

Epreuve de Physique B – Chimie

Durée : 2h00

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de la calculatrice N'EST PAS AUTORISÉ.

A COMPLÉTER ET À RENDRE AVEC LA COPIE : UNE FEUILLE ANNEXE

AVERTISSEMENT

- On veillera au respect du nombre de chiffres significatifs.
- La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les expressions littérales seront encadrées et les résultats des applications numériques seront soulignés.

AUTOUR DES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

Des matières plastiques (*PVC*) aux produits phytosanitaires, des solvants (dichlorométhane CH_2Cl_2 , chloroforme $CHCl_3$) à l'eau de Javel, les halogènes entrent dans la composition de nombreuses espèces chimiques. Ils apparaissent dans des corps simples sous forme d'ions halogénure (ions chlorure Cl^- dans le sel de table, ions fluorure F^- dans le dentifrice) ou de dihalogènes.

1. QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DES HALOGÈNES

Le brome *Br* est situé dans la 4^{ème} période de la classification périodique des éléments, dans la 17^{ème} colonne, au-dessous du chlore *Cl* et au-dessus de l'iode *I*.

- Q1.** Ecrire la configuration électronique fondamentale de l'iode et identifier ses électrons de valence.
- Q2.** A partir de la position des halogènes dans la classification périodique des éléments, classer les dihalogènes Cl_2 , Br_2 et I_2 par ordre de pouvoir oxydant croissant.
- Q3.** A l'aide du tableau ci-dessous, élaborer un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant des dihalogènes.

	$Cl_{2(aq)}$	$Br_{2(aq)}$	$I_{2(aq)}$ (sous forme d'ions $I_{3(aq)}^-$ en présence d'ions iodure $I_{(aq)}^-$)
Couleur	Jaune pâle	Orange	Brun
	$(K^+ + Cl^-)_{(aq)}$	$(K^+ + Br^-)_{(aq)}$	$(K^+ + I^-)_{(aq)}$
Couleur	Incolore	Incolore	Incolore

Q4. Proposer un schéma de Lewis pour chacune des espèces chimiques suivantes :

- dichlore Cl_2
- Acide hypochloreux $ClOH$
- Ion triiodure I_3^-

Donnée : Numéro atomique de l'oxygène O $Z = 8$

A 298 K, le dichlore est un gaz, le dibrome est un liquide et le diiode est un solide.

Q5. Interpréter ces propriétés physiques par l'analyse des forces intermoléculaires.

2. SUIVI CINÉTIQUE DE LA DÉCOLORATION DE L'ÉRYTHROSINE B

L'érythrosine B (E127) est un colorant azoïque apparenté à l'éosine et utilisé pour colorer les aliments ou pour teinter les préparations microscopiques et les médicaments.

L'ensemble des manipulations est réalisé à 298 K.

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{ClO}^-_{(aq)}/\text{Cl}^-_{(aq)}) = 0,89 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_{2(aq)}/\text{I}^-_{(aq)}) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_{6(aq)}^{2-}/\text{S}_2\text{O}_{3(aq)}^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

2.1. Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale

Après avoir introduit un volume $V_0 = 2,00 \text{ mL}$ de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale $(\text{Na}^+ + \text{ClO}^-)_{aq}$ dans une fiole jaugée de volume $V_F = 100 \text{ mL}$, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

A un volume $V_E = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution fille, on ajoute environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium $(\text{K}^+ + \text{I}^-)_{aq}$ à 15% en masse et 5,0 mL d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}$ à $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium $(2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{aq}$ de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$: le volume équivalent est égal à $V' = 16,0 \text{ mL}$.

Q6. Proposer une équation pour la réaction entre les ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(aq)}$ et les ions iodure $\text{I}^-_{(aq)}$. Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.

Q7. Proposer une équation pour la réaction de titrage du diiode $\text{I}_{2(aq)}$ par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$. Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.

