Les calculatrices sont autorisées.
L'épreuve comporte deux problèmes indépendants. Le premier étudie certaines propriétés des halogènes ; le second propose un modèle pour le fonctionnement d'une plaque à induction.

Premier problème : de l'eau de mer aux halogènes

Les différentes parties sont indépendantes les unes des autres. Les données numériques nécessaires sont regroupées à la fin.

Partie I - Quelques utilisations industrielles de l'eau de mer

I.A - Production industrielle du dichlore

La production industrielle du dichlore se fait par électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium. On étudie ici une solution qui correspond à la composition moyenne des océans, soit une concentration de 35 g/L ou 0,6 mol/L.
Dans toute cette partie, la température sera prise égale à 25°C et la pression de chacun des différents gaz égale à 1 bar.
I.A.1) Toutes les électrolyses se font grâce à des anodes inertes (titane recouvert d'oxyde de ruthénium) ; le pH du compartiment anodique est maintenu constant et égal à 4.
a) Écrire les deux réactions électrochimiques possibles à l'anode et calculer les potentiels d'équilibre.

b) Sur le titane, la surtension du couple (Cl_2 / Cl^-) vaut $\eta_A = 0,32V$ et celle du couple (O_2 / H_2O) vaut $\eta'_A = 1,15V$ pour une densité de courant $j = 5kA.m^{-2}$. Tracer l'allure des courbes densité de courant - potentiel j(V) des deux couples sur une anode en titane et déterminer quelle réaction se produit à l'anode.
I.A.2) Dans un premier type d'électrolyseur, on utilise une cathode en acier. Le pH du compartiment cathodique est égal à 14.
a) Écrire les deux réactions électrochimiques possibles à la cathode et calculer les potentiels d'équilibre.

b) Sur l'acier, la surtension du couple (H_2O / H_2) vaut $\eta_c = -0,65V$ pour $j = 5kA.m^{-2}$, le système du sodium est rapide. Tracer l'allure des courbes j(V) et déterminer quelle réaction se produit à la cathode.
c) Estimer la tension théorique aux bornes de la cellule d'électrolyse dans les conditions précédentes pour obtenir $j = 5kA.m^{-2}$.
d) Industriellement, la tension nécessaire est supérieure à la valeur trouvée. Proposer une explication.
I.A.3) Dans un autre type d'électrolyseur, on utilise une cathode en mercure. Le sodium est soluble dans le mercure (liquide) et forme un « amalgame ». On doit alors considérer le couple $(Na^+ / Na(Hg))$. Sur le mercure, la surtension du couple (H_2O / H_2) vaut $\eta'_c = -1,70V$ pour $|j| = 5kA.m^{-2}$. Le pH reste égal à 14.
a) Tracer la nouvelle allure des courbes j(V) et déterminer quelle réaction se produit à la cathode de mercure.
b) Dans ces installations, la cathode est circulante : à la sortie de l'électrolyseur, l'amalgame est envoyé dans un réacteur appelé « décomposeur » dans lequel il entre en contact avec de l'acier (et du graphite comme catalyseur) ; le décomposeur reçoit aussi un courant d'eau. À l'aide des courbes j(V), mettre en évidence l'existence de deux réactions, l'une à l'interface mercure-eau, l'autre à l'interface acier-eau. Quels sont les produits obtenus à la sortie du décomposeur ?
I.A.4) Aux bornes d'une cellule à cathode en acier, la tension est 3,45 V; elle est de 4,40 V aux bornes d'une cellule à cathode en mercure.
a) Calculer l'énergie nécessaire pour produire une tonne de dichlore dans chaque cas.
b) Un des procédés est-il plus avantageux que l'autre ? Voyez-vous des inconvénients à l'utilisation d'une cathode en mercure ?

