Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2012, filière TSI

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- Partie I : autour de l'élément chlore
- Partie II : la solution commerciale d'acide chlorhydrique
- Partie III : mélange d'acide chlorhydrique et d'eau de Javel, dosage d'une eau de Dakin
- Partie IV : obtention industrielle du dichlore

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tsi/2012/chimie

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

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE TSI

CHIMIE

Durée : 3 heures

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. 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 a été amené à prendre.

Les calculatrices sont autorisées

Instructions générales

Le sujet comporte une feuille recto-verso comprenant deux documents-réponse qui sera rendue avec la copie.

Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Le sujet se compose de quatre parties indépendantes qui peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. La numérotation des questions devra cependant être respectée.

Toutes les réponses doivent être clairement justifiées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à l'attribution de points.

Les données nécessaires à la réalisation de cette composition sont regroupées en début d'énoncé.

Notation : A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase liquide est noté $A_{(l)}$ et A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$.

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DU CHLORURE D'HYDROGENE HCl

Données

Numéros atomiques Z :
Cl : Z = 17 ; H : Z = 1 ; O : Z = 8

Masses molaires atomiques :
$M_H = 1,0\ g.mol^{-1}$
$M_{Cl} = 35,5\ g.mol^{-1}$

Potentiels standard d'oxydo-réduction à 298 K :

$E_1°(HClO_{(aq)}/Cl_{2(aq)}) = 1,60\ V$

$E_2°(Cl_{2(aq)}/Cl^-_{(aq)}) = 1,39\ V$

$E_3°(I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}) = 0,62\ V$

$E_4°(S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}) = 0,09\ V$

$\frac{RT\ln(x)}{F} = 0,06\log(x)\ V$ où T = 298 K.

Produit ionique de l'eau à 298 K :
$K_e = 10^{-14}$

Masse volumique de l'eau à 298 K :
$\rho = 1\ g.cm^{-3}$

$R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$1\ bar = 10^5\ Pa$

Enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G°$ à 298 K.

Corps pur	$O_{2(g)}$	$HCl_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$Cl_{2(g)}$
$\Delta_f G°(kJ.mol^{-1})$	0	- 95,3	- 228,6	0

Partie I - Autour de l'élément chlore

I.1- Déterminer la configuration électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental. Combien l'atome possède-t-il d'électrons de valence ? Justifier.
I.2- Expliquer quel anion monoatomique le chlore peut former.
I.3- L'élément chlore est présent dans le chlorure d'hydrogène HCl et l'ion hypochlorite ClO^-.
Proposer un schéma de Lewis pour :

a- la molécule de chlorure d'hydrogène HCl.
b- l'ion hypochlorite ClO^-.

Partie II - La solution commerciale d'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ dans l'eau. L'acide chlorhydrique est une solution acide utilisée comme décapant et comme détartrant notamment pour les surfaces émaillées recouvertes de calcaire.
Sur une bouteille d'acide commercial figure l'indication suivante : solution à P = 23 % en chlorure d'hydrogène minimum. Cette indication signifie que 100 g de solution commerciale ont été obtenus par dissolution d'au moins 23 g de chlorure d'hydrogène. P est donc un pourcentage massique en $HCl_{(g)}$ dissous dans la solution commerciale.

On souhaite vérifier la teneur exacte en chlorure d'hydrogène dissous de cette solution commerciale.

La densité de la solution commerciale est d = 1,15.

<u>Détermination de la composition de la solution commerciale à partir de la donnée de l'étiquette.</u>

II.4- Déterminer la masse minimale de chlorure d'hydrogène dissous dans 1L de solution commerciale.

II.5- Le chlorure d'hydrogène n'existe pas dans l'eau car, lors de sa dissolution, il se comporte comme un acide fort et réagit totalement avec l'eau pour former cette solution aqueuse, appelée acide chlorhydrique.

a- Ecrire la réaction chimique mise en jeu entre le chlorure d'hydrogène et l'eau.
b- Indiquer l'espèce chimique acide présente dans l'acide chlorhydrique.

II.6- En déduire la concentration molaire minimale des espèces chimiques contenues dans cette solution commerciale d'acide chlorhydrique.

