

Concours Blanc du 7/01/26

Epreuve de Chimie

2 h

Calculatrices interdites

Tout résultat fourni dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré.

*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 résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.*

On laissera une marge d'environ 4 cm à gauche de chaque page pour la correction.

Problème 1 : AUTOUR DES DERIVES HALOGENES

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 HALOGENES

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. 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.

2. SUIVI CINETIQUE DE LA DECOLORATION DE L'ERYTHROSINE 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 :

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

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

$$E^\circ(S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}) = 0,08 V$$

$$RT/F = 0,06 V$$

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 ($Na^+ + ClO^-$)_{aq} dans une fiole jaugée de volume $V_F = 100 \text{ mL}$, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

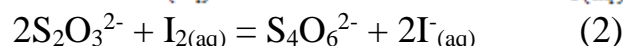
A un volume $V_E = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution fille, on ajoute environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$)_{aq} à 15% en masse et $5,0 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque CH_3CO_2H (_{aq}) à $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$. L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$)_{aq} de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$: le volume équivalent est égal à $V' = 16,0 \text{ mL}$.

Q3. La réaction entre les ions hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$ et les ions iodure $I^-_{(aq)}$ est :



Prévoir le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction : évaluer le logarithme décimal de sa constante d'équilibre.

Q4. La réaction de titrage du diiode $I_{2(aq)}$ par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}(aq)$ est :



Prévoir le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction : évaluer le logarithme décimal de sa constante d'équilibre.

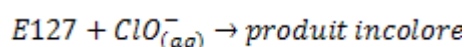
Q5. Sachant que les ions iodure et l'acide éthanoïque sont introduits en excès, déterminer la concentration en ions hypochlorite dans la solution commerciale.

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 $[E127]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). 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 :



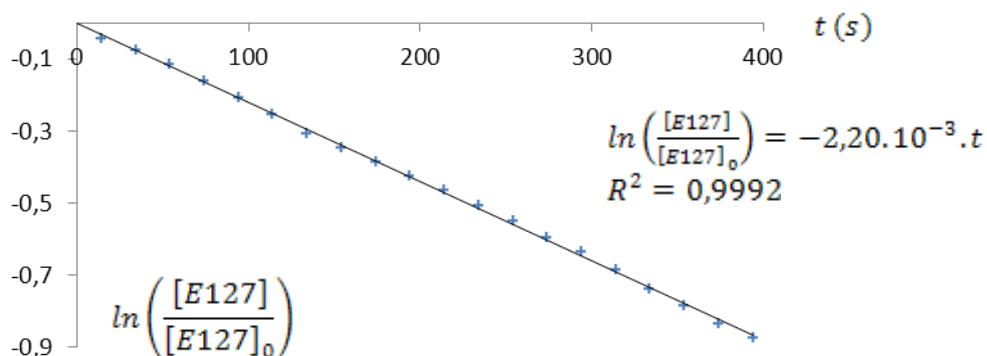
Connaissant le coefficient d'absorption molaire ε de l'érythrosine B à cette longueur d'onde ($\varepsilon = 8,2 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), on détermine l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B.

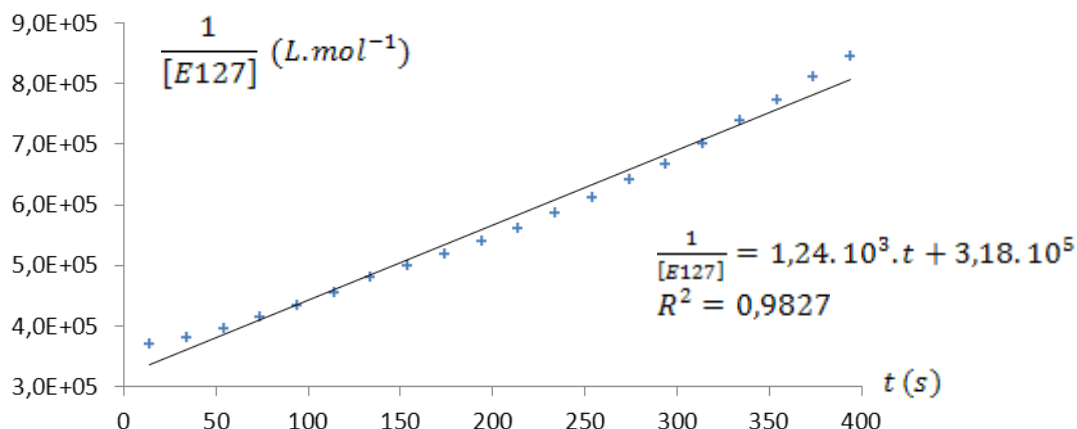
On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme : $v = k[E127]^\alpha [ClO^-]^\beta$

Q6. 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.

