Correction de l'épreuve de de chimie - Banque PT – session 2016

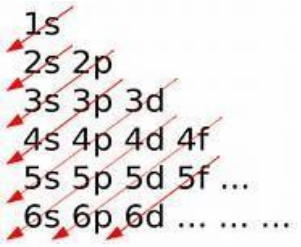
1. Quelques aspects de la chimie des halogènes

Q1. Quatrième période (= ligne) : le nombre quantique principal du brome n vaut 4. Comme l'iode est en-dessous, n = 5 pour l'iode.

17ème colonne : avant dernière colonne, juste avant les gaz rares donc de la forme np^5 pour le dernier électron.

N.B. : le chore, le brome et l'iode sont trois halogènes donc tous les trois dans la même colonne (ils présentent des propriétés analogues à cause de leur structure électronique se terminant toutes par np^5).

En utilisant le remplissage à n+l croissant ci-contre (règle de Klechkowski), on obtient la structure électronique de l'atome d'iode :



$$I : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$$

Les électrons de valence sont les électrons **de plus grand nombre quantique principal plus ceux des couches d ou f en cours de remplissage** : les sous couches de valence de I sont donc **5s et 5p** ; l'aluminium a **7 électrons de valence**.

Q2. Le pouvoir oxydant diminue quand le nombre atomique Z augmente au sein d'une colonne donc le chlore est plus oxydant que le brome lui-même plus oxydant que l'iode.

Q3. Si on mélange une solution de $Cl_{2(aq)}$ jaune pâle avec une solution de bromure de potassium, elle se colorera en orange par apparition de $Br_{2(aq)}$.

De même, on mélange une solution de $Br_{2(aq)}$ orange avec une solution d'iodure de potassium, elle se colorera en brun par apparition de $I_{2(aq)}$.

Il faut prendre l'oxydant coloré en défaut pour que sa couleur disparaisse totalement.

Q4. Il faut commencer par écrire les structures électroniques de tous les atomes pour pouvoir identifier les électrons de valence de chaque atome puis on met les électrons de valence (en gras) dans les cases quantiques grâce aux règles de Hund et Pauli. On dessine la forme de Lewis de chaque atome.

I : $Kr^{36} 4d^{10} \mathbf{5s^2 5p^5}$ soit



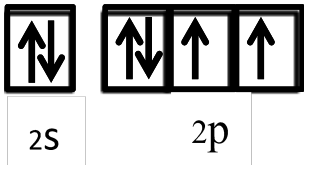
$|\underline{\bar{I}}\bullet$

Cl : $Ar^{18} 3d^{10} \mathbf{4s^2 4p^5}$



$|\overline{\underline{Cl}}\bullet$

1

O : $1s^2 2s^2 \mathbf{3p^4}$ 

$\bullet\ \underline{\overline{O}}\ \bullet$

2S

2p

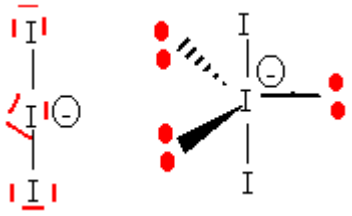
H : $\mathbf{1s^1}$ $H\cdot$

On associe ensuite les électrons de valence des différents atomes en essayant de respecter la règle de l'octet.

Pour le dichlore Cl_2 : 2*7=14 électrons de valence donc 7 doublets : $|\underline{\overline{Cl}} - \underline{\overline{Cl}}|$

Pour l'acide hypochloreux HClO : 1 + 6 +7 = 14 électrons de valence donc 7 doublets :
$H - \underline{\overline{Cl}} - \underline{\overline{O}}|$

Pour l'ion triiodure I_3^- : 3*7 +1 = 22 électrons de valence donc 11 doublets :



Q5. Les interactions intermoléculaires augmentent quand la taille des molécules augmentent **car leur polarisabilité augmente** : elles sont plus fortes dans I_2 que dans Br_2 que dans Cl_2. C'est cohérent avec le fait qu'elles sont aussi plus grandes dans un solide que dans liquide que dans un gaz.