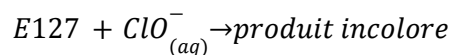
Q8. Sachant que les ions iodure et l'acide éthanoïque sont introduits en excès, déterminer la concentration en ions hypochlorite dans la solution commerciale.

2.2. Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

On prépare dans quatre béchers les solutions suivantes :

Solution n°	①	②	③	④
Solution d'hypochlorite de sodium commerciale	3,0 mL	6,0 mL	9,0 mL	12,0 mL
Eau distillée	17,0 mL	14,0 mL	11,0 mL	8,0 mL

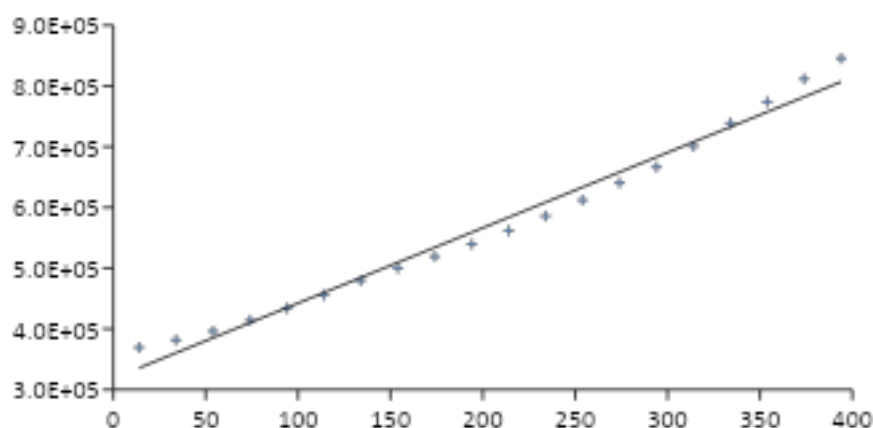
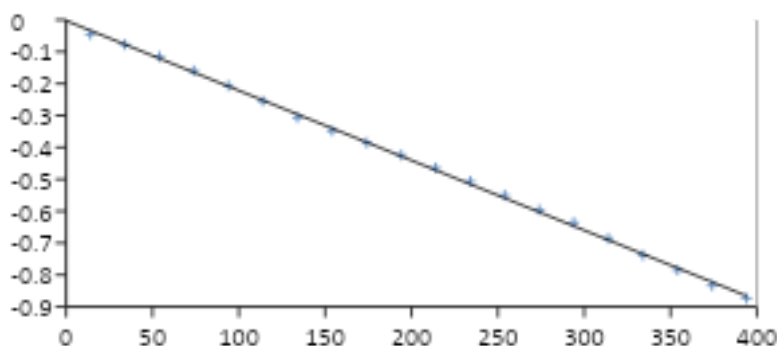
A chacune des quatre solutions précédentes, on ajoute à un instant pris comme origine des temps 10,0 mL d'une solution aqueuse d'érythrosine B (E127) de concentration $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (la concentration initiale en érythrosine B après mélange vaut donc $[\text{E127}]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). On suit alors l'évolution temporelle de l'absorbance à 530 nm, longueur d'onde pour laquelle on considère que seul le colorant azoïque absorbe. La décoloration de la solution est due à la réaction supposée totale d'équation :



Connaissant le coefficient d'absorption molaire ε de l'érythrosine B à cette longueur d'onde ($\varepsilon = 8,2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), on détermine l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B.

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme : $v = k[E127]^\alpha [ClO^-]^\beta$

- Q9.** En comparant les concentrations initiales de réactifs, proposer une expression simplifiée de la loi de vitesse. On note k_{app} la constante de vitesse apparente.
- Q10.** Dans l'hypothèse où α est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.
- Q11.** Dans l'hypothèse où α est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.



- Q12.** A partir des deux courbes précédentes obtenues à partir de la solution ①, déterminer la valeur probable de α . En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} à 298 K, en précisant l'unité choisie.

On exploite de même les résultats des manipulations ①, ②, ③ et ④.

