Banque PT, France

Session 2018, filière PT

Physique B, chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- 1 : préparation de l'eau de Javel
- 2 : dosage indirect de l'eau de Javel
- 3 : le percarbonate de sodium, une alternative à l'eau de Javel

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/banque-pt/pt/2018/physique-b-chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

Epreuve de Physique B - Chimie

Durée 2 h

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 calculatrices est interdit.

AVERTISSEMENT

À rendre en fin d'épreuve avec la copie un document réponse.

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.

Tournez la page S.V.P.

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

CHIMIE
La calculatrice n'est pas autorisée

L'eau de Javel est une solution liquide oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant et comme décolorant. Mais son utilisation pose des problèmes de pollution. L'eau de Javel contient du chlore qui, libéré tout au long de la production, de l'utilisation puis de son rejet avec les eaux domestiques, peut être très préjudiciable à l'environnement. Une fois dans l'air, le chlore peut réagir avec d'autres molécules organiques et se convertir en organochlorés, particulièrement toxiques et persistants dans notre environnement. Nous verrons dans ce sujet quelles alternatives ont été trouvées.

Toutes les parties sont indépendantes.

1. Préparation de l'eau de Javel.

On donne en annexe 1 le diagramme E-pH du chlore pour une concentration de tracé égale à 0,10 mol.L^{-1}. Les seules espèces à considérer sont HClO, ClO^-, Cl_2 et Cl^- en solution aqueuse.
Données à 298 K et à pH=0 : $E°_1(Cl_{2(aq)},Cl^-_{(aq)})$=1,4V ; $E°_2(HClO_{(aq)}, Cl_{2(aq)})$=1,6V.
$\frac{RT}{F}\ln(10) = 0.06V$

Q1. Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore.

Q2. On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il si on augmente le pH jusqu'à une valeur comprise entre pH_A et pH_B ? Ecrire une équation pour la réaction correspondante.

Q3. Donner la pente de la droite (AB).

Q4. Déterminer le pKa du couple $HClO_{(aq)}/ClO^-_{(aq)}$.

Q5. Déterminer le potentiel standard $E°_3$ du couple $HClO_{(aq)}/Cl^-_{(aq)}$.

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium ; elle est préparée par la réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium (NaOH).

Q6. Ecrire une équation de réaction de formation de l'eau de Javel.

Q7. Que se passe-t-il si on mélange de l'eau de javel avec un détergent acide ? Quel est le gaz toxique qui se dégage ? Que pouvez vous en conclure ?

Le chlorure de sodium solide NaCl est un produit secondaire de la synthèse de l'eau de Javel. Dans ce cristal ionique les ions chlorures forment un arrangement cubique à faces centrées et les cations sodium occupent tous les sites octaédriques.
Données :
Le paramètre de la maille a= 600 pm.
Masses molaires : M_{Na} = 23 g.mol^{-1}, M_{Cl}=35 g.mol^{-1}.
Constante d'Avogadro : N_a=6.10^{23} mol^{-1}.

Q8. Représenter en perspective la maille de NaCl en différenciant les ions. Vous indiquerez précisément la localisation des sites octaédriques.

Q9. Déterminer le nombre de motif par maille puis coordinence du sodium et du chlore.

Q10. Donner un ordre de grandeur de la masse volumique de NaCl.

Q11. Ecrire la relation de tangence des anions et des cations.

Q12. En considérant que les anions ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon des anions chlorures.

Q13. Déduire des deux relations précédentes la valeur limite de $\frac{r_{Na^+}}{rCl^-}$.

2. Dosage indirect de l'eau de Javel.

L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litre et mesuré à 0°C sous 1,0 10^5 Pa de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :

$$Cl^-_{aq} + ClO^-_{aq} + 2H^+_{aq} = Cl_{2(g)} + H_2O$$

On souhaite dans cette partie vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de javel présenté en annexe 2.

On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit S_0 la solution obtenue.

Principe du dosage :
Lors du dosage indirect, on ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et iodure I^-, est ensuite dosé par des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.
Données : $E°(Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)})$= 1,4 V ; $E°(ClO^-_{(aq)}/Cl_{2(g)})$= 2,0 V ;
$E°(S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}/ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}/)$=0,1 V ; $E°(I_{2(aq)}/I^-_{(aq)})$= 0,5 V
R=8,3 J.mol^{-1}.K^{-1}.

Tournez la page S.V.P.

Protocole expérimental du dosage :

Pour effectuer ce dosage on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer V_0 = 10,0 mL de solution S_0, V_1 = 20 mL de la solution de iodure de potassium de concentration c_1 = 0,10 mol.L^{-1} et 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à 5 mol.L^{-1}. On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration c_2 = 0,15 mol.L^{-1}, en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent V_E= 20 mL

Q14. Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est-il très important ?

