



Année scolaire  
2016/2017

Classes de PCSI 7  
et de PCSI 5 et 6 option PSI

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

**N.B.** Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir comporte deux parties : la première est commune aux élèves des options PC et PSI, la deuxième est différente selon l'option.

### PARTIE I : Autour des dérivés halogénés

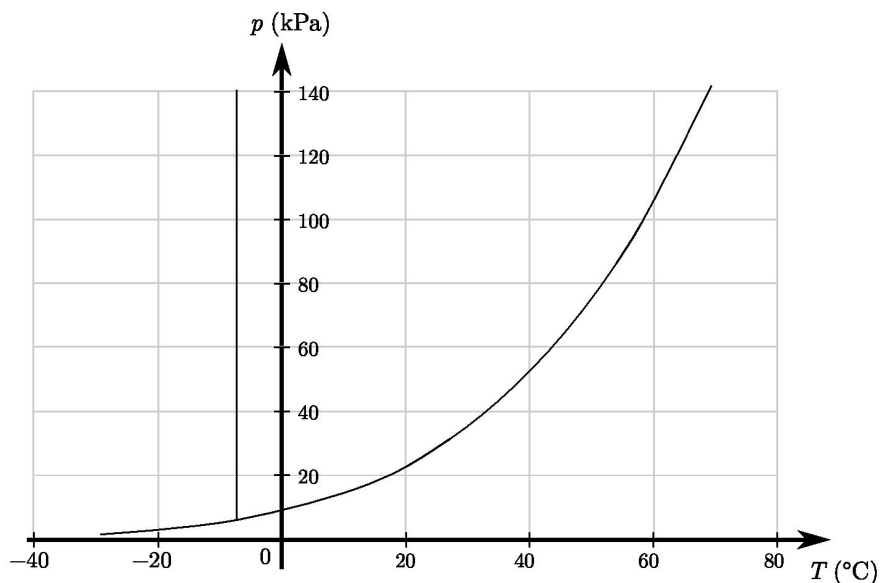
Des matières plastiques (PVC) aux produits phytosanitaires, des solvants (dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , chloroforme  $\text{CHCl}_3$ ) à l'eau de Javel, les halogènes entrent dans la composition de nombreuses espèces chimiques. Ils apparaissent couramment sous forme d'ions halogénure (ions chlorure  $\text{Cl}^-$  dans le sel de table, ions fluorure  $\text{F}^-$  dans le dentifrice).

#### Quelques aspects de la chimie des halogènes

- 1) On rappelle que l'iode est le quatrième élément halogène du tableau périodique. En déduire sa configuration électronique fondamentale et identifier ses électrons de valence.
- 2) À partir de la position des halogènes dans la classification, classer les dihalogènes  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  et  $\text{I}_2$  par ordre de pouvoir oxydant croissant.
- 3) À l'aide du tableau ci-dessous, élaborer un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant des dihalogènes.

	$\text{Cl}_{2(aq)}$	$\text{Br}_{2(aq)}$	$\text{I}_{2(aq)}$ (sous forme d'ions $\text{I}_3^-$ en présence d'ions iodure $\text{I}^-$ )
Couleur	Jaune pâle	Orange	Brun
	$(\text{K}^+ + \text{Cl}^-)_{(aq)}$	$(\text{K}^+ + \text{Br}^-)_{(aq)}$	$(\text{K}^+ + \text{I}^-)_{(aq)}$
Couleur	Incolore	Incolore	Incolore

- 4) Proposer un schéma de Lewis pour chacune des espèces chimiques suivantes :
  - a) dichlore  $\text{Cl}_2$
  - b) acide hypochloreux  $\text{ClOH}$
  - c) ion triiodure  $\text{I}_3^-$
- 5) Comment peut-on interpréter, au moyen de la méthode VSEPR, le fait que l'ion  $\text{I}_3^-$  est linéaire ?  
À 298 K, le dichlore est un gaz, le dibrome est un liquide et le diiode est un solide.
- 6) Interpréter ces propriétés physiques par l'analyse des forces intermoléculaires.  
Le diagramme de phases ci-après est celui de l'un des dihalogènes.
- 7) Recopier très sommairement ce diagramme ( $T, p$ ) et indiquer dans chaque zone l'état physique le plus stable. Donner la définition et les coordonnées du point triple.
- 8) Identifier de quel halogène il s'agit.



### Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

L'érythrosine B (E127) est un colorant azoïque apparenté à l'éosine et utilisé pour colorer les aliments ou pour teinter les préparations microscopiques et les médicaments.

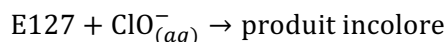
L'ensemble des manipulations est réalisé à 298 K.

On prépare dans quatre béchers les solutions suivantes :

Solution n°	①	②	③	④
Solution d'hypochlorite de sodium commerciale	3,0 mL	6,0 mL	9,0 mL	12,0 mL
Eau distillée	17,0 mL	14,0 mL	11,0 mL	8,0 mL

La solution commerciale d'hypochlorite de sodium NaClO a pour concentration  $C_1 = 0,80 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

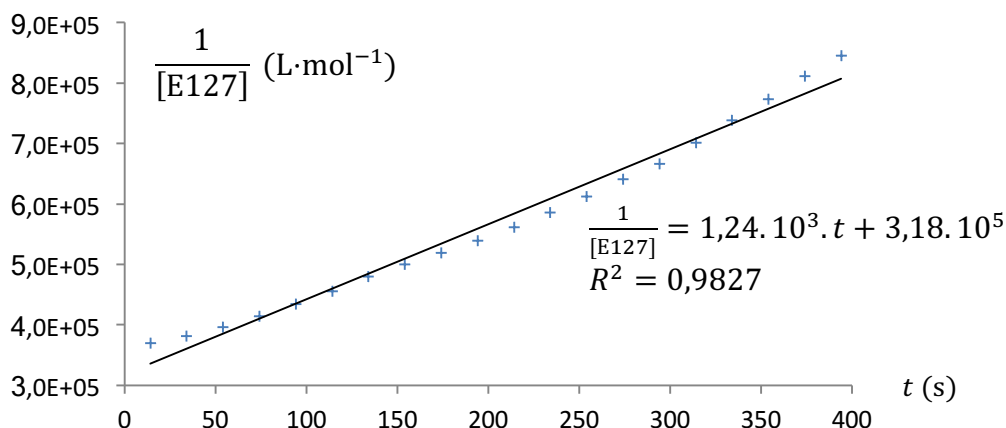
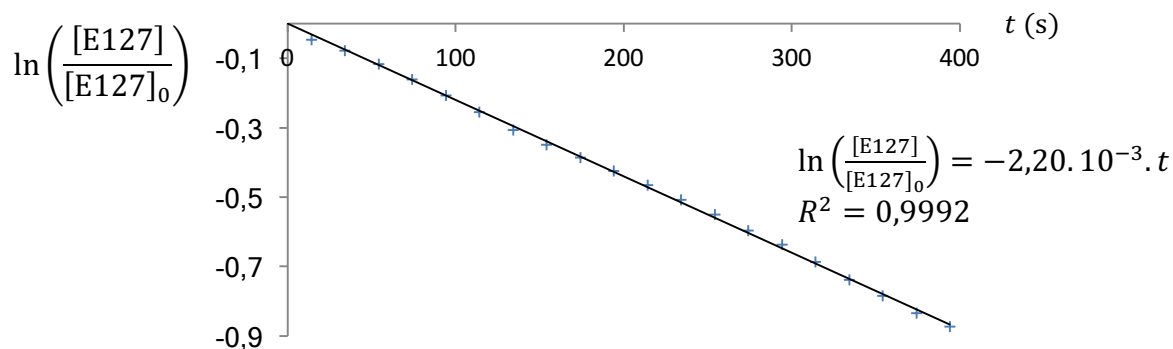
À chacune des quatre solutions précédentes, on ajoute à un instant pris comme origine des temps 10,0 mL d'une solution aqueuse d'érythrosine B (E127) de concentration  $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (la concentration initiale en érythrosine B après mélange vaut donc  $[\text{E127}]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). On suit alors l'évolution temporelle de l'absorbance à 530 nm, longueur d'onde pour laquelle on considère que seul le colorant azoïque absorbe. La décoloration de la solution est due à la réaction supposée totale d'équation :



Connaissant le coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon$  de l'érythrosine B à cette longueur d'onde ( $\varepsilon = 8,2 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), on détermine l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B.