I.B - Dessalement de l'eau de mer par osmose inverse

I.B.1) Un système fermé est composé d'un corps pur sous deux phases (1) et (2), à température et pression constantes.
a) Exprimer l'enthalpie libre G de ce système en fonction des potentiels

chimiques de A dans les deux phases, $\mu_A(1)$ et $\mu_A(2)$, et des quantités de matière respectives n_1 et n_2.
b) Quelle propriété possède G lorsque le système est à l'équilibre ? En déduire une relation entre $\mu_A(1)$ et $\mu_A(2)$ à l'équilibre.
c) Lorsque cette condition n'est pas réalisée, dans quel sens le système évolue-t-il ?
I.B.2) On étudie le système suivant à l'état liquide et à la température T constante :
• compartiment (1) : solvant A pur,
• compartiment (2) : mélange idéal de A et de B.
Les deux compartiments sont séparés par une paroi semi perméable, qui laisse passer uniquement les molécules du solvant A. La même pression P règne au-dessus des deux compartiments.
a) Donner l'expression du potentiel chimique de A en fonction de son potentiel chimique standard $\mu_A^o(T)$ dont on rappellera la définition et de sa fraction molaire x_A dans le mélange. Cette expression est-elle rigoureuse ?
On montre que, s'il faut tenir compte de la pression P au-dessus du système, cette expression doit être remplacée par :

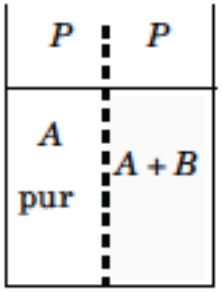
$$\mu_A(T,P,x_A) = \mu_A^o(T) + V_{mA}(P - P^o) + RT\ln x_A$$

où V_{mA} désigne le volume molaire de A, considéré comme constant. On adoptera cette expression dans la suite.
b) Montrer que le système ne peut être en équilibre et indiquer son sens d'évolution.
c) On suppose maintenant qu'on crée des conditions de pression différentes : P_1 au-dessus du compartiment (1) et P_2 au-dessus de (2) ; on appelle *pression osmotique* Π la valeur particulière de $P = P_2 - P_1$ qui permet au système de rester à l'équilibre.

Exprimer Π en fonction de x_B, fraction molaire de B dans le mélange (2) et de V_{mA}. En considérant que dans le mélange (2), $x_B \ll 1$, montrer que $\Pi = RTC_B$, où C_B désigne la concentration molaire de B dans le compartiment (2), et généraliser au cas où la solution renferme plusieurs espèces dissoutes.

d) Calculer Π pour une solution aqueuse de chlorure de sodium à 0,6 mol/L à 298 K. On donnera la réponse en pascals puis en bars.
I.B.3) Qu'observe-t-on si on impose une pression P_2 telle que P_2-P_1 soit supérieure à Π ?

En déduire le principe du procédé de dessalement de l'eau de mer par *osmose inverse* qui se développe actuellement dans de nombreux pays du Sud parce qu'il est peu coûteux en énergie. Quelles limitations voyez-vous à ce procédé ?



Partie II - Oxydo-réduction par voie sèche

II.A - Diagrammes d'Ellingham

II.A.1) Rappeler les caractéristiques d'un diagramme d'Ellingham relatif à l'équilibre entre un métal, son oxyde et le dioxygène : $M + O_2 = MO_2$. Comment peut-on justifier que la courbe obtenue est une droite ? Pourquoi sa pente est elle en général positive ? À quoi correspondent les éventuelles ruptures de pente observées ?
II.A.2) Le dichlore gazeux, à haute température, est un oxydant comparable au dioxygène et on étudie par analogie le diagramme d'Ellingham relatif à l'équilibre entre le manganèse Mn (solide), le chlorure $MnCl_2$ (solide) et le dichlore Cl_2(gazeux) : $Mn(s) + Cl_2(g) = MnCl_2(s)$.