<u>Dosage de la solution commerciale par suivi colorimétrique.</u>

La solution commerciale est diluée 500 fois. La concentration molaire de la solution S_0 ainsi préparée est appelée C_0.
Cette solution S_0 est ensuite dosée par colorimétrie. Pour cela, un volume V_0 = 10,0 mL de cette solution est prélevé et dosé par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$ + $HO^-_{(aq)}$) étalon fraîchement préparée de concentration molaire $C_b = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}.
Le changement de couleur de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume versé V_{beq} = 16,2 mL. (Deux dosages cohérents ont été effectués).

II.7- Ecrire l'équation de la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre à 298 K.
Justifier le fait que cette réaction puisse être utilisée comme réaction de dosage.

Tournez la page S.V.P.

II.8- **a-** Donner la valeur du pH à l'équivalence du dosage.

b- Parmi les trois indicateurs colorés acido-basiques fournis ci-dessous avec leur zone de virage, indiquer celui qui serait le mieux adapté pour ce dosage.

- Hélianthine : zone de virage pour pH variant de 3,1 à 4,4
- Bleu de bromothymol : zone de virage pour pH variant de 6,0 à 7,6
- Phénolphtaleïne : zone de virage pour pH variant de 8,2 à 10,0

Dosage de la solution commerciale suivi par pH-métrie.

Un dosage colorimétrique étant peu précis, on souhaite améliorer la détermination du volume équivalent en effectuant un dosage suivi par pH-métrie. Un volume V_0 de la solution S_0 de concentration C_0 est placé dans un bécher, dans lequel sont plongées les électrodes reliées à un pH-mètre. Le pH est relevé après introduction, mL par mL, d'une solution de soude étalon.

Dans le document réponse 1, figure la courbe de dosage du dosage de $V_0 = 10{,}0$ mL de la solution S_0 par de la soude ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) de concentration molaire $C_b = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Cette courbe sera à rendre avec la copie.

Pour trouver le point équivalent par une autre méthode que la méthode des tangentes, il est possible d'utiliser la méthode de Gran.

II.9- A l'aide d'un tableau d'avancement, établir, avant l'équivalence, c'est-à-dire pour $V_b < V_{beq}$, l'expression littérale de la concentration molaire $[H_3O^+]$ en fonction de C_0, C_b, V_0, V_b.

II.10- En utilisant la relation à l'équivalence reliant C_0, V_0, C_b et V_{beq}, donner l'expression littérale donnant $[H_3O^+]$ avant l'équivalence en fonction de C_b, V_0, V_b, V_{beq}.

II.11- Soit $F(V_b) = 10^{-pH}(V_0 + V_b)$, grandeur calculée grâce aux mesures expérimentales. $F(V_b)$ peut aussi s'écrire $F(V_b) = [H_3O^+](V_0 + V_b)$.

a- Montrer que $F(V_b) = C_b(V_{beq} - V_b)$.

b- Déduire de cette expression la forme de la courbe représentant la fonction $F(V_b)$ en fonction de V_b.

c- Expliquer comment le tracé de cette courbe permet d'obtenir le volume équivalent V_{beq}.

II.12- La courbe précédente est tracée sur le document réponse 1 pour des volumes V_b variant de 0 à 14,0 mL.
En déduire V_{beq} avec trois chiffres significatifs.

II.13- Déterminer la concentration molaire C_0 en ions hydronium H_3O^+ dans la solution S_0.

II.14- En déduire la concentration molaire C_{com} de la solution commerciale en tenant compte du facteur de dilution.

II.15- Déterminer la masse de chlorure d'hydrogène dissous dans 1L de la solution commerciale dosée.

II.16- En déduire le pourcentage massique de chlorure d'hydrogène dissous dans la solution commerciale dosée. L'information sur l'étiquette était-elle correcte ?

Partie III - Mélange de deux produits : une solution commerciale d'acide chlorhydrique avec de l'eau de javel

A. Etude du mélange

On dit souvent qu'il ne faut pas mélanger les produits ménagers, c'est en particulier le cas de l'eau de javel avec tout produit à base d'acide. Essayons de comprendre pourquoi. Le gaz dichlore est un gaz toxique irritant, pouvant entraîner des problèmes pulmonaires graves en cas d'inhalation. Une solution aqueuse de dichlore $Cl_{2(aq)}$ peut libérer du dichlore $Cl_{2(g)}$ gazeux.
L'eau de javel est une solution aqueuse comportant du chlorure de sodium ($Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) et de l'hypochlorite de sodium ($Na^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)}$) en quantité équimolaire.

