Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2004, filière PSI

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- 1ère partie : Quelques propriétés structurales
- 2ème partie : Cristallographie des halogénures ioniques
- 3ème partie : À propos de l'eau de Javel
- 4ème partie : Production du dichlore par le procédé de cathode de mercure
- 5ème partie : 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/psi/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
et de la Jeunesse

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 3 heures

Filière **PSI**

Cette épreuve comporte 6 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

L'énoncé de cette épreuve comporte 6 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 5 parties largement indépendantes entre elles et pouvant être traitées dans un ordre quelconque.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Données utiles

– Données générales

- Nombre d'AVOGADRO : $N_a = 6,023 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$;
- Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,314\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- Constante de FARADAY : $F = 9,65\ 10^4\ \text{C.mol}^{-1}$;
- $\dfrac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06$ V à 298 K, ln désignant le logarithme népérien ;

– Rayons ioniques :

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

– pK_a du couple hypochloreux (HOCl) / ion hypochlorite (ClO^-) en solution aqueuse à 298 K : $pK_a = 7,5$

– Potentiels standard d'oxydoréduction de quelques couples rédox 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° (V)	−2,71	0,08	0,62	1,23	1,36	1,63

– surtensions cinétiques :

	sur anode en titane		sur cathode en mercure	
Couple	$Cl_{2\,(aq)}/Cl^-$	$O_{2\,(g)}/H_2O$	$H^+/H_{2\,(g)}$	$Na^+/Na(Hg)$
η(V)	0,1	1,4	−1,6	0,0

– Tous les gaz rencontrés dans le problème seront considérés parfaits.

1ère 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 $ns^2\ np^5$ 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 mises en jeu.

2ème 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^+ à l'aide d'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 la 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 centrés, 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 centrés d'autre part.

3ème 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'hydroxyde de sodium.

3.1. Dissolution du dichlore dans l'eau

3.1.1. Calculer la variance de l'équilibre : $Cl_{2\,(gaz)} \rightleftarrows Cl_{2\,(aqueux)}$ 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° et μ_{aq}° les potentiels chimiques standard du dichlore respectivement en phase gazeuse supposée parfaite 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) physique(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 $Cl_{2\,(g)}/Cl^-$ et $Cl_{2\,(aq)}/Cl^-$ en solution aqueuse. Déterminer la valeur numérique de la constante K à $298\,K$ sachant qu'à cette température $E^\circ(Cl_{2\,(aq)}/Cl^-) = 1,40\ V$.

3.1.5. En déduire à $298\,K$, la valeur du potentiel standard d'oxydoréduction du couple $HClO/Cl_{2\,(aq)}$ 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 VSEPR, 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 chlorhydrique dans de 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 de dichlore gazeux qui peut être dégagé, dans les conditions normale 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 $20\ \mathrm{mL}$ de la solution commerciale et on complète à $200\ \mathrm{mL}$ à l'aide d'eau distillée pour constituer une solution S_1 ;

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

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

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. Écire 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 $n_{\mathrm{Cl_2}}$ 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 $v_e = 16,5\ \mathrm{mL}$.

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

4ème partie

Production du dichlore par le procédé de cathode de mercure

On se propose de réaliser l'électrolyse du chlorure de sodium en solution aqueuse.

4.1. Préciser les deux réactions en compétition à l'anode et les deux réactions en compétition à la cathode.

4.2. Estimer la tension minimale d'électrolyse du seul point de vue thermodynamique. Quelle électrolyse devrait-elle avoir lieu de ce point de vue ? On supposera le bain maintenu en tampon acide $pH = 4$ pour limiter la dismutation du dichlore.

4.3. Le procédé « dit au mercure » utilise une anode de titane et une cathode en mercure liquide. Le fond cathodique est incliné à 1% ce qui permet d'extraire les dépôts cathodiques. Une telle cathode est dite circulante ; le mercure extrait étant ensuite recyclé.

4.3.1. Tracer les courbes intensité – potentiel à l'anode en tenant compte des surtensions cinétiques sur titane.

4.3.2. En déduire la réaction anodique.

4.4. Le mercure forme un amalgame de sodium ce qui ramène le potentiel standard du couple Na^+/Na, désormais à $E^\circ(Na^+/Na(Hg)) = -1,70$ V.

4.4.1. Tracer les courbes intensité – potentiel à la cathode en tenant compte des surtensions cinétiques sur mercure.

4.4.2. En déduire la réaction cathodique.

4.5. Écrire l'équation bilan de l'électrolyse et montrer graphiquement comment on peut estimer la tension d'électrolyse pour un courant d'intensité i fixée. Donner un ordre de grandeur de cette tension.

4.6. L'industriel applique en fait une tension de $3,9$ V, pour une densité de courant de 1 A.cm^{-2}. Pourquoi cet excès de tension ? Calculer la masse de sodium amalgamé en 1 heure par une nappe de mercure de section 200 cm^2. On donne la masse molaire atomique du sodium : $M(Na) = 23$ g.mol^{-1}.

5ème partie

Cinétique d'hydrolyse d'un iodoalcane

On se propose d'étudier la réaction de substitution nucléophile des ions iodures I^- du 2-iodo-2-méthylpropane par les ions hydroxydes OH^- provenant de l'eau. Dans la suite le 2-iodo-2-méthylpropane sera noté $R-I$.

5.1. Étude théorique

5.1.1. Écrire la réaction bilan correspondante.

5.1.2. Quels mécanismes limites peut-on envisager ?

5.1.3. Si l'on ajoute de l'hydroxyde de sodium au milieu réactionnel, on constate que la vitesse initiale de la réaction ne varie pas. Quel est le mécanisme réellement suivi par cette réaction ? Ceci est-il en accord avec la structure des espèces mises en jeu ?

5.1.4. Soit a la concentration initiale en $R-I$ et $a - x(t)$ sa concentration à l'instant t.

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

5.1.4.2. 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.

5.2. 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 (μS)	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.

5.2.1. Représenter le montage expérimental permettant de suivre l'évolution de la conductance du milieu réactionnel au cours du temps.

5.2.2. 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.

FIN DE L'ÉPREUVE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI 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/psi