Q7. 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.

Q8. 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.





Q9. 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}^\ominus à 298 K, en précisant l'unité choisie.

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

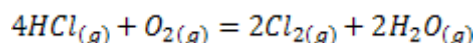
Solution	①	②	③	④
$[ClO^-]_0 (mol.L^{-1})$	0,0800	0,160	0,240	0,320
$k_{app} (unité S.I.)$?	$4,40.10^{-3}$	$6,60.10^{-3}$	$8,80.10^{-3}$

Pour une manipulation analogue correspondant à une concentration initiale en ions hypochlorite $[ClO^-]_0$ égale à $1,00.10^{-1} mol.L^{-1}$, la constante de vitesse apparente k_{app} serait égale à $2,75.10^{-3} unités S.I.$

Q10. 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 PROCEDE 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 $\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	-92	-242

3.1. Influence de la température sur l'équilibre

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

Q11. 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.

- Q12.** Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. Indiquer – en justifiant – l'influence d'une élévation de la température sur **la constante d'équilibre**.
- Q13.** 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** (τ est aussi le taux de conversion de O_2).

- Q14.** Déterminer la composition du système à l'équilibre thermodynamique dans le cas où $\tau = 0,50$.
- Q15.** Exprimer le quotient de réaction en fonction de τ , P et P° . 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 ($R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

- Q16.** 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.

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

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

- Q17.** 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 .

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.

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

Q18. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.

Q19. Expliquer pourquoi, lors de la synthèse industrielle, la pression est malgré tout choisie égale à $1,0 \text{ bar}$.

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

Q20. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.

Q21. Justifier, lors de la synthèse industrielle, l'emploi d'air plutôt que de dioxygène pur (obtenu par distillation de l'air liquide).

Problème 2 : Stockage du dihydrogène

S'il n'est pas préparé « à la demande » comme avec l'hydrolyse du tétrahydruroborate de sodium, un des problèmes de l'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique est son stockage. Des alliages à base de fer et de titane permettent le stockage du dihydrogène. Dans ces composés, l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non pas moléculaire (H₂).

L'alliage utilisé ici a une structure cubique dans laquelle les atomes de fer occupent les sommets de la maille cubique et un atome de titane son centre. Les sites octaédriques de la structure sont de deux types : type A (situés au milieu de chaque arête) et type B (situés au centre de chaque face).

Q1- Représenter la maille cubique de l'alliage de fer/titane.

Q2- Calculer le paramètre de maille a associé à cette maille sachant que les atomes de fer et de titane sont en contact mais pas les atomes de fer entre eux.

Q3- Les sites octaédriques de type B sont-ils des octaèdres réguliers ? Justifier. Ces derniers seront-ils déformés après introduction d'un atome d'hydrogène ? Justifier.

Q4- Des atomes d'hydrogène occupent la totalité des sites octaédrique de type B. Indiquer le nombre d'atomes de fer, de titane et d'hydrogène par maille. Justifier. En déduire la formule de cet « alliage hydrogéné ».

Q5- Calculer le volume molaire V_m' du dihydrogène H₂ stocké dans ce composé en supposant qu'il en occupe tout le volume (on prendra pour valeur de a celle trouvée à la question 6). Comparer au volume molaire V_m d'un gaz parfait à $T = 25\text{ °C}$ et $P = 1\text{ bar}$. Conclure.

Données

Constantes usuelles et approximations de calcul.

Constante d'Avogadro : $N_A \approx 6.10^{23}\text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Approximations : $\sqrt{3} \approx 1,8$ et $\sqrt{2} \approx 1,4$.

Données numériques.

Volume molaire d'un gaz parfait à $T = 25\text{ °C}$ et $P = 1\text{ bar}$: $V_m = 24\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Numéro atomique : $Z(\text{B}) = 5$; $Z(\text{Fe}) = 26$ et $Z(\text{Ti}) = 22$.

Rayons métalliques : $R(\text{Fe}) = 125\text{ pm}$ et $R(\text{Ti}) = 145\text{ pm}$.

Rayon atomique de l'hydrogène : $R(\text{H}) = 35\text{ pm}$.

Masses molaires : $M(\text{Zn}) = 65\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{glucose}) = 180\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.