En annexe 1 (page 8), figure le diagramme potentiel-pH (E-pH) simplifié de l'élément chlore pour les espèces chimiques $HClO_{(aq)}$, $ClO^-_{(aq)}$, $Cl_{2(aq)}$ et $Cl^-_{(aq)}$ et pour une concentration de travail $C_T = 0{,}1$ mol.L^{-1} en élément chlore.

III.17- Indiquer les espèces chimiques auxquelles correspondent les domaines notés A, C et D. Le domaine B correspond à l'espèce $Cl_{2(aq)}$.

III.18- A l'aide du diagramme potentiel-pH, retrouver la valeur du pKa du couple acido-basique $HClO_{(aq)}/ClO^-_{(aq)}$ et tracer le diagramme de prédominance de ce couple.
Quelle est l'espèce prédominante en milieu acide ?

III.19-

a- En utilisant le diagramme E-pH, prévoir l'évolution d'un mélange contenant les espèces A et C lors du passage en milieu très acide (pH < 2,5).

b- En s'aidant des deux demi-équations électroniques relatives aux couples A/B et B/C, écrire l'équation de la réaction entre les espèces A et C en milieu très acide.

c- Comment appelle-t-on la réaction mise en jeu entre les espèces A et C ? Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.

III.20- Lorsque $Cl_{2(aq)}$ se forme au sein de la solution, un équilibre s'établit alors avec $Cl_{2(g)}$ qui se dégage de la solution. Conclure quant à la consigne de sécurité figurant sur les flacons d'eau de javel de ne pas mélanger un acide et de l'eau de javel.

B. Mise à profit de l'étude précédente pour le dosage d'une eau de Dakin.

L'eau de Dakin est un antiseptique vendu en pharmacie dont le nom provient du chimiste britannique Dakin. L'eau de Dakin est composée d'eau de javel à 1,5 degré chlorométrique et d'une petite quantité de permanganate de potassium; cette dernière donne la couleur rosée à la solution et la stabilise car elle peut vieillir et perdre ses principes actifs sous l'effet de la lumière. Cette eau de Dakin, qui n'est autre qu'une eau de javel très diluée, sert pour le lavage des plaies mais aussi des instruments médicaux.

On souhaite vérifier la teneur en chlore actif d'une eau de Dakin, condition nécessaire à son efficacité.

Définition de la teneur en chlore actif : masse en gramme de dichlore Cl_2 formé lorsqu'on verse un excès d'acide chlorhydrique dans 100 mL de la solution.

Tournez la page S.V.P.

Protocole expérimental

1ère étape : dilution de la solution mère au 1/5.
La solution commerciale S_{com} d'eau de Dakin pharmaceutique, indiquant 0,5 g de chlore actif est diluée 5 fois. On obtient la solution S_1.

2ème étape : réduction des ions $ClO^-_{(aq)}$.
Dans un erlenmeyer, on introduit **dans cet ordre**, V_1 = 20,0 mL de solution S_1, V_2 = 10 mL d'une solution d'iodure de potassium ($K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$) de concentration molaire 0,10 $mol.L^{-1}$ et 2 à 3 mL de solution d'acide chlorhydrique concentrée à 0,5 $mol.L^{-1}$. Les ions iodure ($I^-_{(aq)}$) sont introduits en excès. Une couleur brune caractéristique du diiode $I_{2(aq)}$ est observée.

3ème étape : dosage du diiode formé.
Le diiode $I_{2(aq)}$ formé est dosé ensuite par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$) de concentration molaire $C_3 = 1{,}0.10^{-1}$ $mol.L^{-1}$. Lorsque la solution devient jaune pâle, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon.
L'équivalence est détectée pour un volume versé V_3 = 5,5 mL.

III.21- A l'aide des données, écrire l'équation de réaction de dosage entre le diiode $I_{2(aq)}$ et les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$.

III.22- Déterminer alors la quantité de matière de $I_{2(aq)}$ formé à la fin de la 2ème étape.

III.23- Le diiode $I_{2(aq)}$ formé à la 2ème étape est issu de la réaction suivante, considérée comme totale :

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

a- A l'aide des diagrammes E-pH de l'élément iode et de l'élément chlore superposés sur l'annexe 2 (page 9), justifier l'existence de cette réaction.

b- En déduire la quantité de matière d'ions ClO^- présents dans la solution S_1, puis la concentration C'_{com} de la solution commerciale en ions ClO^-.