2. Suivi cinétique de la décoloration de l'erythrosine B

Q6. On écrit les deux demi réactions redox :

$ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$ $\quad E_1° = 0,89$ V

$I_{2(aq)} + 2e^- = 2I^-_{(aq)}$ $\quad E_2° = 0,54$ V

Puis on les combine en éliminant les électrons: $ClO^- + 2H^+ + 2I^- = 2Cl^- + H_2O + I_{2(aq)}$

Ou encore:

$$\mathbf{ClO^- + 2H_3O^+ + 2I^- = Cl^- + 3H_2O + I_{2(aq)}} \qquad (1)$$

L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort donc cette réaction est favorisée thermodynamiquement. La différence des potentiels standard est telle (> 0,04 V) que cette réaction peut être considérée comme totale.

On peut aussi dessiner une échelle de E° et appliquer la « **règle du gamma** ».

Q7. On rajoute la demi équation redox pour le thiosulfate :

$S_2O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$ $E_3° = 0,08$ V

La réaction demandée est donc :

$$\mathbf{2S_2O_3^{2-} + I_{2(aq)} = S_2O_6^{2-} + 2I^-_{(aq)}} \qquad \mathbf{(2)}$$

L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort donc cette réaction est favorisée thermodynamiquement. La différence des potentiels standard est telle (> 0,04 V) que cette réaction peut être considérée comme totale.

Q8.

- La réaction (1) a lieu lors du mélange. Cette réaction consomme tous les ions hypochlorites car elle est totale et les ions iodure sont en excès. Le nombre de moles de I_2 obtenu est le même que le nombre n_0 de moles de ClO^-.
- $n_0 = c_1V_0$ ou c_1 est la concentration de la solution commerciale.
- Lors du dosage, c'est la réaction (2) qui a lieu : on dose I_2.

	$2S_2O_3^{2-}$	+	$I_{2(aq)}$	=	$S_2O_6^{2-}$	+	$2I^-_{(aq)}$	(2)
t=0	CV		n_0		0			
t	CV - 2ξ		n_0 - ξ					
équilibre	0		n_0 - CV/2					

A l'équivalence, tous les I_2 ont disparu : $CV'/2 = n_0 = c_1V_0$ donc $c_1 = 0,02*16/4$.

On en déduit **la concentration de la solution commerciale : $c_1 = 0,08$ mol.L^{-1}.**

Remarque : l'acide éthanoïque est là pour assurer l'acidité du milieu : les ions H_3O^+ interviennent dans (1).

Q9. La concentration initiale des ions ClO^- est beaucoup plus grande que celle de E127 donc on peut négliger les variations de $[ClO^-]$: $[ClO^-]_t \approx [ClO^-]_0$. La vitesse se simplifie donc en $v = k_{app}[E127]^{\alpha}$ avec $k_{app} = k[ClO^-]_0^{\beta}$.

Q10. $v = -\dfrac{d[E172]}{dt} = k_{app}[E172]$ que l'on intègre entre 0 et t : $\ln\left(\dfrac{[E172]}{[E172]_0}\right) = -k_{app}t$.

Q11. $v = -\dfrac{d[E172]}{dt} = k_{app}[E172]^2$ que l'on intègre entre 0 et t : $\dfrac{1}{[E172]} - \dfrac{1}{[E172]_0} = -k_{app}t$.

Q12. Si $\alpha = 1$, $\ln\left(\dfrac{[E172]}{[E172]_0}\right) = f(t)$ est une droite de pente $-k_{app}$ ce qui est le cas (points bien alignés et R^2 très proche de 1) donc on peut penser que **$\alpha = 1$ et $k_{app} = 2,2.10^{-3}$ s^{-1}**.

