Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2004, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : quelques propriétés structurales
- Partie 2 : cristallographie des halogénures ioniques
- Partie 3 : à propos de l'eau de Javel
- Partie 4 : cinétique d'hydrolyse d'un iodoalcane

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/mp/2004/chimie

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

ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Éducation Nationale
Enseignement Secondaire et Technique

Ministère de l'Enseignement
Supérieur, de la Formation des Cadres
et de la Recherche Scientifique

Concours National Commun d'Admission aux Grandes Écoles d'Ingénieurs

Session 2004

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée 2 heures

Concours **MP**

Cette épreuve comporte 4 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

L'énoncé de cette épreuve comporte 4 pages.
L'usage de la calculatrice est autorisé .

On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.

Les Halogènes

Le problème s'intéresse à l'étude de quelques aspects de la chimie des halogènes. Il est constitué de 4 parties , largement indépendantes entre elles et pouvant être traitées dans un ordre quelconque.

Données utiles

- Données générales
  - Nombre d'Avogadro $\aleph_A = 6.023\ 10^{23} mol^{-1}$
  - constante des gaz parfaits $R = 8.314\ JK^{-1}mol^{-1}$
  - Constante de FARADAY : $F = 9.65\ 10^4\ C.mol^{-1}$;

  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0.06\ V$ à $T = 298\ K$, $F = \aleph_A e$ désignant la constante de Faraday et ln le logarithme népérien
- Rayons ioniques :

Ion	Cs^+	Na^+	Cl^-
$R_i(nm)$	0,169	0,098	0,181

- pK_a du couple hypochloreux $(HClO)$/ ion hypochlorite (ClO^-) en solution aqueuse à 298 K : $pK_a = 7,5$
- Potentiels standard d'oxydoréduction en solution aqueuse à 298 K :

Couple	$Na^+/Na(s)$	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$I_2(aq)/I^-$	O_2/H_2O	$Cl_2(g)/Cl^-$	$HClO/Cl_2(g)$
$E^\circ(V)$	-2,71	0,08	0,62	1,23	1,36	1,63

- Tous les gaz rencontrés dans le problème seront considérés comme parfaits.

$1^{ère}$ partie : Quelques propriétés structurales

Les halogènes occupent l'avant-dernière colonne de la table périodique des éléments, Ils possèdent donc tous la structure électronique externe ns^2np^5 dans l'état fondamental.

1.1 Pourquoi les halogènes possèdent-ils tous le degré d'oxydation stable -I ?

1.2 Le premier élément de la série des halogènes est le fluor F.

1.2.1 Quel est le numéro atomique Z du fluor ? Donner sa configuration électronique complète dans l'état fondamental.

1.2.2 Donner une définition de l'électronégativité. Commenter son évolution dans la table périodique des éléments. Quel est l'élément le plus électronégatif de la table périodique ?

1.3 Le chlore est le deuxième élément de la série des halogènes.

1.3.1 Donner la configuration électronique du chlore dans l'état fondamental.

1.3.2 À l'état naturel, le chlore possède deux isotopes stables : ^{35}Cl et ^{37}Cl. Déterminer leurs abondances respectives a_{35} et a_{37} sachant que la masse molaire du chlore est $M_{Cl} = 35,5\ g.mol^{-1}$

1.3.3 Les deux éléments suivants de la série des halogènes sont le brome Br et l'iode I.

1.3.3.1 Dans quel état physique (solide, liquide ou gaz) se trouve, dans les conditions normales de température et de pression, chacun des éléments de la série des halogènes cités ci-dessus.

1.3.3.2 Citer pour chacun des quatre éléments précédents une application domestique ou au laboratoire en indiquant dans ce dernier cas la ou les réactions chimiques misés en jeu.

$2^{ème}$ partie : Cristallographie des halogénures ioniques

2.1 Structure du chlorure de césium

Dans la structure $CsCl$, les ions Cl forment un réseau cubique simple et les ions Cs^+ occupent les sites cubiques de ce réseau.

2.1.1 Quel est le type d'assemblage constitué par les ions Cs^+ ? En déduire que l'on peut passer de l'assemblage des ions Cl^- à celui des ions Cs^+ par une translation que l'on précisera.