III.24- La teneur en chlore actif de l'eau de Dakin s'obtient en déterminant la masse de dichlore obtenue par la réaction suivante considérée comme totale :

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

a- Quelle quantité de matière en $Cl_{2(aq)}$ obtient-on par réaction de 100 mL de la solution commerciale avec une solution acide (en excès) ?

b- En déduire la teneur en chlore actif de la solution commerciale d'eau de Dakin.

c- Conclure quant à la composition de l'eau de Dakin fournie par le fabriquant.

Partie IV- Utilisation du chlorure d'hydrogène en industrie pour l'obtention du dichlore

Le dichlore peut être obtenu par oxydation du chlorure d'hydrogène en phase gazeuse selon la réaction de Deacon effectuée sur catalyseur à base de chlorure cuivreux $CuCl_2$. L'équilibre chimique qui en résulte, est noté :

$$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)} + 2Cl_{2(g)}$$

L'étude se fait à 773 K, sous la pression totale P = 1 bar. On donne $\Delta_r H°(298\ K) = -\ 114{,}0\ kJ.mol^{-1}$.

IV.25- Calculer $\Delta_r G°(298\ K)$ et en déduire $\Delta_r S°(298\ K)$.

IV.26- Déterminer $\Delta_r G°(T)$ en se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

IV.27- En déduire la valeur de K°(773 K), constante d'équilibre à 773 K.

Le mélange initial est constitué d'un mélange équimolaire en $HCl_{(g)}$ et $O_{2(g)}$. A l'équilibre, on définit x la fraction molaire de HCl consommé ; x représente la quantité de matière de HCl disparu à l'équilibre par rapport à la quantité de matière initiale de HCl.

IV.28- Etablir un tableau d'avancement faisant intervenir x, en prenant n_0 comme quantité de matière initiale pour HCl.

IV.29- a- Donner l'expression de K° en fonction des pressions partielles à l'équilibre des différents constituants intervenant dans la réaction et de P° (pression standard, égale à 1 bar).

b- En déduire la relation $K° = \dfrac{x^4 P°}{16(1-x)^4 P_{O_2}}$.

c- Déduire de l'expression précédente, l'expression de P_{O_2} en fonction de K°, P° et x. Cette expression de la pression partielle en O_2 est notée $P_{O_2(1)}$.

IV.30- En utilisant la relation entre P_{O_2} et P, la pression totale, montrer qu'à l'équilibre,

$P_{O_2} = \dfrac{1-\frac{x}{4}}{2-\frac{x}{4}} P$. Cette deuxième expression de la pression partielle en O_2 est notée $P_{O_2(2)}$.

<u>Recherche de la valeur de la fraction molaire x de HCl à l'équilibre</u>

L'égalité des deux expressions de P_{O_2} donne une équation du $4^{ème}$ degré que l'on souhaite résoudre graphiquement.

IV.31- A l'aide d'une calculatrice, calculer $P_{O_2(1)}$ et $P_{O_2(2)}$ pour x variant de 0,70 à 0,80 par pas de 0,2. Compléter le tableau du document réponse 2.

IV.32- Tracer les deux courbes $P_{O_2(1)} = f(x)$ et $P_{O_2(2)} = g(x)$ sur le document réponse 2 en choisissant comme échelle : 2 cm pour 0,02 unité de x en abscisse : 1 cm pour 0,1 unité de pression en ordonnée.

En déduire la valeur de la fraction molaire x de HCl à l'équilibre.

IV.33- On souhaite augmenter la valeur de x en faisant varier la pression totale. Pour P = 2 bar, tracer rapidement $P_{O_2(2)}$ pour cette pression totale et trouver la nouvelle valeur de x.