Si $\alpha = 2$, $\frac{1}{[E172]} = f(t)$ est une droite. Ici les points sont vaguement alignés mais pas aussi bien que sur la première figure et le coefficient de corrélation R^2 est moins proche de 1. On élimine donc le cas $\alpha = 2$.

Q13. On voit que $k_{app} = k[ClO^-]^{\beta}$ est proportionnelle à $[ClO^-]$ donc **$\beta = 1$**.

Pour $[ClO^-]_0 = 0{,}1$ mol.L^{-1}, $k_{app} = 2{,}75.10^{-3}$ SI donc **$k = 2{,}75.10^{-2}$ L.mol.s^{-1}**.

3. Etude du procédé Deacon

Q14. La variance v vaut **$v = X - Y$** où X est le nombre de paramètres intensifs du système et Y le nombre de relations entre ces paramètres intensifs.

X : p, 4 pressions partielles, T => **$X = 6$**

On fait un tableau d'avancement :

	$4\,HCl_{(g)}$	+	$O_{2(g)}$	=	$2Cl_{2(g)}$	+	$2H_2O_{(g)}$
t = 0	4		1		0		0
eq	$4(1 - \tau)$		$1 - \tau$		2τ		2τ

Y : loi d'action de masse, loi de Dalton, $p_{Cl2} = p_{H2O}$, $p_{HCl} = 4p_{O2}$ donc **$Y = 4$**.

La variance vaut donc **$v = 2$**.

Q15. Ces corps sont des corps **simples dans leur état le plus stable thermodynamiquement à T et p°** (état standard de référence) donc leur enthalpie standard de formation est **nulle**.

On peut aussi dire que $O_{2(g)}$ et $Cl_{2(g)}$ sont les états standard de référence des éléments chlore et oxygène à T et p°.

Q16. Loi de Hess : $\Delta_r H° = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$.

$\Delta_r H° = 2*(-242) + 2*(0) - 1*(0) - 4*(-92)$

$\Delta_r H° = -116$ kJ.mol^{-1}

Cette réaction est **exothermique ($\Delta_r H° < 0$)** donc une augmentation de température favorise la réaction dans le **sens indirect** (**principe de modération de Van't Hoff**) : **la constante d'équilibre diminue quand T augmente.**

On peut aussi répondre en utilisant la loi de Van't Hoff mais demandé en Q20 donc pas fait ici.

Q17. Une augmentation de température défavorise la réaction donc on le choix d'une température relativement élevée n'est pas fait pour des raisons thermodynamiques.

D'après la loi d'Arrhenius, la constante de vitesse augmente avec la température : $k = Ae^{-Ea/RT}$ donc on peut avoir intérêt à augmenter la température pour des raisons cinétiques, pour augmenter la vitesse de la réaction.

Q18. On reprend le tableau d'avancement :

	$4\,HCl_{(g)}$	+	$O_{2(g)}$	=	$2Cl_{2(g)}$	+	$2H_2O_{(g)}$
t = 0	4		1		0		0
eq	$4(1 - \tau)$ = **2mol**		$1 - \tau$ = **0,5mol**		2τ = **1mol**		2τ = **1mol**

Rq : le terme « taux d'avancement » peut porter à confusion. Il s'agit du taux de conversion de O_2.

Q19. Loi d'action de masse : $$K°(T) = \frac{a^2_{Cl2,eq}\, a^2_{H20,eq}}{a_{02},_{eq} a^4_{HCl,eq}}$$

Pour un gaz, $a_i = p_i/p°$ où p) est la pression partielle du gaz i. Or, $p_i = \frac{n_i}{n_{tot,gaz}} \frac{p}{p°}$ donc

$$K°(T) = \frac{n^2_{Cl2}\, n^2_{H20}\, n_{tot,gaz}}{n_{02}\, n^4_{HCl}} \frac{p°}{P} = \frac{\tau^4 * (5-\tau)}{16(1-\tau)^5} \frac{p°}{P} = \frac{0{,}5^4 * (4{,}5)}{16(0{,}5)^5} = \frac{4{,}5}{16(0{,}5)} = \frac{9}{16}$$

.

