Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2004, filière TSI

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 : solubilité des halogénures d'argent

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/tsi/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 2 heures

Filière **TSI**

Cette épreuve comporte 5 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

L'énoncé de cette épreuve comporte 5 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.

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 ;

– Produits de solubilité en solution aqueuse à 298 K :

	AgCl	AgBr	AgI
$pK_s = -\lg K_s$	9,8	12,4	16

– Constantes de stabilité de complexes en solution aqueuse à 298 K :

$$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftarrows \text{Ag(NH}_3)^+ \qquad K_1 = 10^{3,2}$$
$$\text{Ag(NH}_3)^+ + \text{NH}_3 \rightleftarrows \text{Ag(NH}_3)_2^{2+} \qquad K_2 = 10^{3,8}$$

– 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

– 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 constate 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. 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.

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

3.2.4. 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 ?

3.2.5. 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

Solubilité des halogénures d'argent

4.1. Calculer la solubilité des halogénures d'argent AgCl, AgBr et AgI dans l'eau pure à $25\ ^\circ\mathrm{C}$.

4.2. Que devient la solubilité du chlorure d'argent dans une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration molaire volumique $c = 0,1\ \mathrm{mol.L^{-1}}$.

4.3. On s'intéresse à la solubilité des halogénures d'argent dans une solution d'ammoniac.

4.3.1. Donner l'expression de la solubilité s d'un halogénure d'argent en milieu ammoniacal en fonction de son produit de solubilité K_s, des constantes K_1 et K_2 de formation des complexes et de la concentration $[\mathrm{NH_3}]$ en ammoniac libre à l'équilibre.

4.3.2. Calculer le volume minimum d'une solution d'ammoniac à $1\ \mathrm{mol.L^{-1}}$ qui permet de dissoudre $10^{-3}\ \mathrm{mole}$:

1) de chlorure d'argent ;

2) de bromure d'argent ;

3) d'iodure d'argent.

Commenter.

FIN DE L'ÉPREUVE

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

- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Réactions de complexation

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/tsi