Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2006, filière TSI

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie A : étude de l'équilibre de Deacon
- Partie B : préparation du dichlore au laboratoire
- Partie C : obtention du dichlore par voie électrochimique

Copie non officielle du sujet, à partir de la page suivante.

Copie du sujet officiel dont l'en-tête du concours (année, filière, épreuve) a été retiré ; le contenu de l'énoncé est inchangé.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tsi/2006/chimie

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

Les calculatrices sont autorisées

N.B. : Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'épreuve comporte trois parties A, B, C indépendantes.
A l'intérieur de chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.

Un composé A en solution aqueuse est noté A, en phase solide est noté $A_{(s)}$ et en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$.

OBTENTION DU DICHLORE

Le dichlore est obtenu essentiellement par électrolyse du chlorure de sodium. Cependant, on en obtient aussi (~5 % de la production totale) à partir du chlorure d'hydrogène récupéré comme sous-produit des réactions de chloration organique. Industriellement, on effectue alors cette conversion par l'équilibre de Deacon. Enfin, pour produire des petites quantités de dichlore au laboratoire, on peut également oxyder l'acide chlorhydrique par le permanganate de potassium.

A- <u>Etude de l'équilibre de Deacon</u>

Une partie du chlorure d'hydrogène, HCl, sous-produit des réactions de chloration des composés organiques, peut être récupérée puis transformée en dichlore par la réaction de Deacon :

$$\mathbf{4\ HCl_{(g)} + O_{2\,(g)} = 2\ Cl_{2\,(g)} + 2\ H_2O_{(g)}.}$$

Données :

- Tous les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

- Constante des gaz parfaits : $\mathbf{R = 8{,}31\ J.mol^{-1}.K^{-1}}$

- $\mathbf{T(K) = T(°C) + 273\ ;}$ $\mathbf{1\ bar = 10^5\ Pa}$

- Enthalpie standard de la réaction : $\mathbf{\Delta_r H° = -120\ kJ.mol^{-1}}$ supposée indépendante de la température.

- Capacités thermiques molaires standard isobares, supposées indépendantes de la température :

Composé (i)	**HCl (g)**	**O_2 (g)**	**N_2 (g)**
$C_P°_i$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	**29,1**	**29,4**	**29,1**

- Constante d'équilibre de la réaction de Deacon à 500K : **K° = $14{,}4.10^4$**

- HCl acide fort dans l'eau : **$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$**

Données à 25°C :

- Produit ionique de l'eau : **$K_e = 10^{-14}$**

- Constante d'acidité du couple BH^+ / B, B étant le 2-aminoéthanol : **$K_A = 10^{-9,5}$**

1) Pour optimiser le rendement de cet équilibre, on peut étudier l'influence de différents facteurs du point de vue thermodynamique.

a) Calculer à 500 K l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G°$ et l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S°$.

b) Prévoir l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur cet équilibre en justifiant qualitativement.

c) Prévoir l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur cet équilibre en justifiant qualitativement.

d) On envisage d'opérer en faisant réagir de l'air (mélange idéal de gaz parfaits contenant 20 % de $O_{2(g)}$ et 80 % de $N_{2(g)}$) sur le chlorure d'hydrogène, la température et la pression étant maintenues constantes.

i) Exprimer le quotient Q de la réaction en fonction du nombre de moles des constituants, du nombre de moles total, de la pression totale et de la pression standard.
ii) A partir d'un état d'équilibre on ajoute du diazote $N_{2(g)}$, gaz qui ne réagit pas, appelé gaz inerte. Dans quel sens varie alors le quotient Q ?
iii) En déduire le signe de l'affinité chimique *A* et conclure sur le sens de déplacement de l'équilibre de Deacon.

