

PCSI 2016/2017 option PSI

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

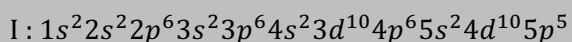
PARTIE I : Autour des dérivés halogénés

Quelques aspects de la chimie des halogènes

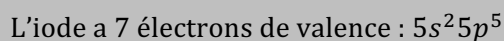
1) La famille des halogènes regroupe les éléments de la colonne n°17 de la classification périodique, qui est la 5^{ème} colonne du bloc p. Leur configuration électronique fondamentale se termine donc par ... p^5 dans l'ordre de remplissage de Klechkowski.

Par ailleurs, le premier halogène, le fluor, est dans la deuxième période du tableau. Comme l'iode est le quatrième halogène, on en déduit qu'il appartient à la cinquième période. Son nombre quantique principal le plus élevé est donc $n_{max} = 5$.

On en déduit la configuration électronique de l'iode en remplissant les orbitales atomiques (OA) dans l'ordre de la règle de Klechkowski, jusqu'à la première fin en p^5 contenant des OA de $n = 5$:



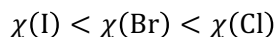
Les électrons de valence d'un atome sont ceux des OA de nombre quantique principal n le plus élevé (ici $n = 5$) et ceux d'éventuelles OA incomplètes de n inférieur. Pour l'iode, toutes les OA internes sont complètes, les électrons de valence sont donc ceux de $5s$ et de $5p$:



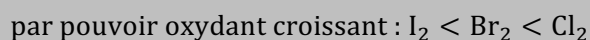
2) Colonne des halogènes :

$n = 2$	fluor (F)
$n = 3$	chlore (Cl)
$n = 4$	brome (Br)
$n = 5$	iode (I)

L'électronégativité χ croît de bas en haut dans une même colonne, donc :



L'électronégativité traduit l'affinité des atomes pour les électrons dans les liaisons chimiques. Le pouvoir oxydant d'un corps étant sa capacité à capter des électrons, on peut proposer une corrélation entre le pouvoir oxydant des corps simples dihalogènes et l'électronégativité des éléments. Ainsi :



3) Cette question porte sur un TP classique du programme. Le tableau fourni rappelle les différentes espèces chimiques à mettre en présence, et leurs couleurs, qui permettent de les identifier visuellement. Les espèces constituent les couples Ox/Red suivants en solution aqueuse : Cl_2/Cl^- ; Br_2/Br^- et I_2/I^- . En mettant en présence l'oxydant d'un couple avec le réducteur d'un autre, on peut déterminer, selon qu'une réaction se produit ou non, quel est le meilleur oxydant des deux couples.

Le protocole est le suivant :

- Préparer six tubes à essais : deux contenant une solution de chlorure de potassium ($\text{K}_{(aq)}^+$ et $\text{Cl}_{(aq)}^-$), deux contenant une solution de bromure de potassium ($\text{K}_{(aq)}^+$ et $\text{Br}_{(aq)}^-$) et deux contenant une solution

d'iodure de potassium ($K_{(aq)}^+$ et $I_{(aq)}^-$).

- Sous la hotte et avec des gants de protection, introduire quelques gouttes de solution aqueuse de dihalogène ($Cl_{2(aq)}$ ou $Br_{2(aq)}$ ou $I_{2(aq)}$) dans les tubes précédents, de telle sorte que chaque halogénure X^- soit mis en présence des deux autres dihalogènes X'_2 , selon le tableau suivant :

	$Cl_{(aq)}^-$	$Br_{(aq)}^-$	$I_{(aq)}^-$
$Cl_{2(aq)}$		tube 3	tube 5
$Br_{2(aq)}$	tube 1		tube 6
$I_{2(aq)}$	tube 2	tube 4	

- Agiter avec précaution chaque tube, observer la couleur et conclure

Les résultats sont les suivants : le tube 1 est orange et le tube 2 brun, qui sont les couleurs des dihalogènes que l'on a apportés. Ceci montre que ni Br_2 ni I_2 n'ont oxydé Cl^- .

Le tube 3 prend une couleur orange, ce qui montre qu'il s'est formé Br_2 , selon la réaction :

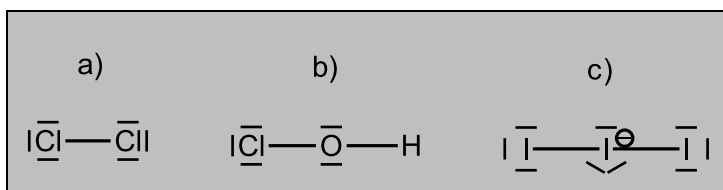
$Cl_2 + 2Br^- = Br_2 + 2Cl^-$. **Le dichlore est donc plus oxydant que le dibrome.**

Le tube 4 est brun, le diiode apporté reste inchangé et n'a pu oxyder Br^- .