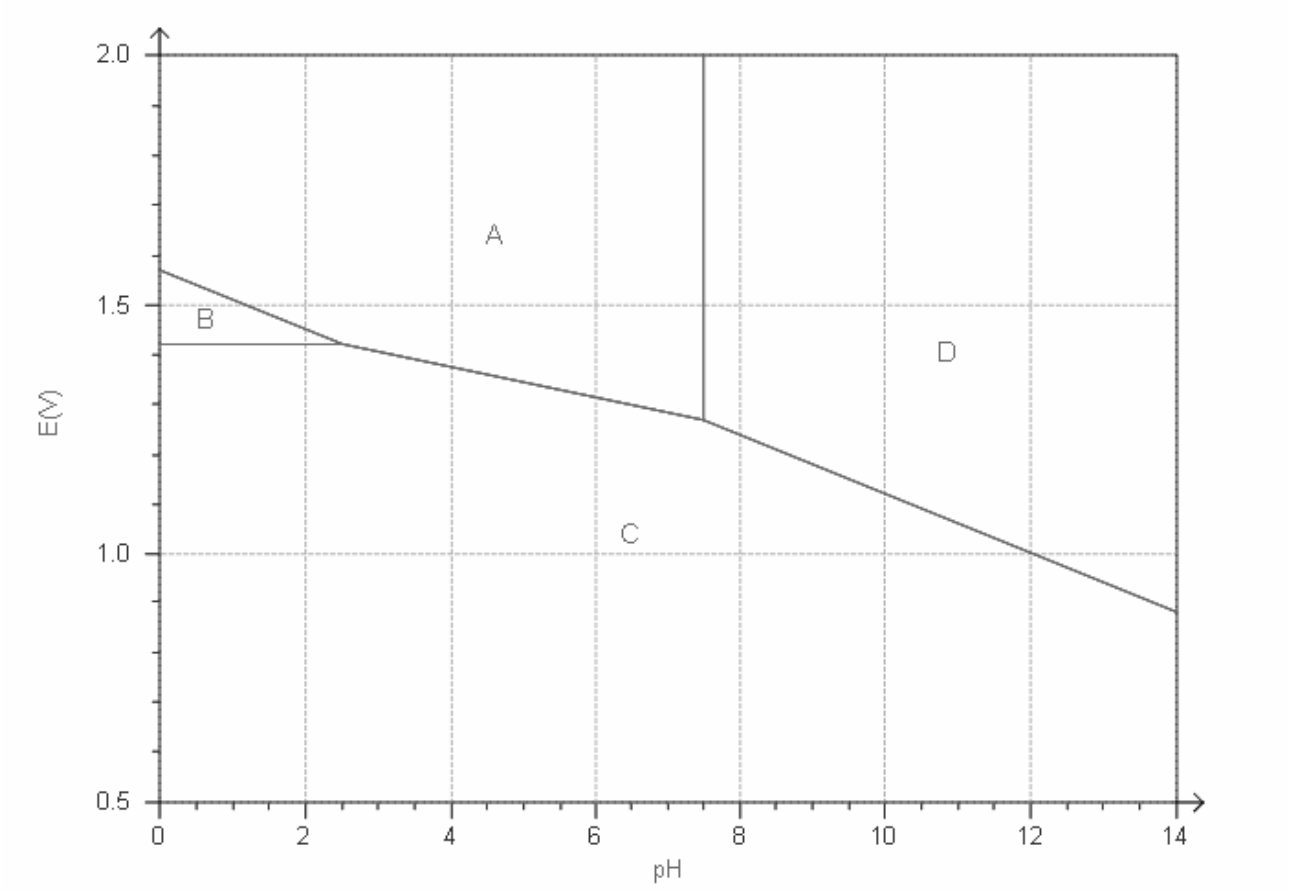
Ce résultat est-il conforme à la loi de modération ?

Fin de l'énoncé

Tournez la page S.V.P.