2.1.2 Quel est le rayon du plus grand atome ou ion, supposé sphérique, qui peut être inséré dans un site cubique d'un réseau cubique simple hypothétique formé par les ions Cl^- ?

2.1.3 En déduire que dans la structure $CsCl$ la tangence des ions Cs^+ et Cl^- a lieu le long de la grande diagonale du cube et calculer le paramètre de maille de $CsCl$.

2.1.4 Déterminer la compacité de la structure $CsCl$ et comparer à celle de la structure cubique simple. Commenter.

2.2 Structure du chlorure de sodium

Reprendre l'étude précédente pour la structure du chlorure de sodium $NaCl$ dans laquelle les ions chlorure Cl^- forment un réseau cubique à faces centrées, dont les sites octaédriques sont occupés par les ions Na^+. On comparera en particulier la compacité d'une telle structure avec celle de la structure $CsCl$ d'une part celle d'un réseau cubique à faces centrées d'autre part.

$3^{ème}$ partie : À propos de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse équimolaire d'hypochlorite de sodium (Na^+, ClO^-) et de chlorure de sodium (Na^+, Cl^-). Au laboratoire, une telle solution peut être préparée par dissolution du dichlore dans une solution aqueuse basique d'hydroxide de sodium.

3.1 Dissolution du dichlore dans l'eau

3.1.1 Calculer la variance de l'équilibre : $Cl_2(gaz) \rightleftharpoons Cl_2(aqueux)$ et commenter le résultat obtenu.

3.1.2 Écrire la condition d'équilibre physique du dichlore entre la solution aqueuse et la phase gazeuse. On notera respectivement μ_g^0 et μ_{aq}^0 les potentiels chimiques standard du dichlore respectivement en phase gazeuse et en solution aqueuse considérée idéale.

3.1.3 En déduire que la concentration $[Cl_2]$ du dichlore en solution aqueuse est proportionnelle à sa pression partielle p_{cl_2} en phase gazeuse. Exprimer la constante de proportionnalité K à l'aide des potentiels chimiques du dichlore. De quel(s) paramètre(s) dépend-elle ?

3.1.4 Montrer que l'on peut exprimer la constante K à l'aide des potentiels standard d'oxydoréduction des couples rédox Cl_{2g}/Cl^- et Cl_{2aq}/Cl^- en solution aqueuse. Déterminer la valeur numérique de la constante K à 298 K sachant qu' à cette température $E^0(Cl_{2aq}/Cl^-) = 1,40\ V$.

3.1.5 En déduire à 298 K, la valeur du potentiel standard d'oxydoréduction du couple $HClO/Cl_{2aq}$ en solution aqueuse.

3.2 Dismutation du dichlore

3.2.1 Quelle est la valeur du degré d'oxydation du chlore dans l'acide hypochloreux $HOCl$?

3.2.2 Quelle est, selon le modèle V.S.E.P.R, la géométrie de la molécule d'acide hypochloreux ?

3.2.3 Écrire l'équation bilan de la réaction de dismutation du dichlore. Dans cette écriture, on fera figurer l'élément chlore au degré d'oxydation $+I$ sous forme d'acide hypochloreux.

3.2.4 Calculer la constante K_D de l'équilibre de dismutation lorsque la réaction bilan est écrite pour une mole de Cl_2.

3.2.5 Montrer que l'on peut écrire $K_D = \beta[H_3O^+]$ et donner l'expression de β. Que représente le cas $\beta = 1$? Calculer la valeur pH_D du pH pour laquelle $\beta = 1$. Dans quel domaine de pH y a-t-il dismutation du dichlore en solution aqueuse ?

3.2.6 Pour quelles raisons l'eau de Javel doit-elle être basique ? Que se passe-t-il lorsque l'on ajoute de l'acide chlorhyrique dans l'eau de Javel ? Est-ce dangereux ?