Q15. Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples ClO^-_{aq}/Cl^-_{aq} et I_{2aq}/I^-_{aq}.

Q16. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le bécher avant le dosage.
Justifier le fait que cette réaction est quasi-totale.

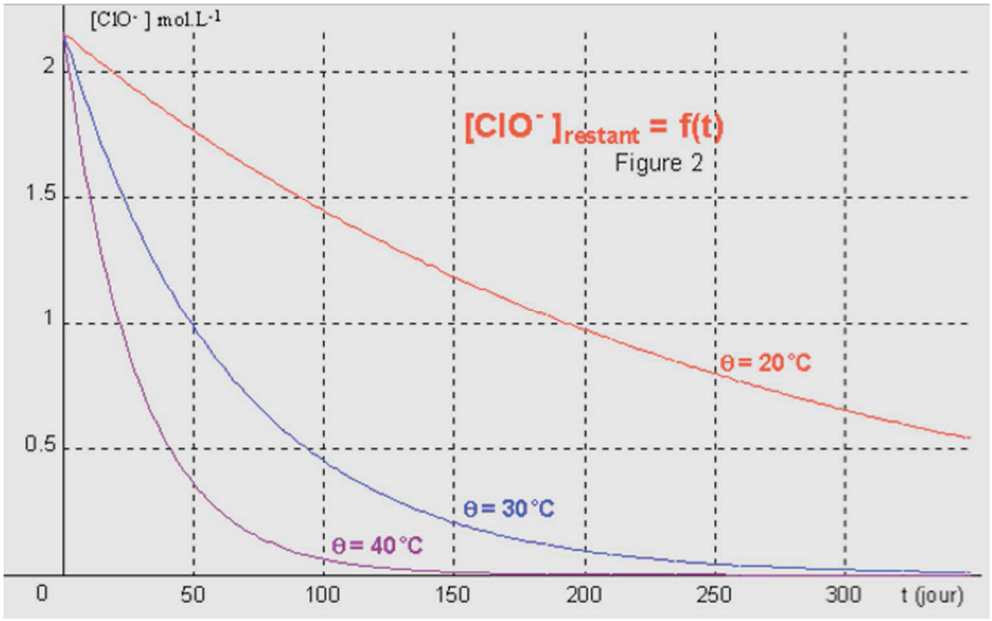
Q17. En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode présent dans l'erlenmeyer et les quantités de matière des réactifs. On rappelle que les ions iodure ont été introduits en excès.

Q18. Ecrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfates.

Q19. Calculer la quantité de matière de diiode présent dans les 10 mL de la solution S_0 puis celle des ions hypochlorite ClO^-.

Q20. En déduire la concentrattion d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette (annexe 2)..

Q21. La figure ci-dessous représente les courbes donnant l'évolution en fonction du temps de la concentration en ions hypochlorite pour trois températures 20°C, 30°C et 40°C. Justifier à l'aide de ces graphes la recommandation faite par la fabricant (annexe 2).



Q22. Quel est le nom de la loi montrant que la température est un facteur cinétique. Donner son expression et définir les différents termes.

Q23. A votre avis, la conservation d'une solution d'eau de Javel diluée est-elle meilleure que celle d'une solution commerciale ? Justifier votre réponse.

3. Le percarbonate de sodium : une alternative à l'eau de Javel.

Le percarbonate de sodium de formule Na_2CO_3,1,5 H_2O_2 est un agent blanchissant oxygéné. Il se décompose dans l'eau pour donner de l'eau oxygénée et du carbonate de sodium. Le carbonate de sodium augmente le pH, ce qui améliore l'efficacité des agents détergents. L'eau oxygénée est un agent blanchissant efficace grâce à ses propriétés oxydantes. Contrairement à l'eau de Javel, le percarbonate de sodium n'est pas nocif pour l'environnement et il possède également des propriétés désinfectantes et désodorisantes.
L'eau oxygénée utilisée dans le percarbonate de sodium intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$. Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même (réaction de dismutation) selon l'équation bilan :

$$H_2O_{2(aq)} = H_2O_{(liq)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \qquad (1)$$

Nous allons dans la suite de cette partie, étudier cette réaction tout d'abord du point de vue thermodynamique puis cinétique.

Aspect thermodynamique :

Données à 298 K :

espèces	$H_2O_{2(aq)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(liq)}$
$\Delta_f H°$(kJ.mol^{-1})	-190	?	-290
S°(J.mol^{-1}.K^{-1})	140	200	70

R=8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}. ln(2)=0,7

Q24. Calculer l'entropie standard de la réaction (1). Justifier son signe.

