

Corrigé de l'épreuve CCP TSI 06

Partie A

1. a. On utilise la relation de Guldberg et Waage :

$$\Delta_r G^\circ = RT \ln K_a \quad \Delta_r G^\circ = RT \ln K_a = 8,31 \times 500 \ln 14,4 \cdot 10^4 = \underline{\underline{49,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{120 - 49,4}{500} \cdot 10^4 = \underline{\underline{141 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

On trouve une entropie de réaction négative, c'est normal car il y a diminution du nombre de moles de gaz au cours de la réaction.

b. L'enthalpie standard de réaction est négative, la réaction est exothermique dans le sens direct. Une augmentation de la température déplacera l'équilibre dans le sens endothermique de la réaction (vers la gauche).

c. Il y a diminution du nombre de moles de gaz au cours de la réaction. Une augmentation de pression déplacera l'équilibre dans le sens de sa contraction, c'est-à-dire dans le sens direct.

d. i. Expression du quotient de réaction :

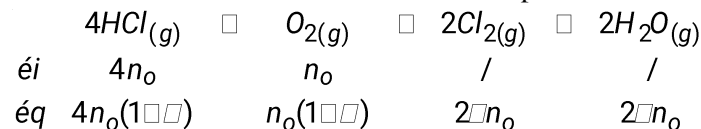
$$Q = \frac{P_{H_2O}^2 P_{Cl_2}^2}{P_{HCl}^4 P_{O_2}} = \frac{n_{H_2O}^2 n_{Cl_2}^2}{n_{HCl}^4 n_{O_2}} \frac{P^2}{P^2}$$

ii. La seule variable qui change est n_i , le quotient Q varie dans le même sens : si n_i augmente, Q aussi.

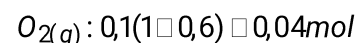
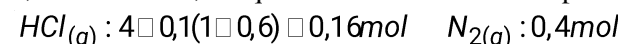
iii. L'expression de l'affinité est : $A = RT \ln \frac{K}{Q}$. À l'équilibre, $Q = K^\circ$. Si à partir d'un état d'équilibre, Q augmente, alors il va devenir supérieur à K° et l'affinité deviendra négative. Alors l'équilibre sera déplacé vers la gauche.

Remarque : l'ajout de diazote est hors-programme, cependant l'énoncé est bien guidé.

2. a. On demande un rendement en dichlore de 60 %, on écrit donc un bilan de matière et on en déduit l'avancement correspondant :



Si on veut un rendement de 60 % en dichlore, cela revient à dire que $\alpha = 0,6$. Finalement, les quantités de matière des espèces à l'équilibre sont :



b. Maintenant qu'on a les quantités de matière à l'équilibre, on peut calculer la valeur de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{P_{H_2O}^2 P_{Cl_2}^2}{P_{HCl}^4 P_{O_2}} = \frac{n_{H_2O}^2 n_{Cl_2}^2}{n_{HCl}^4 n_{O_2}} \frac{P^2}{P^2}$$

$$K = \frac{0,12^2 \times 0,12^2}{0,16^4 \times 0,04} = \frac{(0,12 \times 2)^2 \times (0,16 \times 0,04)}{1^2 \times 1} = \underline{\underline{6,64}}$$

Remarque : on trouve une valeur plus faible à haute température qu'à plus basse, c'est normal car la réaction est exothermique.

c. On utilise la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad d \ln K = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2}$$

On intègre entre T_o et T_f :

$$\ln \frac{K_{T_f}}{K_{T_o}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_o} \right) = \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_o} \times \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K_{T_f}}{K_{T_o}}$$

Finalement :

$$T_f = \frac{1}{\frac{1}{T_o} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K_{T_f}}{K_{T_o}}} = \frac{1}{\frac{1}{500} - \frac{8,31}{120 \cdot 10^3} \ln \frac{6,64}{14,4 \cdot 10^4}} = \underline{\underline{764 \text{ K}}}$$

d. La pression est maintenue constante et l'enceinte est adiabatique, donc la variation d'enthalpie est nulle : $\Delta H = 0$.

e. On peut décomposer la transformation en deux étapes fictives :

i. La première étape consiste à échauffer les réactifs de T_i à T_f :

$$\Delta H_{(1)} = n_{HCl} C_{p,HCl} \Delta T + n_{O_2} C_{p,O_2} \Delta T + n_{N_2} C_{p,N_2} \Delta T = T_f - T_i$$

La deuxième étape est la réaction chimique à la température T_f .

