
Déterminer la proportion molaire de chaque isotope.

Chlorure d'hydrogène

- 60) Le chlorure d'hydrogène HCl(g) , très soluble dans l'eau est entièrement dissocié en solution aqueuse. Ecrire la réaction de dissolution. Quel nom donne-t-on à cette solution ?
- 61) Sous la pression de 1 bar à 15°C , on peut dissoudre au maximum 500 L de chlorure d'hydrogène (gaz supposé parfait) dans 1 L d'eau. Cette dissolution se fait avec changement de volume du liquide. On obtient une solution S_0 dont la masse volumique est $1,2 \text{ kg.dm}^{-3}$. Quelle est la concentration molaire volumique de la solution d'acide obtenue ?

Equilibre chimique en phase gazeuse.

Sous la pression $P_0 = 1 \text{ bar}$ maintenue constante, à la température T , à partir d'un mélange de HCl(g) et de $\text{O}_2(\text{g})$, il se forme $\text{Cl}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O(g)}$.

- 62) Ecrire l'équation bilan de la réaction avec 1 pour coefficient (nombre) stœchiométrique de O_2 .

- 63) Les réactifs sont pris en quantités stœchiométriques (1 mole de O_2). Quel est l'avancement maximum $x_{\max}$ de cette réaction ?
- 64) A l'équilibre, 75% de HCl a disparu. Déterminer l'avancement x_e de la réaction à l'équilibre.
- 65) Les gaz étant supposés parfaits, déterminer les pressions partielles de chacun des constituants à l'équilibre.
- 66) Exprimer la constante de cet équilibre K_p^0 à la température T en fonction des pressions partielles et la calculer.

Dosage des ions chlorure $Cl^-(aq)$ par précipitation.

Dans cet exercice, tous les ions sont sous forme aqueuse.

Pour s'assurer que le dosage des ions $Cl^-(aq)$ par les ions $Ag^+(aq)$ est possible, on réalise au préalable la manipulation suivante.

- 67) On effectue le dosage de $V_1 = 100$ mL d'une solution S_1 placée dans le bécher, de chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-) de concentration $C_1 = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ par une solution S_2 de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-) placée dans la burette, de concentration $C_2 = 8 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Le produit de solubilité du chlorure d'argent $AgCl(s)$ est : $K_{s1}^0 = 10^{-10}$.

Ecrire la réaction de dosage. Exprimer la constante d'équilibre K_{s1}^0 en fonction des concentrations. La précipitation débute-t-elle dès la première goutte ? (Une goutte = 0.05 mL).

- 68) Calculer le volume V_{2e} de la solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.
- 69) On a ajouté dans le bécher, en guise d'indicateur coloré, $V_3 = 2$ mL d'une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 , ($2 K^+$, CrO_4^{2-}) de concentration $C_3 = 1$ mol.L⁻¹, susceptible de donner le précipité $Ag_2CrO_4(s)$, de couleur rouge, dont le produit de solubilité est $K_{s2}^0 = 10^{-11,8}$.
Ecrire la réaction de précipitation de $Ag_2CrO_4(s)$.
Exprimer la constante d'équilibre K_{s2}^0 en fonction des concentrations.
Montrer que $AgCl(s)$ précipite avant $Ag_2CrO_4(s)$.

- 70) Quelle est la concentration en ions Cl^- dans le bécher quand $Ag_2CrO_4(s)$ commence à précipiter. (On considérera que le volume est très voisin de celui à l'équivalence).
- 71) Le titrage précédent est maintenant réalisé par conductimétrie. Quelle est la grandeur physique mesurée ? Rappeler les différentes façons d'obtenir des courbes formées de segments de droites.
- 72) On donne les conductivités molaires limites ioniques suivantes (en mS.m².mol⁻¹) :

$\lambda^\circ(Cl^-) = 7,6$ $\lambda^\circ(Ag^+) = 6,2$ $\lambda^\circ(NO_3^-) = 7,1$ $\lambda^\circ(Na^+) = 5,0$. Exprimer la conductivité d'une solution ionique en fonction des concentrations et des conductivités molaires ioniques des ions. Expliquer de façon simple comment varie la conductivité de la solution contenue dans le bécher au cours du titrage et tracer l'allure de la courbe du titrage conductimétrique précédent.

Cinétique

Soit la réaction d'hydrolyse, en solution aqueuse, d'un chlorure d'alkyle noté RCl



Un bécher contient $V_0 = 250 \text{ mL}$ d'eau et un indicateur coloré jaune en milieu acide et bleu en milieu basique. Au dessus, se trouve une burette contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{HO}^-(\text{aq})$) concentrée.

On considérera dans ce problème que le volume dans le bécher reste V_0 .

A l'instant $t = 0 \text{ min}$, on verse dans le bécher $n = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de soude et une quantité de RCl, qui amène sa concentration initiale dans le bécher à une valeur « a » telle que $a = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On notera x la concentration en ROH à l'instant t .

A l'instant t_1 , la couleur jaune apparaît. On note t_1 et on verse à nouveau $n = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de soude dans le bécher. La couleur jaune réapparaît à l'instant noté t_2 . On répète encore 3 fois l'opération et on note t_3 , t_4 et t_5 .

73) Expliquer ces changements de couleur.

74) La cinétique de cette réaction étant d'ordre 1 par rapport à RCl, exprimer la loi de vitesse, en déduire une équation différentielle en x , l'intégrer et exprimer la concentration x en fonction de a , de t et de la constante de vitesse k .

75) Quelle fonction $f(x)$ doit-on tracer pour différentes valeurs de t si l'on veut obtenir une droite de pente $+k$?

76) Le tableau ci-dessous donne les différentes valeurs des t_i . Reproduire et compléter ce tableau.

t_i en min	$t_0 = 0 \text{ min}$	$t_1 = 2,5 \text{ min}$	$t_2 = 6 \text{ min}$	$t_3 = 10 \text{ min}$	$t_4 = 16,5 \text{ min}$	$t_5 = 30 \text{ min}$
x_i						
$f(x_i)$						

77) Placer les couples de points $(f(x_i), t_i)$ sur un graphe (tracé sur la feuille). Leur alignement est-il satisfaisant ? Déduire la valeur de la constante de vitesse k en précisant bien son unité.

□ □ **FIN** □ □