On suppose que la réaction admet un ordre, c'est-à-dire que loi de vitesse s'écrit sous la forme :  $v = k[\text{E127}]^\alpha[\text{ClO}^-]^\beta$ .

- 9) En comparant les concentrations initiales de réactifs, proposer une expression simplifiée de la loi de vitesse. On note  $k_{app}$  la constante de vitesse apparente : donner son expression en fonction de l'une des concentrations initiales.
- 10) Dans l'hypothèse où  $\alpha$  est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.
- 11) Dans l'hypothèse où  $\alpha$  est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.



12) À partir des deux courbes précédentes obtenues à partir de la solution ①, déterminer la valeur probable de  $\alpha$ . En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{app}^{\textcircled{1}}$  à 298 K.

On exploite de même les résultats des manipulations ①, ②, ③ et ④.

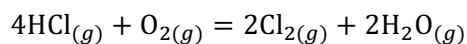
Solution	①	②	③	④
$[\text{ClO}^-]_0$ (mol · L <sup>-1</sup> )	0,0800	0,160	0,240	0,320
$k_{app}$ (unité S.I)	?	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$6,71 \cdot 10^{-3}$	$8,82 \cdot 10^{-3}$

Pour une manipulation analogue correspondant à une concentration initiale en ions hypochlorite  $[\text{ClO}^-]_0$  égale à  $1,00 \cdot 10^{-1}$  mol · L<sup>-1</sup>, la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  serait égale à  $2,71 \cdot 10^{-3}$  (unité S.I.)

13) Au moyen du papier millimétré fourni et de votre calculatrice, déterminer si l'expression de  $k_{app}$  établie à la question 9 est vérifiée par ces résultats expérimentaux. Si oui, donner la valeur plausible de l'ordre partiel  $\beta$  et la valeur de la constante de vitesse  $k$  à 298 K.

### Optimisation du procédé Deacon

En présence d'un catalyseur à base de sulfate ou de chlorure de cuivre déposé sur de la pierre ponce, le dichlore peut être préparé vers 800 K par oxydation du chlorure d'hydrogène selon la réaction de Deacon, dont on note  $K^\circ$  la constante d'équilibre à cette température :



On considère un système contenant :

- une quantité  $n_1$  de chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}_{(g)}$  ;
- une quantité  $n_2$  de dioxygène  $\text{O}_{2(g)}$  ;
- une quantité  $n_3$  de dichlore  $\text{Cl}_{2(g)}$  ;

- une quantité  $n_4$  d'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  ;
- une quantité  $n_5$  de diazote  $\text{N}_{2(g)}$ .

On désigne par  $n_{tot}$  la quantité de matière totale de gaz et  $p$  la pression dans l'enceinte.

- 14) Exprimer le quotient de réaction  $Q$  en fonction de  $n_1, n_2, n_3, n_4, n_{tot}, p$  et  $p^\circ$ .
- 15) La réaction de Deacon peut-elle dans certains cas conduire à une rupture d'équilibre ? Quel est le rôle du catalyseur ?
- 16) Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction si l'équilibre thermodynamique est initialement établi.

On fait subir au système initialement à l'équilibre thermodynamique une élévation de la pression, à température constante.

- 17) Prévoir comment varie le quotient de réaction si on suppose la composition constante. En déduire dans quel sens va évoluer la réaction de Deacon pour retrouver l'état d'équilibre.
- 18) Expliquer pourquoi, lors de la synthèse industrielle, la pression est malgré tout choisie égale à 1,0 bar.

On introduit dans le système initialement à l'équilibre thermodynamique du diazote (gaz inerte) à température et pression constantes.