Annexe 1

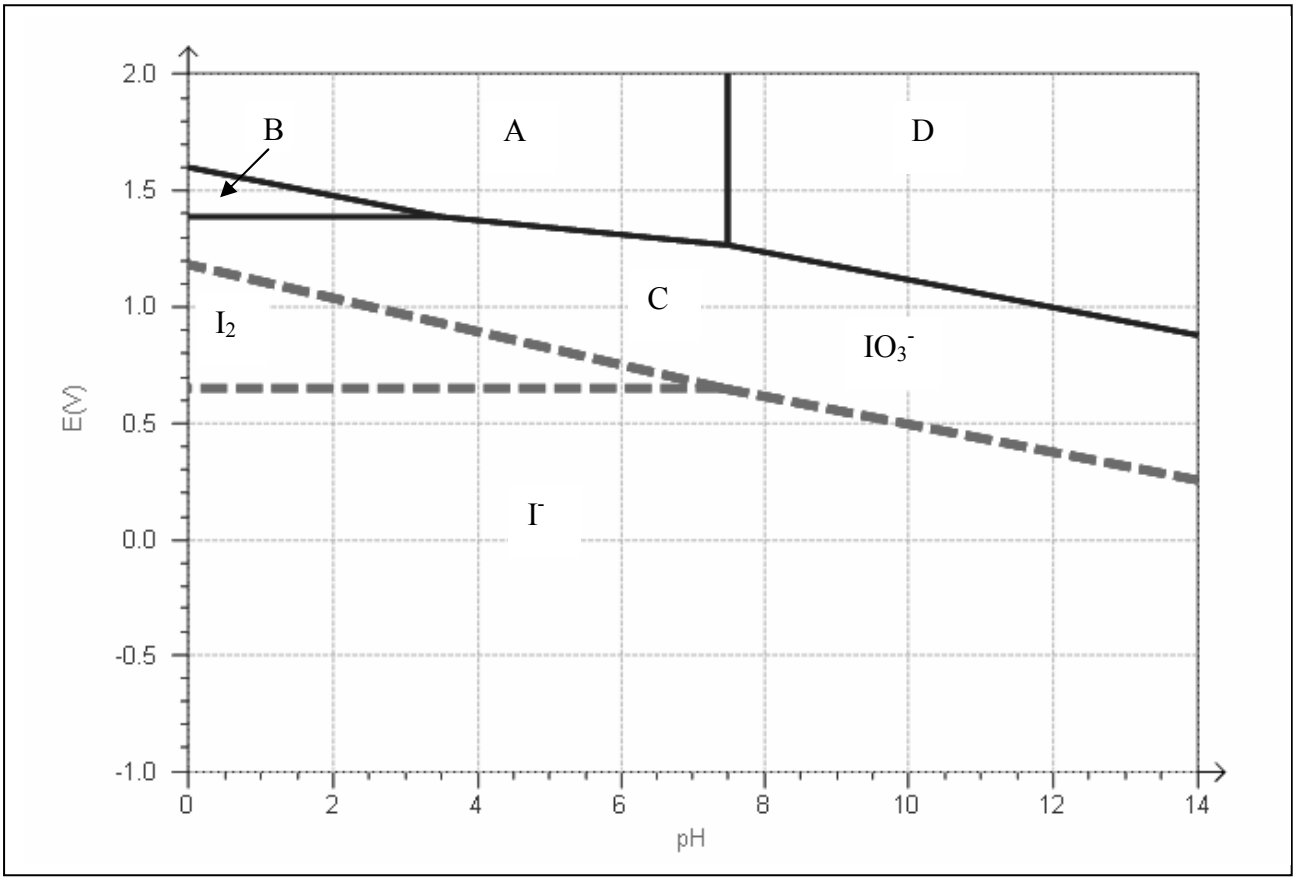
Diagramme E-pH du chlore pour une concentration de travail de $C_T = 0,1$ mol.L^{-1}



Annexe 2

Diagramme E-pH de l'iode superposé à celui du chlore
pour une concentration de travail $C_T = 0{,}1\ mol.L^{-1}$

- en trait plein ——— : diagramme E-pH du chlore
- en trait pointillé – – – : diagramme E-pH de l'iode.



DANS CE CADRE

Académie : Session :

Examen ou Concours : **Concours Communs Polytechniques** Série* :

Spécialité/option* : **FILIERE TSI** Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve : **CHIMIE**

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)

NE RIEN ÉCRIRE

Examen ou Concours : **Concours Communs Polytechniques** Série* :

Spécialité/option : **FILIERE TSI**

Repère de l'épreuve : **CHIMIE**

Épreuve/sous-épreuve :

(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Si votre composition comporte plusieurs feuilles, numérotez-les et placez les intercalaires dans le bon sens.