Q25. Que vaut l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux ? Justifier**.**

Q26. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). Que peut-on en déduire ?

Q27. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction à 300 K en fonction des constantes thermodynamiques calculées dans les questions précédentes.

On obtient .K°=1,0 10^{19}

En déduire si l'eau oxygénée est stable du point de vue thermodynamique.

Q28. Quelle est l'influence d'une augmentation de température isobare sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue.

Q29. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression isotherme sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue.

Q30. Donner les conditions expérimentales permettant de minimiser la décomposition de l'eau oxygénée.

Aspect cinétique :

A température ordinaire, la réaction 1 est une réaction lente. Elle peut cependant être accélérée en utilisant par exemple des ions ferriques, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang.

Q31. Donner la définition d'un catalyseur.

Q32. Sur quelle grandeur caractéristique de la réaction un catalyseur agit-il ? Réaliser un schéma illustrant le rôle d'un catalyseur.

Q33. A quel type de catalyse correspond celle réalisée avec le fil de platine ? Justifier votre réponse.

La transformation étudiée dans ce qui suit est catalysée par les ions ferriques. On mélange 10,0 mL de la solution commerciale d'eau oxygénée avec 85 mL d'eau. A l'instant t = 0 s, on introduit dans le système 5 mL d'une solution de chlorure de fer III.
Au bout d'un temps déterminé, on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en eau oxygénée se trouvant dans le milieu réactionnel. La température est maintenue constante
On obtient les résultats suivants :

t(min)	**0**	**5**	**10**	**20**	**30**	**35**
$[H_2O_2]$ $mol.L^{-1}$	$7{,}30\times10^{-2}$	$5{,}3\times10^{-2}$	$4{,}20\times10^{-2}$	$2{,}4\times10^{-2}$	$1{,}2\times10^{-2}$	$0{,}90\times10^{-2}$
$\ln([H_2O_2])$	-2,6	-2,9	-3,2	-3,7	-4,4	-4,7
$1/[H_2O_2]$ $mol^{-1}L$	13,7	18.9	23,8	41,6	83.3	111,1

Q34. On suppose que la réaction admet un ordre et que la concentration de peroxyde d'hydrogène est la seule qui intervienne dans la loi de vitesse. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en eau oxygénée.

Q35. Dans l'hypothèse ou l'ordre global de la réaction est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

Q36. Dans l'hypothèse ou l'ordre global de la réaction est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

Q37. Expliciter la méthode utilisée pour établir l'ordre de la réaction. La mettre en œuvre et en déduire une valeur approchée de la constante de vitesse. Vous pourrez utiliser le papier millimétré fourni en annexe 3.

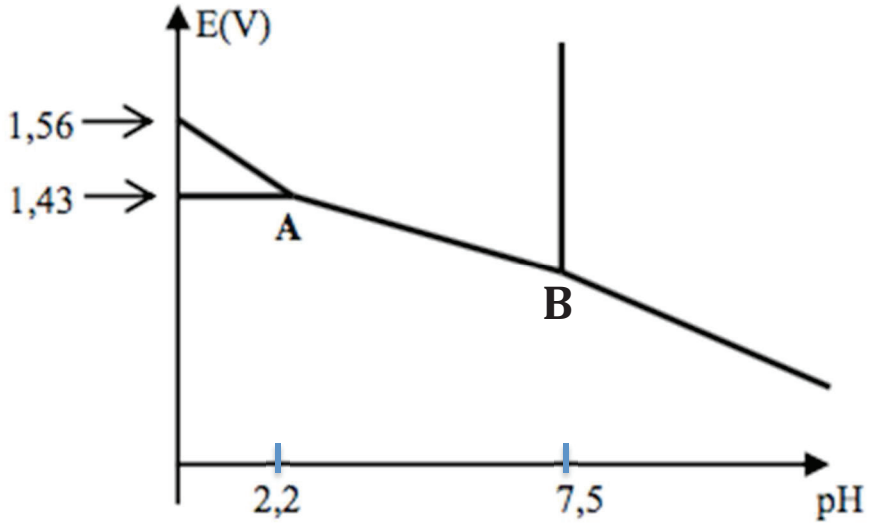
Q38. Donner la définition du temps de demi-réaction. Quelle est son expression en fonction de k ? Faire l'application numérique

Q39. Expliciter une méthode permettant de déterminer graphiquement ce temps de demi-réaction.

Q40. Si la réaction avait été réalisée à une température plus élevée, comment auraient évolué la constante de vitesse et le temps de demi réaction ?

ANNEXES

ANNEXE 1 :



ANNEXE 2 : extrait d'une étiquette d'eau de Javel.

9,6 % de chlore actif au conditionnement. Soit 36° Chl.