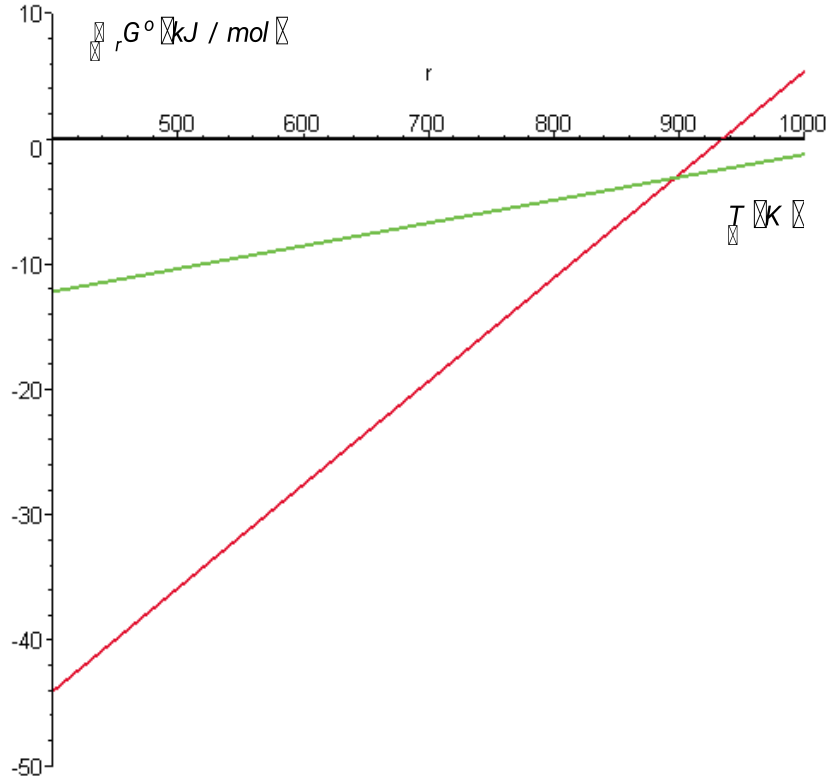
a) Donner l'expression de $\Delta_r G^o(T)$ pour cette réaction et tracer la courbe d'Ellingham pour $T \in$ [400, 1000 K] (On utilisera comme échelle 100 K par cm et 10 kJ/mol par cm).
b) Cette courbe sépare le plan en deux domaines. Exprimer l'affinité A du système en fonction de P_{Cl_2} et de $P_{Cl_2,eq}$ et montrer qu'on peut attribuer des domaines d'existence à chacun des deux solides.
II.A.3) Dans le cas du cuivre, on connaît deux chlorures solides, le chlorure de cuivre(I) CuCl et le chlorure de cuivre (II) $CuCl_2$.

a) Donner l'expression de $\Delta_r G_1^o(T)$ et $\Delta_r G_2^o(T)$ pour les deux réactions :

$2Cu(s) + Cl_2(g) = 2CuCl(s)$ (1)
$2CuCl(s) + Cl_2(g) = 2CuCl_2(s)$ (2)
et tracer les deux courbes d'Ellingham pour $T \in [400, 1000\ K]$ (On utilisera cette fois comme échelle 100 K par cm et 50 kJ/mol par cm).
b) En raisonnant comme ci-dessus, attribuer chacun des trois domaines à l'une des espèces solides. Le chlorure de cuivre (I) se dismute-t-il ?
c) Application : du dichlore sous pression constante égale à 1,5 bar circule dans un tube en cuivre à la température de 873 K. Indiquer si le métal est attaqué et, si oui, quel(s) est(sont) le(s) produit(s) formé(s) ?

II.B - Préparation du dichlore à partir d'un oxyde

On souhaite préparer du dichlore (gazeux) par réduction de l'oxyde de manganèse MnO_2 (solide) par le chlorure d'hydrogène (gazeux). Deux réactions peuvent se produire :
$MnO_2(s) + 2HCl(g) = MnCl_2(s) + H_2O(g) + ½\ O_2(g)$ (3)
$MnO_2(s) + 4HCl(g) = MnCl_2(s) + 2\ H_2O(g) + Cl_2(g)$ (4)
II.B.1) La figure ci-dessous donne le tracé en fonction de la température pour $T \in [400, 1000\ K]$ des fonctions $\Delta_r G_3°(T)$=-19,5+0,0182 T (kJ/mol) et $\Delta_r G_4°(T)$=-77,1+0,0825 T (kJ/mol). Identifier chaque courbe.