2) On considère un mélange initial contenant le catalyseur solide et les composés suivants :
0,4 mol de $HCl_{(g)}$
0,1 mol de $O_{2\,(g)}$
0,4 mol de $N_{2\,(g)}$, gaz inerte dans cet équilibre

Ce mélange est placé dans une enceinte adiabatique et maintenue à pression constante **P = P° = 1bar**. La température varie pendant la réaction. On note T_i la température initiale des réactifs, T_f la température finale du système à l'équilibre et $\Delta T = T_f - T_i$ la variation de température. On cherche la valeur qu'il faut choisir pour la température initiale T_i afin que le rendement de la réaction à l'équilibre final soit de **60%**.

a) Déterminer, dans l'état d'équilibre final à la température T_f, le nombre de moles de chaque constituant, sachant que le rendement en dichlore doit être de 60 %.

b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K° à la température finale T_f.

c) On note $K°(T_0)$ la valeur de la constante d'équilibre K° à $T_0 = 500$ K et $K°(T_f)$ la valeur de la constante d'équilibre à T_f. Donner la relation entre $K°(T_0)$, $K°(T_f)$, $\Delta_r H°$, R, T_0 et T_f.
En déduire la valeur de T_f.

d) Que vaut la variation d'enthalpie ΔH du mélange entre l'état initial et l'état final ? Justifier.

e) On peut décomposer la transformation en deux étapes fictives :
(α) variation de température du système de la température initiale T_i jusqu'à la température finale T_f, la composition restant celle de l'état initial ;
(β) réaction chimique à la température constante T_f jusqu'à un rendement de 60%.

i) Exprimer les variations d'enthalpie $\Delta H_{(\alpha)}$ et $\Delta H_{(\beta)}$ correspondant à ces deux étapes.
ii) En déduire la variation de température ΔT et la valeur de la température initiale.
iii) Pourquoi peut-on décomposer la transformation réelle en étapes fictives ?

3) On envisage le traitement de la quantité de chlorure d'hydrogène rejeté par les industries organiques qui n'est pas convertie en dichlore. Le chlorure d'hydrogène présent dans les gaz s'échappant des réacteurs est un gaz acide neutralisé dans des solutions de lavage basiques. On étudie la neutralisation du chlorure d'hydrogène contenu dans l'effluent gazeux d'un réacteur par une solution de lavage contenant du 2-aminoéthanol $HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$, base faible notée B, de concentration initiale $\mathbf{C_0 = 0{,}10\ mol.L^{-1}}$.

a) Calculer le pH de la solution de lavage au départ.

b) Ecrire la réaction entre l'acide chlorhydrique dissous ($H_3O^+ + Cl^-$) et la base B. Calculer sa constante d'équilibre.

c) Calculer le nombre de moles noté n_1 et le volume noté V_1 de chlorure d'hydrogène HCl gazeux (volume mesuré à **25°C** sous **1bar**) qui peut être neutralisé avec 1 m^3 de la solution de lavage.

d) Calculer le pH de la solution obtenue par dissolution de ce volume V_1 de HCl dans 1 m^3 de la solution de base, sans variation notable du volume de la solution.

B – <u>Préparation du dichlore au laboratoire</u>

Une préparation classique du dichlore en petites quantités dans un laboratoire consiste à oxyder les ions chlorure de l'acide chlorhydrique concentré par le permanganate de potassium $KMnO_4$.

Données :

- Numéro atomique : **Mn : Z = 25**

- Masses molaires atomiques : **O : 16 g.mol^{-1} ; K : 39 g.mol^{-1} ; Mn : 55 g.mol^{-1}**

- Potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C et à pH = 0 :

  $E°(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51$ V

  $E°(Cl_{2(gaz)} / Cl^-) = 1,36$ V

- On prendra $\frac{RT}{F} Ln(X) = 0,06 \log(X)$ en V à 25°C

1) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation des ions chlorure par les ions permanganate MnO_4^-, rapportée à 2 moles d'ions MnO_4^-.

2) En utilisant la relation de Nernst, établir l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction en fonction des potentiels standard des couples redox mis en jeu.
A.N. : calculer la constante d'équilibre à 25°C; que peut-on conclure de sa valeur ?

3) L'acide chlorhydrique étant introduit en excès, calculer la masse de permanganate de potassium $KMnO_4$ nécessaire pour préparer 1 mol de dichlore.