Emploi : pour un litre d'eau de javel, prête à l'emploi, mélanger le contenu de cette dose avec de l'eau dans une bouteille de un litre. Lors de la dilution, ne pas utiliser de flacon ayant contenu des produits alimentaires. A diluer dans les trois mois qui suivent la date de fabrication (dans les deux mois et demi dans les périodes chaudes). A conserver au frais et à l'abri de la lumière et du soleil.

DANS CE CADRE

NE RIEN ÉCRIRE

Académie : Session : Modèle EN.

Examen ou Concours : Série* :

Spécialité/option : Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :

NOM :

(en majuscules, suivi, s'il y a lieu, du nom d'épouse)

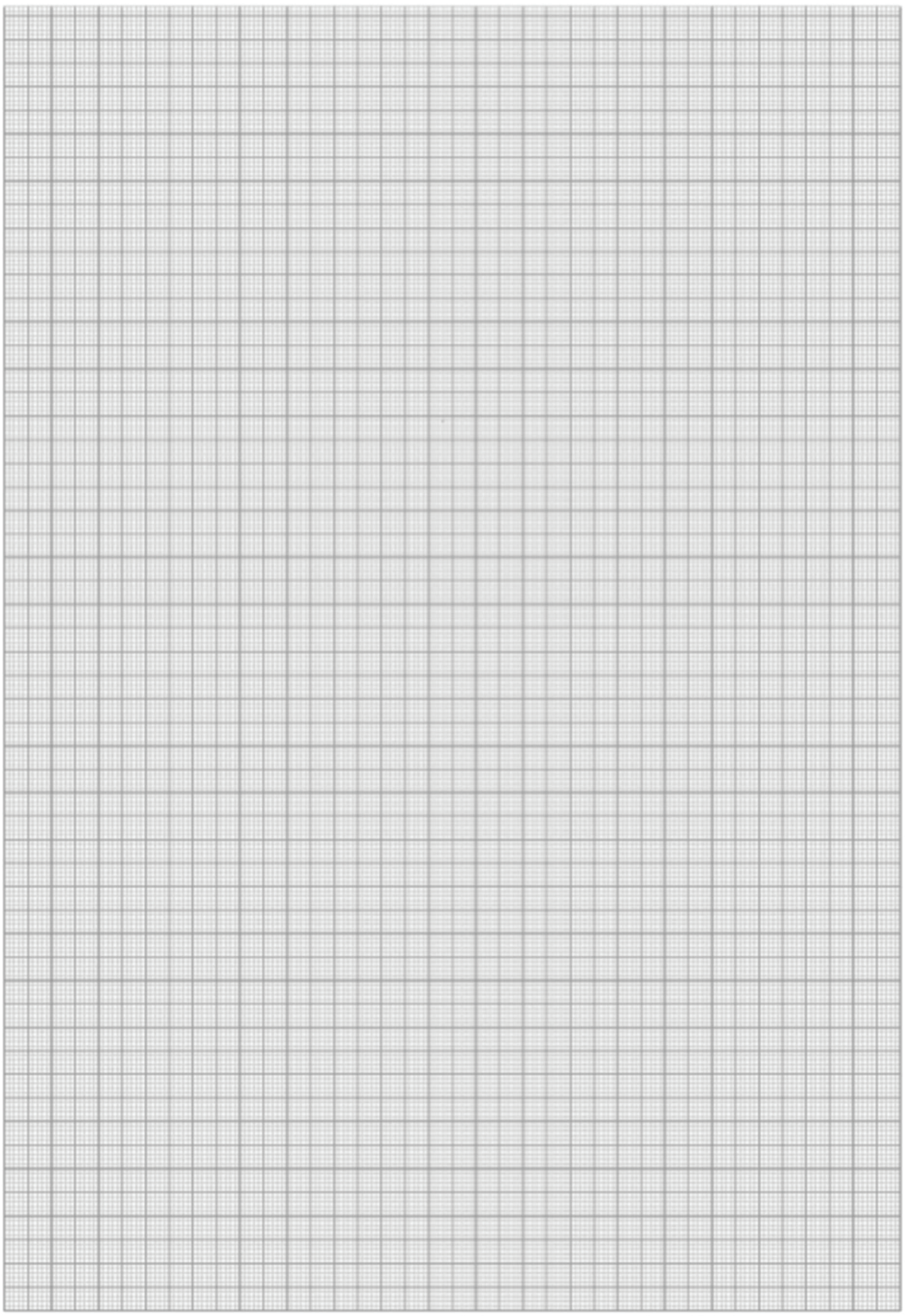
Prénoms :

Né(e) le

N° du candidat

(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

ANNEXE 3 :



Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PT chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Diagrammes potentiel-pH
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions acide-base
- Titrages et dosages
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/banque-pt/pt