Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2023, filière MP

Chimie

Durée : 1 heure 30

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : études structurales
- Partie 2 : constante de formation de CrO5 en milieu modérément acide
- Partie 3 : évolution des solutions acides de CrO5

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/mp/2023/chimie

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

A2023 – CHIMIE MP

**ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
ISAE-SUPAERO, ENSTA PARIS,
TÉLÉCOM PARIS, MINES PARIS,
MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,
IMT ATLANTIQUE, ENSAE PARIS,
CHIMIE PARISTECH - PSL.**

**Concours Mines-Télécom,
Concours Centrale-Supélec (Cycle International).**

CONCOURS 2023

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage de la calculatrice ou de tout dispositif électronique est interdit.

*Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente
sur la première page de la copie :*

CHIMIE - MP

L'énoncé de cette épreuve comporte 5 pages de texte.

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 expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les sujets sont la propriété du GIP CCMP. Ils sont publiés sous les termes de la licence
Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 France.
Tout autre usage est soumis à une autorisation préalable du Concours commun Mines Ponts.

Étude du complexe de chrome CrO_5

Les données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé (page 5).

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

L'objet de ce problème est l'étude de la formation et de quelques propriétés du complexe CrO_5 et comporte trois parties indépendantes. Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un centre métallique lié à des ions ou molécules (nommés ligands). Aucune connaissance sur la chimie des complexes n'est requise pour résoudre le problème.

1. Études structurales

Q1- Précisez le nombre d'oxydation attribué aux atomes d'hydrogène d'une part et à l'oxygène d'autre part, dans la molécule d'eau. Justifiez votre réponse.

Q2- Indiquez la formule de Lewis de la molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2. Quel est le nombre d'oxydation des atomes d'oxygène dans cette molécule ? Commentez l'évolution de la distance oxygène-oxygène entre la molécule de dioxygène et celle de peroxyde d'hydrogène (voir annexe, on pourra rappeler la formule de Lewis du dioxygène).

Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène sont thermodynamiquement instables et perdent de leur efficacité au cours du temps en raison d'une dismutation.

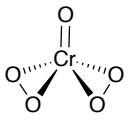
Q3- Écrire l'équation bilan de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène.

Q4- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K (voir annexe). Commenter cette valeur.

Q5- Il est généralement conseillé de conserver les solutions de peroxyde d'hydrogène dans un flacon opaque et à basse température. Quelle peut être l'influence de la lumière et de la température sur la réaction de dismutation.

Q6- Le chrome se situe à la 4ème ligne et 6ème colonne de la classification périodique. Quel est le nombre d'électrons de valence ? Quel est le nombre d'oxydation maximal attendu pour le chrome ?

Le traitement d'une solution d'acide chromique (H_2CrO_4) par une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à *p*H compris entre 2 et 4 a permis d'identifier un complexe de chrome bleu de formule brute CrO_5 (Figure 1).[1]



pyramide à base carrée

***Figure 1**. Structure de la molécule CrO_5.*

Q7- Quel est le nombre d'oxydation du chrome dans cette molécule (Figure 1) ?

Le complexe CrO_5 n'a pas été isolé à l'état solide mais la réaction de CrO_5 avec la pyridine a permis d'isoler le solide moléculaire correspondant CrO_5·pyridine. L'analyse de la structure des cristaux par diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure de ce complexe et les distances atomiques (Figure 2).

[1] S. Funahashi, F. Uchida, M. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2784–2789.

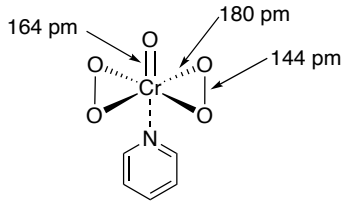


***Figure 2**. Structure de l'adduit CrO_5·pyridine.*

Q8- Commentez les distances oxygène-oxygène et oxygène-chrome de la molécule CrO_5·pyridine (Figure 2). L'ordre de grandeur de la différence entre les longueurs de liaisons $l_{Cr=O}$ et l_{Cr-O} était-elle attendue (on pourra s'appuyer sur un raisonnement impliquant les rayons covalents, voir annexe) ?

Q9- Le spectre d'absorption des solutions de CrO_5 présente un maximum localisé au voisinage de 580 nm. Quelle est la couleur de la solution ?

Les solutions de CrO_5 sont obtenues par réaction, en milieu acide, de chromate de potassium K_2CrO_4 avec le peroxyde d'hydrogène. Les études envisagées dans la suite de l'épreuve sont conduites à des concentrations maximales de 10^{-4} mol·L^{-1} en chromate de façon à ne pas prendre en compte la formation de dimères (espèces contenant deux atomes de chrome comme l'ion bichromate).

Q10- Proposer une formule de Lewis pour l'acide chromique H_2CrO_4.

2. Mesure de la constante de formation de CrO_5 en milieu modérément acide

Une série d'expériences a été conduite à *p*H variables et fixés, tous supérieurs à 1, en présence de légers excès variables de peroxyde d'hydrogène. La concentration en élément chrome est fixée, dans toutes les expériences, à $8{,}00.10^{-5}$ mol·L^{-1}. C'est le réactif en défaut.