$$H_{(l)} = n_r H_{(g)} + n_o H_{(l)}$$

- ii. La somme des deux est nulle : $H_{(l)} = H_{(g)} = H_{(l)} = 0$.
Finalement :

$$n_{HCl} C_{p,HCl} = n_{O_2} C_{p,O_2} = n_{N_2} C_{p,N_2} T_f = T_i = n_o r H$$

$$T = \frac{n_o r H}{n_{HCl} C_{p,HCl} = n_{O_2} C_{p,O_2} = n_{N_2} C_{p,N_2}}$$

$$T = \frac{0,6 \times 0,1 \times 120 \times 10^3}{0,4 \times 29,1 + 0,1 \times 29,4 + 0,4 \times 29,1} = 275K$$

Finalement : $T_i = T_f = T = 764 - 275 = 489K$

- iii. L'enthalpie est une fonction d'état, sa variation est donc indépendante du chemin suivi.

3. a. On recherche le pH de la solution de base faible B. On écrit la réaction prépondérante : c'est l'action de la base B sur l'eau. On l'écrit, on calcule sa constante et on écrit le bilan de matière.



$$\begin{array}{lcl} \text{éi} & C_o & / \\ \text{éq} & C_o + Oh & / \end{array} \quad K = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,5}} = 10^{-4,5}$$

Approximation : on néglige l'avancement des autres réactions devant l'avancement de la RP : $h \ll Oh$ ou $pH \geq 7,5$.

Hypothèse : la réaction est très peu avancée, alors : $[BH^+] \ll [B]$

On applique la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{C_o h}{Oh} = \frac{C_o h^2}{K_e} \Rightarrow h = \sqrt{\frac{K_e K_a}{C_o}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a + pK_e \log C_o = \frac{1}{2} 9,5 + 14 \log 0,1 = 11,3$$

L'hypothèse est vérifiée car $pH \geq 9,5 + 1$.

L'approximation est vérifiée car $pH \geq 7,5$.

- b. Réaction : $B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH + H_2O$. Sa constante d'équilibre est :

$$K = \frac{1}{K_a} = 10^{9,5} \approx 1$$

, on peut considérer la réaction comme totale.

- c. La réaction se faisant mole à mole, la quantité d'acide est :

$n_1 = C_o V_2 = 0,1 \times 10^3 = 100 \text{ mol}$. On peut retrouver le volume de gaz correspondant en considérant HCl comme un gaz parfait :

$$V_1 = \frac{n_1 R T}{P} = \frac{100 \times 8,31 \times 298}{10^5} = 2,48 \text{ m}^3$$

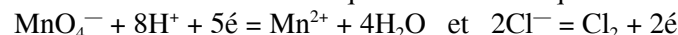
- d. La solution obtenue est une solution de BH^+ , acide faible, à la concentration C_o . La méthode est comparable à celle utilisée pour la base, on peut appliquer la formule simplifiée, du moment qu'on vérifie bien les approximations et hypothèses.

$pH = \frac{1}{2} pK_a + \log C_o = \frac{1}{2} 9,5 + \log 0,1 = 5,25$. Le pH est bien inférieur à $pK_a - 1$ (8,5), et également inférieur à 6,5.

Remarque et question : peut-on vraiment utiliser cette formule directement en vérifiant tout ?

B - Préparation du dichlore au laboratoire

1. On écrit les deux demi-équations électroniques.



2. On écrit les deux équations de Nernst puis l'égalité des potentiels :

$$E_1 = \frac{e}{5} \log \frac{[MnO_4^-] h^8}{[Mn^{2+}]} \quad E_2 = \frac{e}{2} \log \frac{P_{Cl_2}}{P[Cl^-]^2}$$

On en tire :

$$\log K = \log \frac{[Mn^{2+}]^2 P_{Cl_2}^5}{[MnO_4^-]^2 h^{16} P[Cl^-]^{10}} = \frac{10 E_1 - E_2}{e} = \frac{101,51 - 1,36}{0,06} = 25,0$$

La réaction est thermodynamiquement possible : la constante est très grande.