On trouve **<u>K°(T) = 9/16 = 0,56</u>**.

Q20. Loi de Van't Hoff : $$\frac{d\ln(K°(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H°}{RT^2}$$

Ce qui donne en intégrant en T_i et T_f ($\Delta_r H°$ indépendant de T d'après l'énoncé) :

$$\ln K°(T_f) - K°(T') = \frac{\Delta_r H°}{R}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_f}\right)$$

.

$$\frac{1}{T_f} = \frac{1}{T'} + R\frac{\ln K°(T_f) - K°(T')}{\Delta_r H°}$$ (redonne bien 900 K).

Q21. On applique le premier principe de la thermodynamique au mélange réactionnel (système fermé) entre T_i et T_f.

Pour un système fermé et une transformation isobare : **$\Delta H = Q$**.

Comme la transformation est supposée adiabatique (justifié si réaction rapide + milieu gazeux mauvais conducteur thermique), **Q = 0**.

D'où **ΔH = 0**. L'enthalpie se conserve bien.

Q22. Il s'agit d'un calcul de **température de flamme**, exercice très classique.

H est une fonction d'état, on imagine, pour calculer sa variation, le cycle réversible suivant :

$$\underset{4}{HCl_{(g)}} + \underset{1}{O_{2(g)}}\ (T_i, P°) \quad H = 0 \rightarrow \quad \underset{1}{CO_{2(g)}} + \underset{2}{H_2O_{(g)}} + \underset{0,5}{HCl_{(g)}} + O_{2(g)}\ (T_f, P°)$$

$$H_1 \searrow \qquad \nearrow H_2$$

$$\underset{4}{HCl_{(g)}} + \underset{1}{O_{2(g)}}\ (T_f, P°)$$

Transformation 1 : ΔH_1 est la variation d'enthalpie lors de l'échauffement isobare d'un mélange idéal de GP contenant : 1 mol de CO_2, 4 mol de HCl:

$$\Delta H_1 = \int_{T_i}^{T_f} (C_p^0(O_{2(g)}) + 4C_p^0(HCl_{(g)}))dT$$

$$\Delta H_1 = (C_p^0(O_{2(g)}) + 4C_p^0(HCl_{(g)}))\ (T_f - T_i)$$

Transformation 2 : ΔH_2 est la variation d'enthalpie du système au cours d'une réaction à température et pression fixées : $\Delta H_2 = (\xi_f - \xi_i)\Delta_r H°(T_f) = 0,5\ \Delta_r H°(T_f)$.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad \Rightarrow T_i = T_f + 0,5\ \Delta_r H°/(\ C_p^0(O_{2(g)}) + 4C_p^0(HCl_{(g)}))$$

AN : $T_i = 900 - 0,5*116_*10^3/(\ 5\ *\ 29) = 900 - 4*_*10^3*0,1 =$ **500 K**

Q23. On reprend la question 19 pour une comosition quelconque, pas forcément à l'équilibre :

$$Q = \frac{n_{Cl2}^2 n_{H20}^2 n_{tot,gaz}}{n_{02} n_{HCl}^4} \frac{p°}{P} \quad \text{soit} \quad Q = \frac{n_4^2 n_3^2 n_{tot}}{n_2 n_1^4} \frac{p°}{P}.$$

Q24. K° est le quotient de réaction à l'équilibre. Comme on est initialement à l'équilibre, $K°(T_i) = Q_i$

Remarque : T_i est la température initiale pour les conditions du 3.4. (pas le T_i calculé dans Q22).