Q11- A l'aide des données en annexe (page 5), établir le diagramme de prédominance des couples acide/base associés à l'acide chromique H_2CrO_4. Sous quelle forme acido-basique trouve-t-on en solution l'acide chromique lorsque le *p*H est fixé à 1,50 ?

Q12- Écrire la réaction d'obtention de CrO_5 à partir de l'espèce déterminée à la question précédente, des ions hydroxonium H_3O^+, de peroxyde d'hydrogène et d'eau. Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Exprimer la constante d'équilibre standard associée à cette transformation, en fonction des activités à l'équilibre des différents participants.

On se placera ensuite dans le cadre des solutions diluées avec l'eau liquide comme solvant. Cette constante est déterminée par spectrophotométrie en travaillant à la longueur d'onde de 580 nm, où la seule espèce absorbante est la molécule CrO_5.

Q13- Rappeler la loi de Beer-Lambert en explicitant les termes intervenant dans la formule.

On note C_{Cr} la concentration initiale en élément chrome (au nombre d'oxydation +VI) introduit en solution et ε^* l'absorptivité molaire apparente définie par :

$$\mathcal{A} = \ell \varepsilon^* C_{Cr}$$ où $\mathcal{A}$ est l'absorbance de la solution et ℓ la longueur de la cuve d'étude.

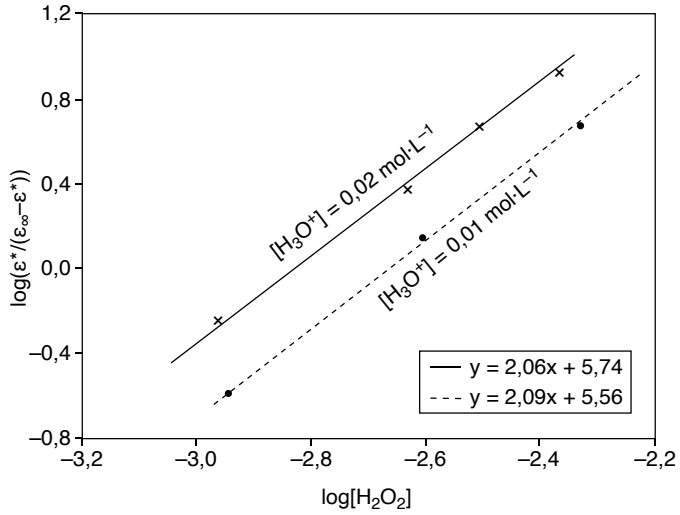
Q14- Dressez le tableau d'avancement de la réaction considérée. Lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène augmente, que dire du taux de conversion du chrome initial en CrO_5 ?

Q15- Montrer que le coefficient ε^* tend vers une limite (ε_∞), que l'on explicitera, lorsque la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène croît. Montrer la relation $\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*} = \frac{[CrO_5]}{[Cr]}$ où [Cr] est la concentration à l'équilibre de l'espèce de chrome déterminée à la question Q11-.

Dans un souci de précision, on souhaite tenir compte de la différence qui existe entre la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène introduite dans le système, notée $C_{H_2O_2}$, et la concentration en peroxyde d'hydrogène à l'équilibre thermodynamique, notée $[H_2O_2]$.

Q16- Montrer que : $[H_2O_2] = C_{H_2O_2} - 2\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty} C_{Cr}$.

La Figure 3 représente le tracé, pour deux séries d'expériences conduites à des *p*H différents, de $\log\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*}$ en fonction de $\log[H_2O_2]$.



En encadré, équations des deux droites de corrélation linéaire pour chaque condition de *p*H.

***Figure 3**. Influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur l'équilibre de formation de CrO_5.*

Q17- Déterminer la relation entre $log\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*}$ et $log[H_2O_2]$. Justifiez l'effet observé du *p*H. Montrez que ces résultats confirment la stœchiométrie de la réaction. Donnez deux estimations de la constante d'équilibre de la réaction de formation de CrO_5 (question Q12-).

Les expériences ont été reproduites à différentes températures. Le tracé du logarithme népérien de la constante d'équilibre standard en fonction de l'inverse de la température thermodynamique est une droite d'ordonnée à l'origine $b = -8{,}7$ et de coefficient directeur $a = 7{,}6 \cdot 10^3$ K^{-1}.

Q18- Que peut-on en déduire concernant l'enthalpie standard de réaction ($\Delta_r H^0$) et l'entropie standard de réaction ($\Delta_r S^0$) de la réaction d'obtention de CrO_5 à partir de H_2O_2 en milieu acide ? La réaction est-elle endo ou exothermique ?