3.3 Dosage d'une eau de Javel

3.3.1 Mode opératoire

Le dosage d'une solution commerciale d'eau de Javel a pour but de déterminer son degré chlorométrique D° défini comme étant le volume du dichlore gazeux qui peut être dégagé, dans les conditions normales de température et de pression par litre de solution commerciale. Le mode opératoire proposé pour déterminer D° se déroule en plusieurs étapes :

i) on prélève 20 mL de la solution commerciale et on complète à 200 mL à l'aide d'eau distillée pour constituer une solution S_1 ;

ii) on prélève un échantillon de 10 mL de S_1 et on y ajoute 50 mL d'eau distillée, 2 g d'iodure de potassium et 2 mL d'acide chlorhydrique concentré ;

iii) on dose ensuite le diiode ainsi libéré par une solution de thiosulfate de sodium $(2Na^+, S_2O_3^{2-})$ de concentration $0,1\ mol.l^{-1}$

3.3.2 Pourquoi opère-t-on en milieu acide ?

3.3.3 Donner le schéma du montage expérimental utilisé au laboratoire pour un tel dosage en rappelant les noms des différents matériels utilisés.

3.3.4 Quel est le dispositif qui permet d'assurer l'homogénéisation de la solution au cours du dosage.

3.3.5 Écrire la réaction prépondérante traduisant l'étape ii).

3.3.6 Écrire de même la réaction de dosage et dire comment on peut repérer le point d'équivalence.

3.3.7 Exprimer la quantité de matière $n(Cl_2)$ que peut libérer un litre de solution commerciale en fonction du volume v_e de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

3.3.8 En déduire le degré chlorométrique de la solution commerciale d'eau de Javel sachant que $v_e = 16,5\ mL$.

3.3.9 Montrer que les ions iodures ajoutés dans l'étape ii) constituent bien un excés. Pourquoi est-ce nécessaire ? On donne les masses molaires atomiques du potassium $M(K) = 39,1\ g.mol^{-1}$ et de l'iode $M(I) = 127\ g.mol^{-1}$

$4^{ème}$ partie : Cinétique d'hydrolyse d'un iodoalcane

On se propose d'étudier la réaction d'hydrolyse se traduisant par une substitution nucléophile des ions iodures I^- du 2-iodo-2-méthylpropane par les ions hydroxides OH^- provenant de l'eau. Dans la suite le 2-iodo-2-méthylpropane sera noté $R-I$. L'équation bilan de cette réaction s'écrit :

$$R-I + H_2O \rightarrow R-OH + H^+ + I^-$$

4.1 Étude théorique

On se propose de vérifier que cette réaction est d'ordre 1 par rapport à $R-I$. Pour cela on note a la concentration initiale en $R-I$ et $a-x(t)$ sa concentration à l'instant t.

4.1.1 Exprimer $x(t)$ en fonction de t, a et de la constante de vitesse k de la réaction d'hydrolyse.

4.1.2 Montrer que si l'on mesure la concentration x à intervalle de temps constant $t_{i+1} - t_i = \Delta t$, alors le rapport

$$b = \frac{a - x_i}{a - x_{i+1}}$$

où $x_i = x(t_i)$ et $x_{i+1} = x(t_{i+1})$, est constant. Exprimer x_i en fonction de a, b et x_{i+1}. Montrer que b s'exprime uniquement en fonction de k et Δt.

4.2 Mesures expérimentales

L'évolution du système est suivi par conductimétrie. Les conditions opératoires sont telles que la conductance C de la solution est proportionnelle à la concentration $x(t)$ des ions I^-. Le tableau 1 résume les résultats expérimentaux obtenus. Le temps t y est exprimé en minute et la conductance C en microsiemens.

$t(min)$	0	2	4	6	8	10	12	14	15	16	18	20	22	24
$C(\mu S)$	5,5	13,0	20,0	26,0	31,0	36,0	39,0	43,5	44,8	46,0	48,0	51,0	51,0	54

Tableau 1 : Évolution de la conductance du milieu réactionnel au cours du temps

4.2.1 Représenter le montage expérimental permettant de suivre la conductance du milieu réactionnel au cours du temps.

4.2.2 Tracer la courbe $C_i = f(C_{i+1})$ pour des intervalles de temps constants et en déduire la constante de vitesse k de la réaction d'hydrolyse du 2-iodo-2-méthylpropane. Commenter.

fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP 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

- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Réactions acide-base

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/cnc/mp