Q25. Si p augmente, Q diminue. Le système évolue dans le sens où $dG = \Delta_r G d\xi < 0$ pour une transformation monotherme et monobare donc dans le sens direct si $\Delta_r G < 0$. Or, $\Delta_r G = RT\ln\left(\frac{Q}{K°(T)}\right)$. Ici, $\Delta_r G = RT\ln\left(\frac{Q}{Q_i}\right)$ est négatif puisque Q a diminué. **La réaction est donc déplacée dans le sens direct.**

Cela est conforme au principe de modération de Le Chatelier : une augmentation isotherme de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz donc le sens direct ici ($\Delta v_g = -1$).

Q26. La question précédente inciterait à travailler à pression élevée pour augmenter la production de dichlore mais c'est **plus pratique** de travailler à pression atmosphérique, surtout avec des gaz **dangereux** comme Cl_2.

Q27. On augmente n_{tot} toutes choses égales par ailleurs donc Q augmente donc **la réaction est déplacée dans le sens indirect** (défavorable à la production de Cl_2).

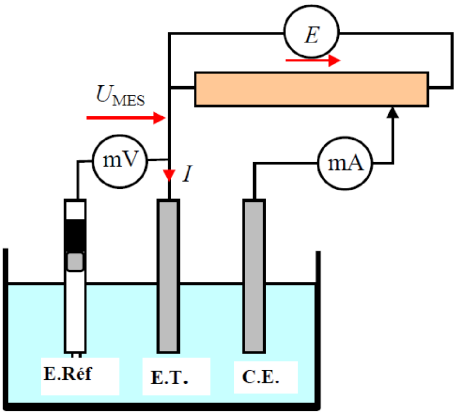
Q28. Là encore, la question 27 inciterait à travailler avec de l'oxygène pur pour augmenter la production de Cl_2. Cependant, c'est plus **coûteux** (liquéfaction de l'air énergivore) et cela présente des **risques** (stockage de gaz sous pression, risque d'explosion…).

4. Dosage des ions cuivre(II) dans la bouillie bordelaise par iodométrie

Q29. On rappelle le principe du montage (pas vraiment demandé) :

- Un courant ne peut traverser une électrode de manière permanente que si celle-ci appartient à un circuit permettant la circulation des électrons.
- On ne peut mesurer que les différences de potentiel (et non les potentiels seuls).

Le montage utilisé pour relever les courbes intensité-potentiel tient compte de ces deux contraintes: c'est le montage à **trois électrodes**.



- l'électrode étudiée est appelée **électrode de travail** (E.T.). C'est 2.
- une électrode en métal inerte permet la circulation du courant. On ne s'intéresse pas aux réactions qui s'y déroulent. On l'appelle **contre-électrode** (C.E.) : c'est 1.
- une **électrode de référence** (E.Réf) permet de déterminer une d.d.p. Elle doit être traversée par un courant d'intensité négligeable. C'est 3.

Instruments électriques :