- 19) Prévoir comment varie le quotient de réaction si on suppose la composition constante. En déduire dans quel sens va évoluer la réaction de Deacon pour retrouver l'état d'équilibre.
- 20) Justifier, lors de la synthèse industrielle, l'emploi d'air plutôt que de dioxygène pur (obtenu par distillation de l'air liquide).

## PARTIE II

### (à traiter uniquement par les élèves de l'option PSI)

*Voir page suivante la partie réservée aux élèves de l'option PC*

On s'intéresse dans cette partie au couple d'oxydo-réduction  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  en solution aqueuse.

- 1) Écrire la demi-équation électronique associée à ce couple, en utilisant des ions  $\text{H}^+$  pour l'équilibrer.
- 2) En déduire l'expression du potentiel  $E$  d'une électrode basée sur ce couple, par application de la loi de Nernst, en fonction des concentrations des différents ions.

*Rappel* : Pour une demi-équation électronique générale  $s\text{Ox} + ze^- + \sum_i s_i A_i \rightleftharpoons s'\text{Red} + \sum_j s'_j A'_j$ , la loi

de Nernst donne :  $E = E^\circ + \frac{e^\circ}{z} \log \left( \frac{a_{\text{Ox}}^s \cdot \prod_i a_{A_i}^{s_i}}{a_{\text{Red}}^{s'} \cdot \prod_j a_{A'_j}^{s'_j}} \right)$ , où  $E^\circ$  est appelé potentiel standard et où  $e^\circ$  est une

constante dépendant uniquement de la température.  $E$  et  $E^\circ$  sont définis par rapport à l'ESH.

On dispose au laboratoire :

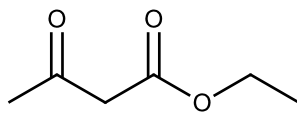
- du solide ionique de formule  $\text{KIO}_3$  ;
- du solide ionique de formule  $\text{KI}$  ;
- d'une pissette d'eau distillée, dans laquelle a été dissous un tampon, permettant de maintenir le pH à la valeur constante 7,0 (rappel : on a alors toujours  $[\text{H}^+] = 10^{-7,0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

- 3) Proposer un protocole détaillé permettant de s'assurer que la loi de Nernst liant le potentiel  $E$  aux concentrations  $[\text{IO}_3^-]$  et  $[\text{I}^-]$  est bien vérifiée et de déterminer les constantes  $E^\circ$  et  $e^\circ$ .  
*On précisera la méthode de préparation des solutions, on dessinera le montage électrique à réaliser et on explicitera la méthode d'exploitation des données.*

## PARTIE II

### (à traiter uniquement par les élèves de l'option PC)

On souhaite greffer des groupes phényle sur la molécule d'acétoacétate d'éthyle A :



A

Pour cela, on doit tout d'abord synthétiser l'organomagnésien Ph – MgBr, puis le mettre en présence de A.

#### Préparation de l'organomagnésien Ph – MgBr

- 1) Écrire la formule développée du groupe phényle Ph.
- 2) Écrire l'équation de la réaction à mettre en œuvre pour synthétiser Ph – MgBr, en précisant le solvant choisi.
- 3) Dessiner le montage à réaliser pour cette synthèse et en donner le protocole détaillé en justifiant brièvement les précautions prises.

#### Réaction entre Ph – MgBr et l'acétoacétate d'éthyle A

On introduit progressivement la solution de magnésien que l'on vient de préparer dans une solution contenant un équivalent d'acétoacétate d'éthyle.

- 4) Compléter la phrase suivante : « La réaction entre Ph-MgBr et A est sous contrôle .....  
Comme la fonction cétone est plus ..... que la fonction ester, c'est avec elle que l'organomagnésien réagit majoritairement. »
- 5) Écrire le mécanisme simplifié de la réaction majoritaire entre Ph-MgBr et A.

On procède alors à l'hydrolyse acide avec une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

- 6) Écrire l'équation qui se produit, la justifier grâce à une échelle de  $\text{p}K_a$  et donner le produit final majoritaire de cette synthèse.

NOM :