3. C'est le permanganate qui est en défaut. La réaction précédente nous donne les proportions, on en déduit la masse de permanganate de potassium nécessaire :

$$\frac{n_{MnO_4^-}}{2} = \frac{n_{Cl_2}}{5} \Rightarrow m_{KMnO_4} = \frac{2}{5} M_{KMnO_4} n_{Cl_2}$$

$$m_{KMnO_4} = \frac{2}{5} \times 39 \times 55 \times 4 \times 16 \times 1 = 632g$$

4. Nombres d'oxydation du manganèse dans les composés :
 MnO_4^- : + VII ; Mn^{2+} : + II ; MnO_2 : + IV ; Mn : 0
5. De A à D, les domaines passent du composé le plus oxydé à celui le moins oxydé. Cela donne :
 A : MnO_4^- ; B : $\text{MnO}_{2(s)}$; C : Mn^{2+} ; D : Mn
6. Pour Mn, Z : 25. On en déduit la configuration électronique de Mn :
 Mn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$: c'est un élément de transition
 Pour Mn^{2+} , les deux électrons qui partent sont les 4s, finalement :
 Mn^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$
7. a. Les domaines de MnO_4^- et Mn^{2+} sont disjoints donc les espèces ne peuvent pas coexister. On écrit les deux demi-équations correspondantes :
 $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ // $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$
 La différence des potentiels vaut à peu près 0,4 V, la réaction doit être totale (faut-il ici calculer encore la constante de la réaction ?)
- b. On écrit la réaction avec les ions Cl^- :
 $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ // $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
 $2\text{MnO}_4^- + 6\text{Cl}^- + 8\text{H}^+ = 2\text{MnO}_2 + 3\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
 Finalement, on peut en déduire les proportions réelles entre le permanganate et le dichlore obtenu :
- $$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} \square \frac{n_{\text{Cl}_2}}{3} \square m_{\text{KMnO}_4} \square \frac{2}{3} M_{\text{KMnO}_4} n_{\text{Cl}_2} \square \frac{2}{3} [39 \square 55 \square 4 \square 16 \square 1] \square \underline{\underline{105g}}$$

C- Obtention du dichlore par voie électrochimique

Remarque et question : le potentiel standard du couple Cl_2/Cl^- est passé de 1,36 V dans la partie précédente à 1,39 V ici... Pourquoi ?

1. a. Oxydation à l'anode : $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^-$
 b. Réduction à la cathode : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(g)}$
 Ce qui donne en milieu basique : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-$
 c. Finalement, le bilan de l'électrolyse (en milieu basique ou non acide) est : $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^- + \text{Cl}_{2(g)}$.
 d. Par simple mélange des réactifs, comme Cl_2 et H_2O ont un domaine d'existence commun, la réaction n'aurait pas lieu. C'est bien l'utilité d'une électrolyse...
2. a. Si on lit le diagramme potentiel-pH, on voit que le chlore se dismute pour un $\text{pH} \geq 3$.

Si $7,5 \leq \text{pH} \leq 3$ Cl_2 se dismute en HClO et Cl^- .

Si $\text{pH} \geq 7,5$ Cl_2 se dismute en ClO^- et Cl^- .

- b. Les demi-équations de la réaction de dismutation sont :

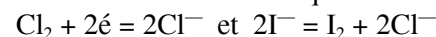


Finalement : $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+$

Si on écrit la réaction en milieu basique, on obtient :



3. a. On écrit les deux demi-équations :



La réaction est : $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$.

Le calcul de la constante est le même qu'à la partie B :

$$\log K \square \frac{2}{e} \frac{E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}}{E_{\text{I}_2/\text{I}^-}} \square \frac{2}{0,06} (1,39 \square 0,62) \square \underline{\underline{25,7}}$$

La réaction est donc totale.

- b. La réaction du dosage est très classique : $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$.
 À l'équivalence du dosage, les espèces ont été introduites dans les proportions stœchiométriques. On en déduit la concentration en I_2 dans la solution S.

$$n_{\text{I}_2} \square \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} \square c_{\text{I}_2} \square \frac{c'V'}{2V_0} \square \frac{0,01 \square 20}{2 \square 10} \square \underline{\underline{10^{-2} \text{ mol l}^{-1}}}$$

- c. La quantité de I_2 dans Cl_2 est la même. On note V_0 le volume de 1 L.

Dans 1 L, la quantité de I_2 est : $n_{\text{I}_2} \square c_{\text{I}_2} V_0$.

Dans le volume V, la quantité de matière de gaz est :

$$n \square \frac{PV}{RT} \square \frac{10^5 \square 250 \square 10^{-6}}{8,13 \square 298} \square \underline{\underline{1,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}}$$

On ne peut pas vraiment conclure, à 10 % près... Le gaz semble être du Cl_2 pur...

- d. Il faut que Cl_2 soit le réactif limitant donc I^- doit être en excès.