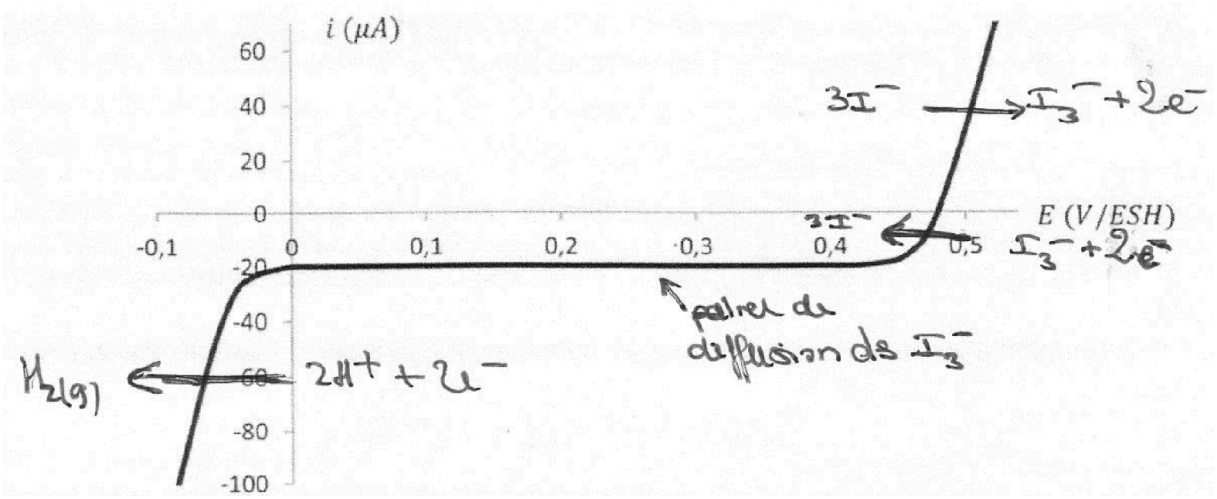
- Le montage potentiométrique permet d'imposer une d.d.p. ($\mathcal{V}$E.T. - $\mathcal{V}$C.E.) de valeur et de signe variable entre les électrodes C.E. et E.T. Cela peut aussi être une générateur de fem variable. C'est 5.
- 4 est un ampèremètre.

 6 est un voltmètre

Q30.

 La partie i > 0 est la partie anodique (oxydation). Les espèces qui peuvent être oxydées sont les ions iodure et l'eau. L'oxydation de l'eau en dioxygène a lieu à potentiel plus élevé (vers 1,7 V) du fait d'une surtension. La réaction est donc $3I^- = I_3^- + 2e^-$.

 La partie i < 0 est la partie cathodique (réduction). Les espèces qui peuvent être réduites sont les ions triiodure et l'eau. Ces deux réactions vont se produire. La réaction pour les potentiels au-dessus de -0,1 V est l'inverse de la réaction anodique : $I_3^- + 2e^- = 3\ I^-$. Pour des potentiels plus faibles, on réduira l'eau en dihydrogène : $2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$.



Q31. Le couple I_3^-/I^- est **<u>rapide</u>** car le courant est nul est un point seulement (pas de palier i = 0). Dès que $E \neq E_{eq}$, $i \neq 0$: il n'y a pas de blocage cinétique, pas de sutension.

Q32. Il s'agit d'un **<u>palier de diffusion</u>**. Les courbes i = f(u) traduisent la cinétique des réactions redox et la vitesse de la réaction est limitée ici par la diffusion des I_3^- vers l'électrode (**phénomène lent**).

Remarque : il devrait y avoir aussi un palier de diffusion pour les I^- dans la partie anodique mais il n'est pas visible ici car ils sont en forte concentration (100*concentration des I_3^-).

Q33. Pour i = 0, on lit E = 0,48 V.