Enfin, le tube 5 et le tube 6 deviennent tous les deux d'un brun intense, ce qui montre que du diiode s'est formé, selon : $Cl_2 + 2I^- = I_2 + 2Cl^-$ et $Br_2 + 2I^- = I_2 + 2Br^-$. **Le dichlore et le dibrome sont donc plus oxydants que le diiode.**

Ces expériences ont donc bien permis de mettre en évidence expérimentalement le classement des dihalogènes par pouvoir oxydant croissant établi à la question précédente.

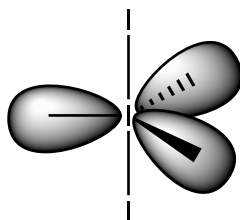
4) Structures de Lewis :



5) D'après la structure de Lewis de I_3^- , il y a 5 directions autour de l'atome central : 2 liaisons et 3 doublets non liants. Le type VSEPR est AX_2E_3 . La structure est donc dérivée de la **bipyramide à base triangulaire**.

Ceci correspond bien à une géométrie linéaire pour l'ion, les deux atomes d'iode périphériques se plaçant sur les liaisons axiales de la bipyramide et se retrouvant ainsi alignés.

Les doublets non liants, plus répulsifs, occupent les positions équatoriales :



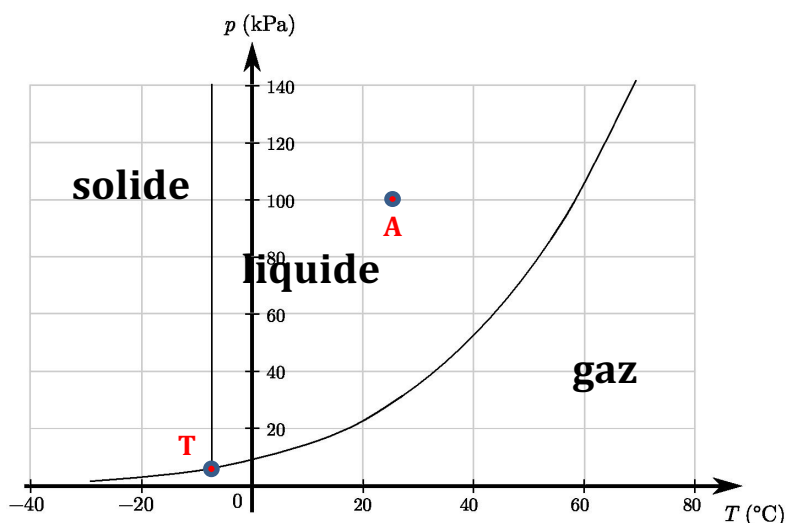
6) Les rayons atomiques augmentent lorsqu'on parcourt de haut en bas une colonne du tableau périodique. Ainsi : $R(Cl) < R(Br) < R(I)$. On en déduit une **polarisabilité croissante** des molécules dans le même ordre : $\alpha(Cl_2) < \alpha(Br_2) < \alpha(I_2)$.

Les molécules de dihalogènes étant apolaires, seules les forces de **van der Waals** de type **London** interviennent. Or ces forces sont **d'autant plus intenses que les molécules sont polarisables**. Ainsi :

- les molécules Cl_2 sont les moins liées entre elles, d'où l'état gazeux à température ambiante ;
- les molécules Br_2 sont davantage liées les unes aux autres par forces de van der Waals, ce qui à température ambiante conduit à maintenir le dibrome dans l'état condensé liquide ;

- enfin, I_2 étant la molécule la plus grosse et la plus polarisable, les forces de London y sont les plus intenses. Le diiode est alors un solide cristallisé à température ambiante.

7) Diagramme de phases :



Le point triple T (-7°C ; $0,07 \text{ bar}$) est le point pour lequel **les trois états physiques solide, liquide et gazeux coexistent en équilibre**.

8) On place sur le diagramme précédent le point figurant les conditions usuelles du laboratoire, soit $T = 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$ et $p \approx 1 \text{ bar} = 10^2 \text{ kPa}$ (point A).

On se rend compte que ce point est dans le domaine du **liquide**. Ce diagramme de phases est donc celui du seul dihalogène liquide dans ces conditions : le dibrome.

Le diagramme de phases fourni est celui du dibrome.

Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

9) On calcule la concentration apportée en ion hypochlorite ClO^- dans la solution 1, dans laquelle on a introduit $V_1 = 3,0 \text{ mL}$ de solution commerciale dans un volume total de $V_S = 30,0 \text{ mL}$:

$$[\text{ClO}^-]_{0,1} = \frac{C_1 V_1}{V_S} = 0,080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La concentration initiale en colorant est, quant à elle, de $[\text{E127}]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On a donc un **très large excès d'ion hypochlorite** : $[\text{ClO}^-]_{0,1} \gg [\text{E127}]_0$ avec un facteur supérieur à 10^4 ! On en déduit que la concentration en ions hypochlorite ne peut varier que de manière négligeable. On peut donc écrire qu'à tout instant : $[\text{ClO}^-] \approx [\text{ClO}^-]_{0,1} \approx \text{Cte}$.