4) Pour des valeurs de pH < 4, on donne en annexe (FIGURE 1) un diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse prenant en compte les ions en solution MnO_4^- et Mn^{2+} et les solides $MnO_{2\,(s)}$ et $Mn_{(s)}$.
Quel est le nombre d'oxydation du manganèse dans ces quatre composés ?

5) Indiquer à quelles espèces correspondent les domaines A, B, C et D. Justifier.

6) Donner les configurations électroniques dans l'état fondamental de Mn et Mn^{2+}.

7) Dans la pratique, pour préparer le dichlore, on verse l'acide chlorhydrique concentré lentement sur le permanganate de potassium solide. Les ions Mn^{2+} formés par la réaction sont donc en contact avec un excès d'ions permanganate MnO_4^-.

a) En utilisant le diagramme potentiel- pH du manganèse fourni en annexe (FIGURE 1), montrer que les espèces MnO_4^- et Mn^{2+} ne peuvent pas coexister en milieu acide. Ecrire les demi-équations pour les couples mis en jeu puis le bilan de cette réaction. Justifier qualitativement le fait que cette réaction soit totale.

b) Cette réaction conduisant à la disparition des ions Mn^{2+}, en déduire le bilan global de la réaction entre les ions chlorure Cl^- et les ions permanganate MnO_4^-. Quelle masse de permanganate de potassium $KMnO_4$ faut-il prendre en réalité pour obtenir une mole de dichlore ?

C- <u>Obtention du dichlore par voie électrochimique</u>

L'obtention du dichlore par voie électrochimique est effectuée par électrolyse de saumures (solutions concentrées de chlorure de sodium). Cette matière première est disponible dans la nature en quantité quasi-illimitée essentiellement dans l'eau de mer.

Données :

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits
- **$T(K) = T(°C) + 273$; 1 bar = 10^5 Pa**

- Constante des gaz parfaits : **$R = 8{,}31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$**

- Potentiels standard d'oxydo-réduction à 25°C :
  $E°(Cl_2/Cl^-) = 1{,}39\ V$ **$E°(I_2/I^-) = 0{,}62\ V$** **$E°(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0{,}09\ V$**

- On prendra $\frac{RT}{F}\ln(X) = 0{,}06\log(X)$ en V à 25°C

Dans cette technique, on introduit deux électrodes (anode en graphite et cathode en fer) dans une solution aqueuse de chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$) et on relie ces deux électrodes à un générateur : on provoque ainsi à l'anode l'oxydation des ions Cl^- en dichlore $Cl_{2\,(g)}$ et à la cathode la réduction de l'eau en dihydrogène $H_{2\,(g)}$ avec formation d'ions hydroxyde OH^-. A partir de NaCl et d'eau, on obtient ainsi du dichlore $Cl_{2\,(g)}$, du dihydrogène et de la soude $Na^+ + OH^-$.

1) On s'intéresse au bilan de la production de dichlore.

a) Ecrire la demi-équation de la réaction d'oxydation des ions Cl^- se produisant à l'anode.

b) Ecrire la demi-équation de la réaction de réduction des ions H^+ en $H_{2\,(g)}$. Sachant que le compartiment cathodique est basique, écrire à nouveau cette demi-équation se produisant à la cathode, en faisant intervenir les espèces prédominantes en milieu basique.

c) En déduire le bilan de l'électrolyse.

d) Cette réaction serait-elle possible par simple mélange des réactifs ? Justifier à partir du diagramme potentiel- pH fourni en annexe (FIGURE 2).

2) Il est nécessaire de séparer par une membrane les produits formés à l'anode des produits formés à la cathode, notamment pour éviter la réaction de décomposition du dichlore en milieu basique, appelée dismutation, conduisant à la formation de Cl^- et ClO^-.

a) A l'aide du diagramme potentiel- pH simplifié du chlore fourni en annexe (FIGURE 2), indiquer à partir de quel pH se produit cette dismutation et préciser, selon le pH, la nature des produits de cette réaction.

b) Ecrire l'équation bilan de la réaction de dismutation à pH=10 en faisant intervenir les espèces prédominantes à ce pH.