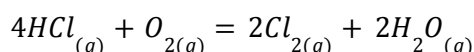
Solution	①	②	③	④
$[ClO^-]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,0800	0,160	0,240	0,320
$k_{app} \text{ (unité S.I.)}$	?	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-3}$	$8,80 \cdot 10^{-3}$

Pour une manipulation analogue correspondant à une concentration initiale en ions hypochlorite $[ClO^-]_0$ égale à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la constante de vitesse apparente k_{app} serait égale à $2,75 \cdot 10^{-3}$ unités *S. I.*.

- Q13.** Déterminer la valeur de l'ordre partiel β et la valeur de la constante de vitesse k à 298 K , en précisant l'unité choisie.

3. ETUDE DU PROCÉDÉ DEACON

En présence d'un catalyseur à base de sulfate ou de chlorure de cuivre déposé sur de la pierre ponce, le dichlore peut être préparé vers 800 K par oxydation du chlorure d'hydrogène selon l'équilibre de Deacon :



On néglige l'influence de la température sur les enthalpies standard de formation :

	$HCl_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$
Enthalpies standard de formation vers 900 K		
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-92	-242

3.1. Influence de la température sur l'équilibre

Soit un système contenant initialement exclusivement un mélange stœchiométrique de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ ($n_{HCl}^i = 4,0 \text{ mol}$) et de dioxygène $O_{2(g)}$ ($n_{O_2}^i = 1,0 \text{ mol}$).

- Q14.** En tenant compte du fait que les réactifs sont introduits dans des proportions stœchiométriques et que les produits sont formés dans les mêmes proportions, calculer la variance du système (nombre de degrés de liberté à l'équilibre).
- Q15.** Indiquer les valeurs des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ pour le dioxygène $O_{2(g)}$ et pour le dichlore $Cl_{2(g)}$. Justifier la réponse.
- Q16.** Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. Indiquer – en justifiant brièvement – l'influence d'une élévation de la température sur la constante d'équilibre.
- Q17.** Expliquer pourquoi choisir, lors de la synthèse industrielle, une température comprise entre 700 K et 900 K plutôt qu'une température proche de 300 K .

3.2. Choix de la température d'équilibre

Dans le système précédent, la pression $P = 1,0 \text{ bar}$ est maintenue constante. L'équilibre de Deacon étant renversable, on cherche à connaître la température finale T_f au-dessus de laquelle le taux d'avancement final τ est inférieur à $0,50$.

- Q18.** Déterminer la composition du système à l'équilibre thermodynamique dans le cas où $\tau = 0,50$.

- Q19.** En déduire la valeur de la constante d'équilibre $K^\circ(T_f)$ à la température T_f . Le résultat pourra être présenté sous forme d'une fraction irréductible.

On obtient $K^\circ(T_f) \approx 5,6 \cdot 10^{-1}$.

A la température $T' = 450 \text{ K}$, la constante d'équilibre $K^\circ(T')$ est égale à $3,2 \cdot 10^6$. On note R la constante des gaz parfaits ($R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

- Q20.** Rappeler la relation de Van't Hoff. Après intégration, exprimer T_f en fonction de $K^\circ(T_f)$, $K^\circ(T')$, $\Delta_r H^\circ$, R et T' .

On obtient $T_f = 9,0 \cdot 10^2 \text{ K}$.

3.3. Choix de la température initiale

On cherche à déterminer quelle doit être la température initiale T_i pour que le système précédent – siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur calorifugé – atteigne la température T_f une fois l'équilibre thermodynamique établi.

- Q21.** Montrer que la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état d'équilibre thermodynamique s'annule.

On donne les capacités calorifiques molaires standard isobares – pour lesquelles on néglige l'influence de la température.

	$HCl_{(g)}$	$O_{2(g)}$
$C_{p,m}^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	29	29

- Q22.** En détaillant la réponse, exprimer T_i en fonction de T_f , $\Delta_r H^\circ$, $C_{p,m}^\circ(HCl_{(g)})$, $C_{p,m}^\circ(O_{2(g)})$ et τ . Déterminer la valeur numérique de T_i (rappel : $\frac{116}{29} = 4$).