3. Évolution des solutions acides aqueuses de CrO_5

Les solutions de CrO_5 ne sont pas stables en milieu acide aqueux et il est observé une diminution de l'absorbance à 580 nm, la production de dioxygène et de peroxyde d'hydrogène. En fin de réaction, tout l'élément chrome est

au nombre d'oxydation +III, sous la forme d'ions $Cr^{3+}_{(aq)}$. La mesure de la quantité de dioxygène et de peroxyde d'hydrogène produits montre la formation de 1,5 équivalent de dioxygène et 0,5 équivalent de peroxyde d'hydrogène pour un équivalent de CrO_5.

Q19- Écrire la réaction observée. Est-ce une réaction d'oxydoréduction ? Justifiez votre réponse, en précisant, le cas échéant, l'oxydant et le réducteur.

L'étude cinétique de la réaction de CrO_5 a été conduite dans des conditions de dégénérescence de l'ordre vis à vis des ions oxonium H_3O^+ et du peroxyde d'hydrogène. Le réactif en défaut est toujours CrO_5. Les mesures montrent que le comportement du système nécessite de prendre en compte la forme protonée de CrO_5. On introduit la constante d'acidité de CrO_5H^+ :

$$CrO_5H^+ + H_2O \rightleftharpoons CrO_5 + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][CrO_5]}{[CrO_5H^+]}$$

La concentration totale en CrO_5 protoné ou non est donnée par : $[CrO_5]_{tot} = [CrO_5] + [CrO_5H^+]$.

Dans les conditions opératoires choisies, la vitesse r de la réaction est de premier ordre apparent :

$$r = -\frac{d[CrO_5]_{tot}}{dt} = k_d[CrO_5]_{tot}$$

où la grandeur k_d dépend de la concentration en ions oxonium et des constantes k_1, k_2 et K_a. Cette vitesse globale de disparition est la somme des deux vitesses d'évolution de CrO_5 d'une part, de CrO_5H^+ d'autre part. On pose :

$$r = -\frac{d[CrO_5]}{dt} - \frac{d[CrO_5H^+]}{dt} = k_1[CrO_5][H_3O^+] + k_2[CrO_5H^+][H_3O^+]$$

Q20- Donnez l'expression de k_d en fonction de $[H_3O^+]$, k_1, k_2 et K_a.

Q21- Comment vérifier, à partir des mesures de k_d dans différentes conditions opératoires, que cette loi est effectivement suivie si la constante d'acidité K_a est connue ? Comment accède-t-on aux valeurs numériques des constantes de vitesse k_1 et k_2 ?

A la température de 20°C, on obtient les valeurs numériques suivantes :

$$k_1 = 0{,}13 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1} \text{ et } k_2 = 1{,}1 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$$

Q22- Calculer le temps de demi-réaction lorsque le pH de la solution est 2.

Annexes

Annexe 1. *Approximations de calculs*.

log(0,02) = –1,7 ; ln2 = 0,7.

Annexe 2. *Constantes d'acidité (à 298 K)*.

$H_2CrO_4/HCrO_4^-$: $pK_{a1} = -0,8$
$HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$: $pK_{a2} = 5,9$
CrO_5H^+/CrO_5 : $K_a = 8$

Annexe 3. *Numéros atomiques*.

H (Z = 1), O (Z = 8), Cr (Z = 24).

Annexe 4. *Longueurs de liaisons*.

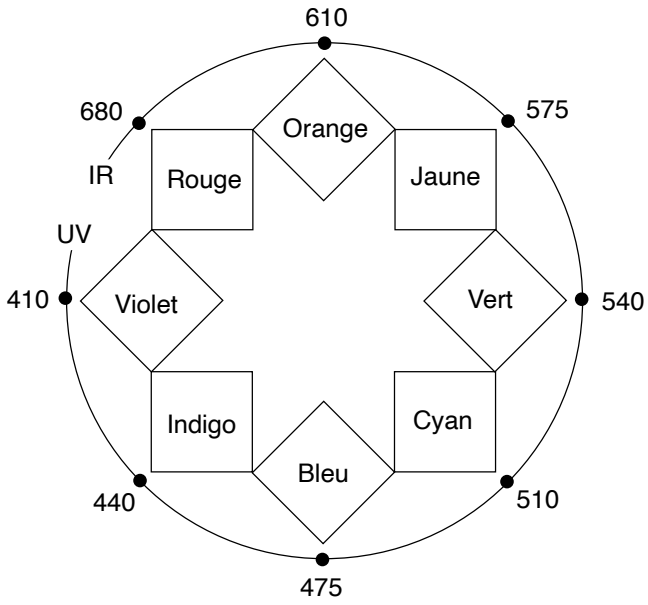
Longueur de la liaison O-O dans O_2 : $l_{O=O} = 121$ pm.
Longueur de la liaison O-O dans H_2O_2 : $l_{O-O} = 147$ pm.

Annexe 5. *Potentiels d'oxydo-réduction standards (à 298 K)*.

$H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$: $E_1^0 = 1,77$ V
$O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$: $E_2^0 = 0,69$ V

Annexe 6. *Cercle chromatique*.

Correspondance des couleurs avec les longueurs d'onde (en nm).



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
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Réactions acide-base
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- 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/mines/mp