3) A l'anode, il pourrait se produire également l'oxydation de l'eau conduisant à la formation de dioxygène $O_{2\,(g)}$. Pour vérifier expérimentalement que cette réaction ne se produit pas, on vérifie que le gaz formé à l'anode ne contient que $Cl_{2\,(g)}$. Pour cela, on dissout un volume **$V = 250\ mL$** du gaz formé à l'anode (volume mesuré à 25°C sous 1 bar) dans **1 litre** d'une solution d'iodure de potassium (K^+, I^-) en excès et de concentration égale à **$C = 0{,}1\ mol.L^{-1}$**. On admet que la variation de volume de la solution est négligeable et on obtient ainsi 1 litre d'une solution notée S.
La réaction des ions I^- avec le dioxygène éventuellement présent, trop lente pour être observée, ne sera pas prise en compte.

a) Ecrire la réaction entre le dichlore dissous et les ions I^-. Calculer sa constante d'équilibre à 25°C et conclure.

b) On dose **V_0 = 10 mL** de la solution S ainsi obtenue par du thiosulfate de sodium ($2\ Na^+$, $S_2O_3^{2-}$) de concentration **C' = 0,010 mol.L^{-1}**. Il faut **V' = 20 mL** de cette solution pour atteindre l'équivalence.
Ecrire la réaction de dosage et calculer la concentration en I_2 dans la solution S.

c) En déduire le nombre de moles de Cl_2 dans le gaz prélevé. Comparer au nombre de moles de gaz contenus dans le volume **V = 250 mL.** Conclure quant à la pureté du gaz $Cl_{2\,(g)}$ formé.

d) Pourquoi faut-il introduire l'iodure de potassium en excès dans ce dosage ?

Fin de l'énoncé

ANNEXE

FIGURE 1 : Diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse (concentration de tracé 10^{-2} mol.L^{-1}) :