3.4. Optimisation du procédé chimique

La température étant imposée, on cherche désormais à déterminer les conditions permettant d'optimiser le procédé Deacon. Pour cela, on considère un système contenant :

- une quantité n_1 de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$;
- une quantité n_2 de dioxygène $O_{2(g)}$;
- une quantité n_3 de dichlore $Cl_{2(g)}$;
- une quantité n_4 d'eau $H_2O_{(g)}$;
- une quantité n_5 de diazote $N_{2(g)}$.

On désigne par n_{tot} la quantité de matière totale.

- Q23.** Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_{tot} , P et P° .

- Q24.** Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction si l'équilibre thermodynamique est initialement établi.

On fait subir au système initialement à l'équilibre thermodynamique une élévation de la pression, à température et composition constantes.

Q25. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.

Q26. Expliquer pourquoi, lors de la synthèse industrielle, la pression est malgré tout choisie égale à 1,0 bar.

On introduit dans le système initialement à l'équilibre thermodynamique du diazote (gaz inerte) à température et pression constantes.

Q27. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.

Q28. Justifier, lors de la synthèse industrielle, l'emploi d'air plutôt que de dioxygène pur (obtenu par distillation de l'air liquide).

4. DOSAGE DES IONS CUIVRE (II) DANS UNE BOUILLIE BORDELAISE PAR IODOMÉTRIE

4.1. Etude préalable au dosage : analyse d'une courbe intensité-potentiel

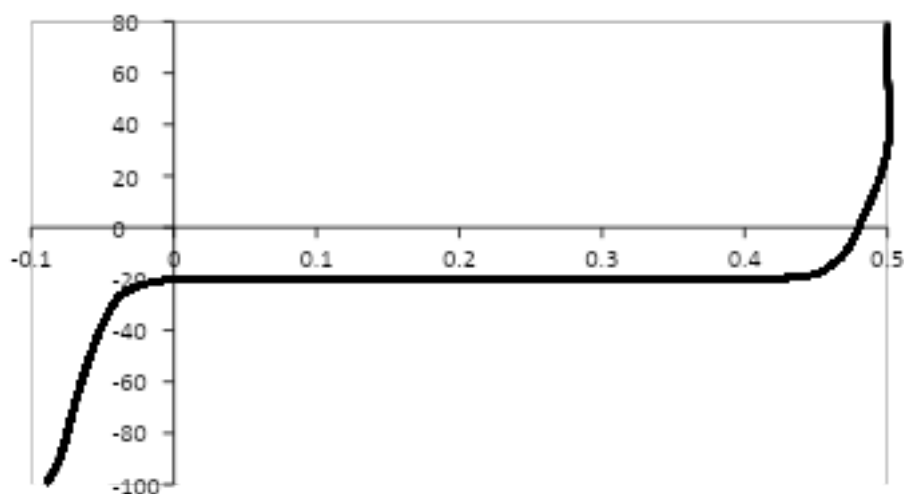
Données à 298 K :

$$E^\circ(H_{(aq)}^+/H_{2(g)}) = 0 \text{ V} \quad E^\circ(I_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-) = 0,54 \text{ V} \quad E^\circ(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$$

$$\alpha = \frac{RT}{F} \ln \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

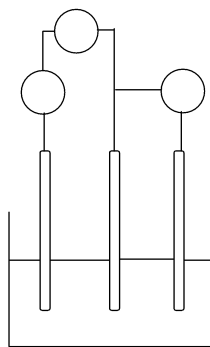
On donne ci-dessous l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant :

- de l'iodure de potassium ($K^+ + I^-$)_(aq) à la concentration $C_1 = 1,00 \text{ mol. L}^{-1}$;
- du triiodure de potassium ($K^+ + I_3^-$)_(aq) à la concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.



Q29. Pour le montage à trois électrodes représenté ci-dessous, indiquer :

- le nom des électrodes ①, ② et ③.
- le nom des appareils électriques ④, ⑤ et ⑥ reliés aux électrodes.