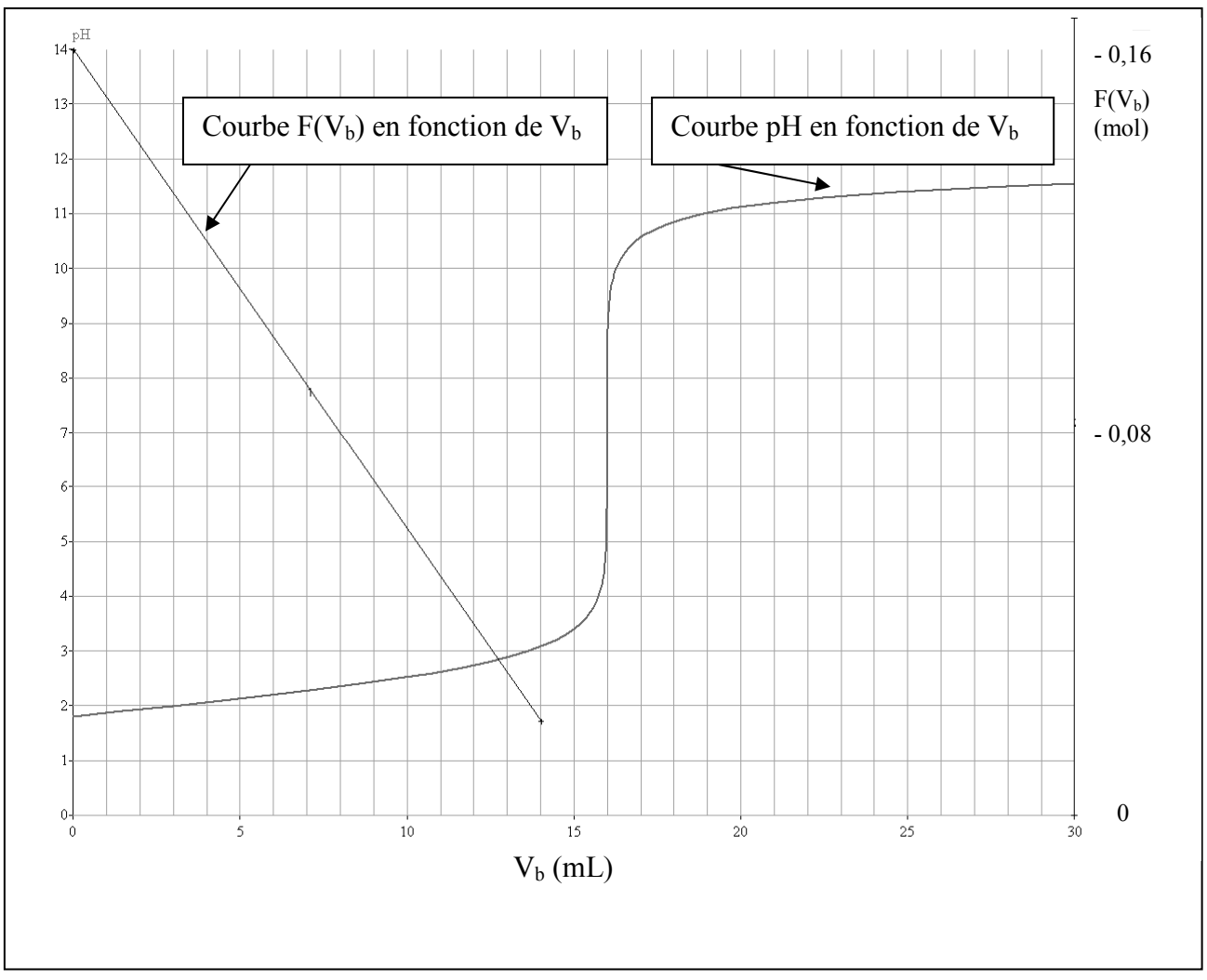
Note : /20

Appréciation du correcteur :*

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

Document réponse 1

Dosage de V_0 = 10,0 mL de la solution S_0 d'acide chlorhydrique par de l'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) à $1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}



NE RIEN ÉCRIRE DANS LA PARTIE BARRÉE

Document réponse 2

Tableau de la question **IV.31** à remplir :

X	0,70	0,72	0,74	0,76	0,78	0,80
$P_{O_2(1)}$ (bar)						
$P_{O_2(2)}$ (bar)						

Tracer les deux courbes $P_{O_2(1)} = f(x)$ et $P_{O_2(2)} = g(x)$ ci-dessous (question **IV.32**)

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

- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Titrages et dosages
- Réactions acide-base
- Diagrammes potentiel-pH et corrosion humide (TSI2)
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- 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/ccinp/tsi