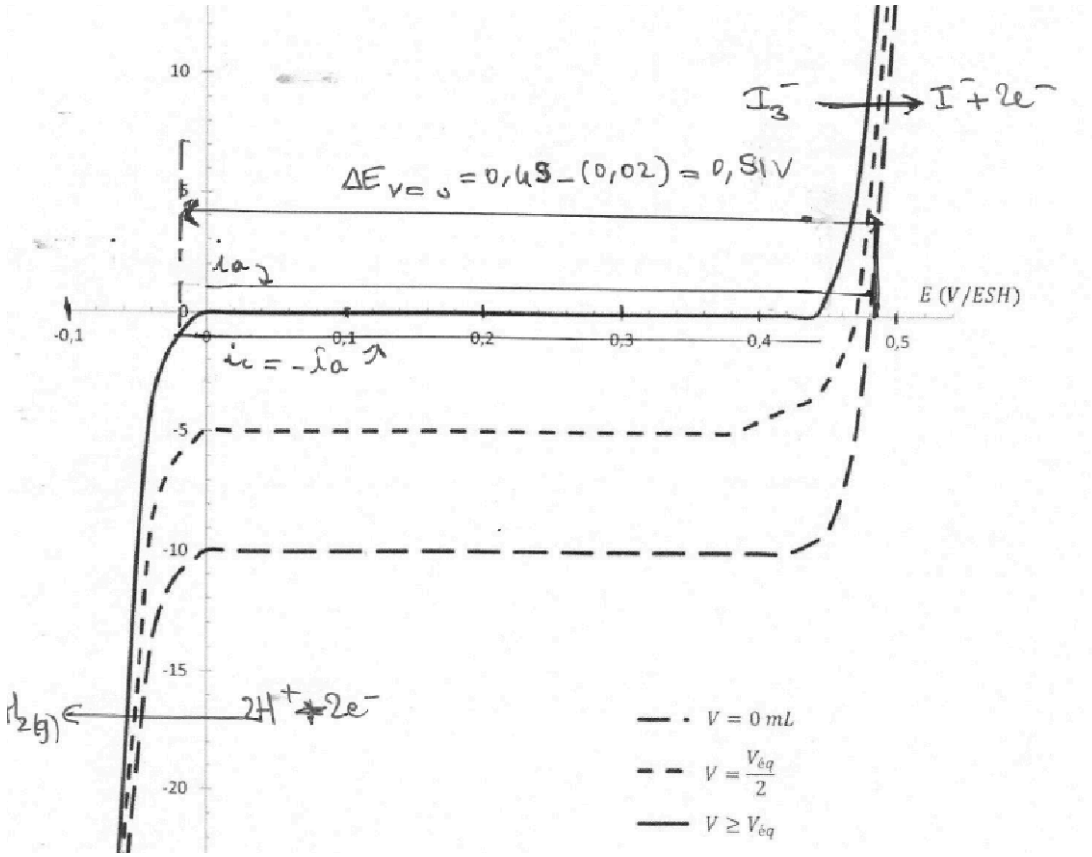
Quand le courant est nul c'est que la vitesse de la réaction est nulle donc qu'on est à l'équilibre donc le potentiel des chaque électrode est donné par la formule de Nernst et on mesure :

$$E = E_{I_3^-/I^-} - E_{ESH} = E°_{I_3^-/I^-} + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}\right) - 0 = 0,54 + 0,03\log\left(\frac{0,01}{1^3}\right) = \underline{0,48\ V}$$

On retrouve bien la bonne valeur.

Q34 et Q35. Les courants anodiques et cathodiques sont opposés (pas d'accumulation d'électrons : tous ceux produits pas l'oxydation sont consommés par la réduction). Cela permet de trouver les points de fonctionnement à l'anode et à la cathode pour $\mathbf{i_a = -i_c = 1\mu A}$.

On lit alors la ddp ΔE entre les deux électrodes sur le graphique :



Entre V = 0 mL et V = V_{eq}/2, la ddp a peu varié donc on peut dire $\Delta E_{V<Veq} = \approx 0,5$ V.

Autour de V_{eq}, la ddp varie plus notablement.

Ensuite, la ddp va de nouveau se stabiliser (vers 0,46V environ).

La ddp a donc une allure décroissante avec une forte variation autour de V_{eq}.

Q36. A l'équivalence, on a versé 0,1*0,01 = 10^{-3} mol de thiosulfate donc la quantité d'ions triiodure dosée est deux fois moindre.

Il y a initialement deux fois plus d'ion Cu^{2+} que d'ions I_3^- produits donc le nombre de moles de Cu^{2+} est 10^{-3} mol dans V_S = 20 mL.

Dans V_S = 1 L, il y aurait 5.10^{-2} mol de Cu^{2+}.

Pour la quantité annoncée sur l'étiquette, on devrait avoir 0,2*m/M = 0,2*15,9/63,5 = 0,2/4 = 0,05 mol de cuivre dans l'échantillon prélevé.

L'indication de l'étiquette est correcte.