II.B.2) Définir et calculer la variance de chacun des systèmes à l'équilibre ; qu'en est-il si on constitue le mélange initial en enfermant dans un réacteur uniquement de l'oxyde de manganèse et du chlorure d'hydrogène ? Interpréter le résultat.
II.B.3) Discuter qualitativement selon la température la possibilité d'obtenir du dichlore ou du dioxygène. Quelles sont les conditions favorables à la production de dichlore ?

Partie III - Addition des halogènes sur les alcènes

III.A - Stéréochimie de l'addition du dibrome sur les alcènes

On effectue l'addition de Br_2 sur chacun des deux stéréoisomères du but-2-ène. L'expérience est réalisée dans un réacteur protégé de la lumière et maintenu à 25°C. Il contient au départ de l'alcène dans du chloroforme $CHCl_3$, puis on ajoute en une seule fois du dibrome en solution dans du chloroforme.

III.A.1) Écrire la formule développée du (Z)-but-2-ène et celle du (E)-but-2-ène en expliquant précisément les règles de nomenclature utilisées.

III.A.2) Sachant qu'il s'agit d'une addition anti, représenter clairement (par exemple en représentation de Newman) le ou les stéréoisomères obtenus dans chaque cas.

III.A.3) Chacune des solutions obtenues présente-t-elle une activité optique ? Expliquer pourquoi.

III.B - Cinétique de l'addition du dibrome sur les alcènes

On étudie la cinétique de la réaction, supposée totale, en suivant l'évolution de la concentration en dibrome par spectrophotométrie. On note $[Alc]_0$ et $[Br_2]_0$ les concentrations initiales en alcène et en dibrome.

III.B.1) Dans une première expérience, on a $[Alc]_0 = 3.10^{-2}\ mol/L$ et $[Br_2]_0 = 3.10^{-4}\ mol/L$ et on obtient les résultats suivants :

t (en min)	0	1	5	10	20	40	60	120
$[Br_2].10^4$ (mol/L)	3,00	2,96	2,80	2,62	2,29	1,75	1,33	0,594

Montrer que la réaction est d'ordre un par rapport au dibrome et déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse lors de cette expérience. Définir et calculer le temps de demi réaction $t_{1/2}$.

III.B.2) Dans une deuxième expérience, réalisée à la même température avec comme concentrations initiales $[Alc]_0 = 6.10^{-2}\ mol/L$ et $[Br_2]_0 = 3.10^{-4}\ mol/L$, les résultats sont cohérents avec ceux de l'expérience précédente mais le temps de demi réaction a pour valeur $t'_{1/2} = 25,6\ min$. En déduire l'ordre partiel par rapport à l'alcène, l'ordre total de la réaction et calculer la constante de vitesse.

Données :

Constante des gaz parfaits : R=8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Constante de Faraday : 1F=96500 C et si T=298 K : $\frac{RT}{F}\ln x = 0,06\log x$ V

Constante d'Avogadro : $N_A=6,02.10^{23}\ mol^{-1}$

Potentiel standard à 25°C

	H_2O/H_2	O_2/H_2O	Na^+/Na	$Na^+/Na(Hg)$	$Cl_2(g)/Cl^-$
$E°(V)$	0	1,23	-2,71	-1,84	1,36

Grandeurs molaires standard considérées comme indépendantes de la température :

	$\Delta_f H°$(kJ/mol)	$S°(J.K^{-1}mol^{-1})$
Cl_2(g)	0	222,8
O_2(g)	0	204,9
H_2O(g)	–241,6	188,6
HCl(g)	–92	186,6
Mn(s)	0	31,8
Cu(s)	0	33,5
$MnCl_2$(s)	–481,5	117,0
$CuCl$(s)	–134,8	87,0
$CuCl_2$(s)	–180,5	113,0
MnO_2(s)	–519,6	53,1

Numéro atomique du Cl : Z=17

Masse atomique molaire du Cl : M=35,5 g/mol