- Q30.** Reproduire l'allure de la courbe intensité-potentiel. Indiquer sur celle-ci les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.
- Q31.** Préciser – en justifiant brièvement la réponse – si le couple $I_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-$ est rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie (électrode de platine).
- Q32.** Nommer le phénomène physique responsable du palier observé.
- Q33.** Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode de platine.

4.2. Dosage potentiométrique des ions cuivre (II) dans la bouillie bordelaise

Donnée :

Masse molaire du cuivre : $M_{Cu} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La bouillie bordelaise est un mélange de chaux et de sulfate de cuivre ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) mis au point pour le traitement de la vigne contre le mildiou par Millardet en 1882. Elle est commercialisée sous forme d'une poudre bleue qui contient 20% de cuivre (pourcentage massique en cuivre métal).

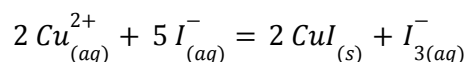
On se propose ici de vérifier la teneur en cuivre de la bouillie bordelaise grâce à un dosage iodométrique suivi par potentiométrie. Pour cela, on exploite le mode opératoire suivant :

Etape 1 : On dissout une masse $m = 15,9 \text{ g}$ de bouillie bordelaise dans de l'acide chlorhydrique concentré ($H_3O^+ + Cl^-$)_(aq). Après filtration du surnageant sur célite, le volume est ajusté à $V_{firole} = 1,00 \text{ L}$ par addition d'acide chlorhydrique concentré. On obtient une solution (S) de sulfate de cuivre ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$)_(aq).

Etape 2 : On introduit dans un bécher :

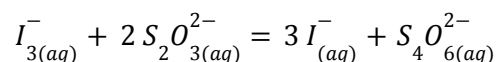
- un volume $V_s = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S) à doser ;
- un volume $V_{eau} = 30 \text{ mL}$ d'eau distillée ;
- un volume $V_{KI} = 50 \text{ mL}$ d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$)_(aq) de concentration $2,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les ions cuivre (II) $Cu_{(aq)}^{2+}$ réagissent alors les ions iodure $I_{(aq)}^-$ selon la réaction d'équation :



Etape 3 : On introduit dans le bécher deux électrodes de platine dans lesquelles on impose la circulation d'un courant très faible de l'ordre de $1 \mu\text{A}$. A l'une des électrodes se produit une oxydation, à l'autre une réduction.

On titre alors les ions triiodure $\text{I}_{3(aq)}^{-}$ par une solution de thiosulfate de sodium $\left(2\text{Na}^{+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}\right)_{(aq)}$ de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ selon la réaction d'équation :



On cherche à exploiter les allures des courbes intensité-potential représentées **en annexe** pour prévoir l'évolution de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes de platine en fonction du volume V de solution titrante ajouté. On note $V_{\text{éq}}$ le volume équivalent.

Q34. Pour $V = 0 \text{ mL}$, en utilisant les conventions de tracé des courbes intensité-potential, représenter en annexe l'intensité du courant anodique i_a et l'intensité du courant cathodique i_c ; en déduire les équations des demi-réactions d'oxydoréduction intervenant à l'anode et à la cathode. Estimer alors une valeur approchée de $\Delta E_{V=0 \text{ mL}}$.

Q35. En procédant de même, prévoir des valeurs approchées pour $\Delta E_{V \leq V_{\text{éq}}}$ et $\Delta E_{V \geq V_{\text{éq}}}$ et tracer l'allure de la courbe $\Delta E = f(V)$.

A partir de la courbe $\Delta E = f(V)$, on obtient un volume équivalent $V_{\text{éq}} = 10,0 \text{ mL}$.

Q36. Déterminer le pourcentage massique w en cuivre dans la bouillie bordelaise et confronter le résultat à l'indication de l'étiquette (donnée : $\frac{63,5}{15,9} \approx 4,00$).

ANNEXE