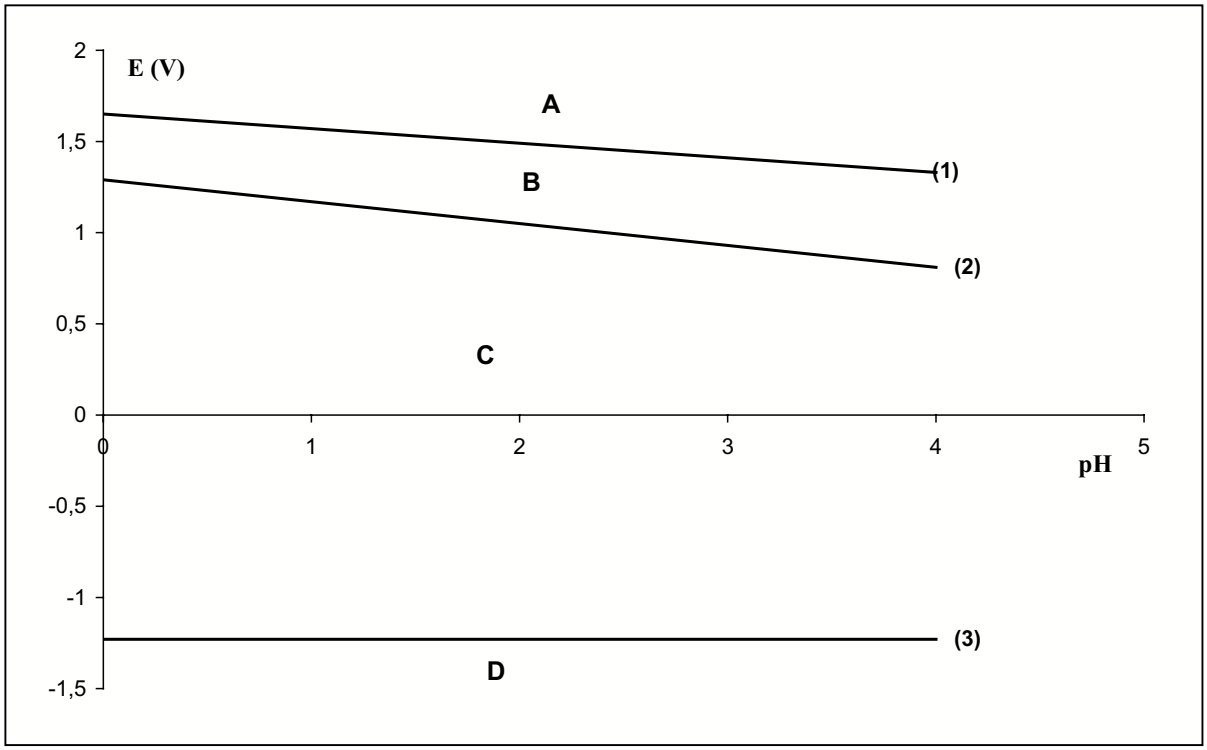
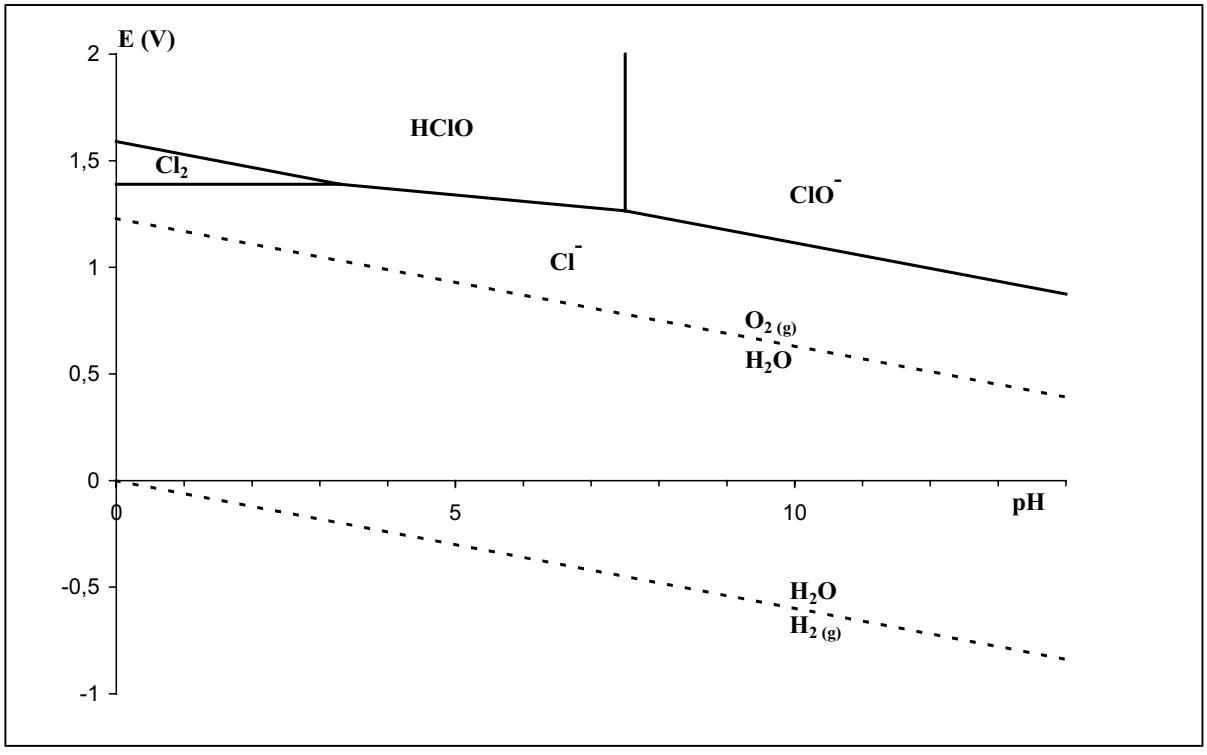


FIGURE 2 : Diagramme potentiel-pH du chlore (concentration de tracé 1 mol.L^{-1}) et diagramme potentiel-pH de l'eau :



Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI 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

- 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
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Diagrammes potentiel-pH et corrosion humide (TSI2)
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Titrages et dosages

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/ccinp/tsi