On remarque que cette situation se retrouve dans toutes les solutions préparées, qui possèdent une concentration initiale en ions hypochlorite $[\text{ClO}^-]_{0,i}$ encore supérieure.

On est donc pour toutes les solutions en situation de **dégénérescence de l'ordre**. La loi de vitesse $v = k[\text{E127}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta$ peut se réécrire :

$$v = k_{app} [\text{E127}]^\alpha, \text{ avec } k_{app} = k [\text{ClO}^-]_{0,i}^\beta$$

10) Par définition de la vitesse de réaction, à partir de la dérivée temporelle de la concentration en érythrosine, on a :

$$v = - \frac{d[\text{E127}]}{dt}$$

Dans l'hypothèse d'un ordre $\alpha = 1$, la relation précédente s'écrit :

$$v = k_{app} [\text{E127}]$$

On en déduit l'équation différentielle suivie par la concentration de l'érythrosine B au cours du temps :

$$-\frac{d[\text{E127}]}{dt} = k_{app}[\text{E127}]$$

Pour résoudre cette équation, on peut l'écrire sous la forme :

$$\frac{d[\text{E127}]}{[\text{E127}]} = -k_{app}dt$$

On intègre alors entre l'instant $t = 0$, où la concentration initiale du colorant est $[\text{E127}]_0$, et un instant ultérieur quelconque :

$$\int_{[\text{E127}]_0}^{[\text{E127}]} \frac{d[\text{E127}]'}{[\text{E127}]'} = -k_{app} \int_0^t dt'$$
$$\ln[\text{E127}] - \ln[\text{E127}]_0 = -k_{app}t$$

Cette solution peut s'écrire sous la forme :

$$\ln\left(\frac{[\text{E127}]}{[\text{E127}]_0}\right) = -k_{app} \cdot t$$

11) Par définition de la vitesse de réaction, à partir de la dérivée temporelle de la concentration en érythrosine, on a :

$$v = -\frac{d[\text{E127}]}{dt}$$

Dans l'hypothèse d'un ordre $\alpha = 2$, la relation précédente s'écrit :

$$v = k_{app}[\text{E127}]^2$$

On en déduit l'équation différentielle suivie par la concentration de l'érythrosine B au cours du temps :

$$-\frac{d[\text{E127}]}{dt} = k_{app}[\text{E127}]^2$$

Pour résoudre cette équation, on peut l'écrire sous la forme :

$$\frac{d[\text{E127}]}{[\text{E127}]^2} = -k_{app}dt$$

On intègre alors entre l'instant $t = 0$, où la concentration initiale du colorant est $[\text{E127}]_0$, et un instant ultérieur quelconque :

$$\int_{[\text{E127}]_0}^{[\text{E127}]} \frac{d[\text{E127}]'}{[\text{E127}]'^2} = -k_{app} \int_0^t dt'$$
$$-\frac{1}{[\text{E127}]} - \left(-\frac{1}{[\text{E127}]_0}\right) = -k_{app}t$$

Cette solution peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{[\text{E127}]} = \frac{1}{[\text{E127}]_0} + k_{app} \cdot t$$

12) Le premier graphe consiste à tester si la loi modèle $\ln\left(\frac{[\text{E127}]}{[\text{E127}]_0}\right) = -k_{app} \cdot t$, caractéristique de l'ordre $\alpha = 1$, établie à la question 10, est suivie par les résultats expérimentaux.

On constate que les points sont tous très proches de la droite de régression linéaire, sont disposés sans

courbure apparente, et que le coefficient de corrélation est très bon ($R^2 = 0,9992$). De plus, il y a une vingtaine de points, le résultat est donc statistiquement fiable.

Le deuxième graphe consiste à tester si la loi modèle $\frac{1}{[E127]} = \frac{1}{[E127]_0} + k_{app} \cdot t$, caractéristique de l'ordre $\alpha = 2$, établie à la question 11, est suivie par les résultats expérimentaux. On constate que, dans ce cas, les points sont moins bien alignés que sur le graphe précédent, que le coefficient de corrélation est bien moins bon ($R^2 = 0,9827$), et surtout que les points sont disposés avec une **très nette courbure**. Cette disposition organisée ne peut être due au hasard : la loi modèle n'est pas correctement suivie.

En conclusion : l'hypothèse d'un ordre $\alpha = 1$ est correctement validée, et celle d'un ordre $\alpha = 2$ est rejetée.

La réaction est très probablement d'ordre $\alpha = 1$.

Par identification avec la loi modèle, le coefficient directeur de la droite de régression du premier graphe est assimilable à $-k_{app}$:

Pour la solution 1, on mesure : $k_{app} = 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

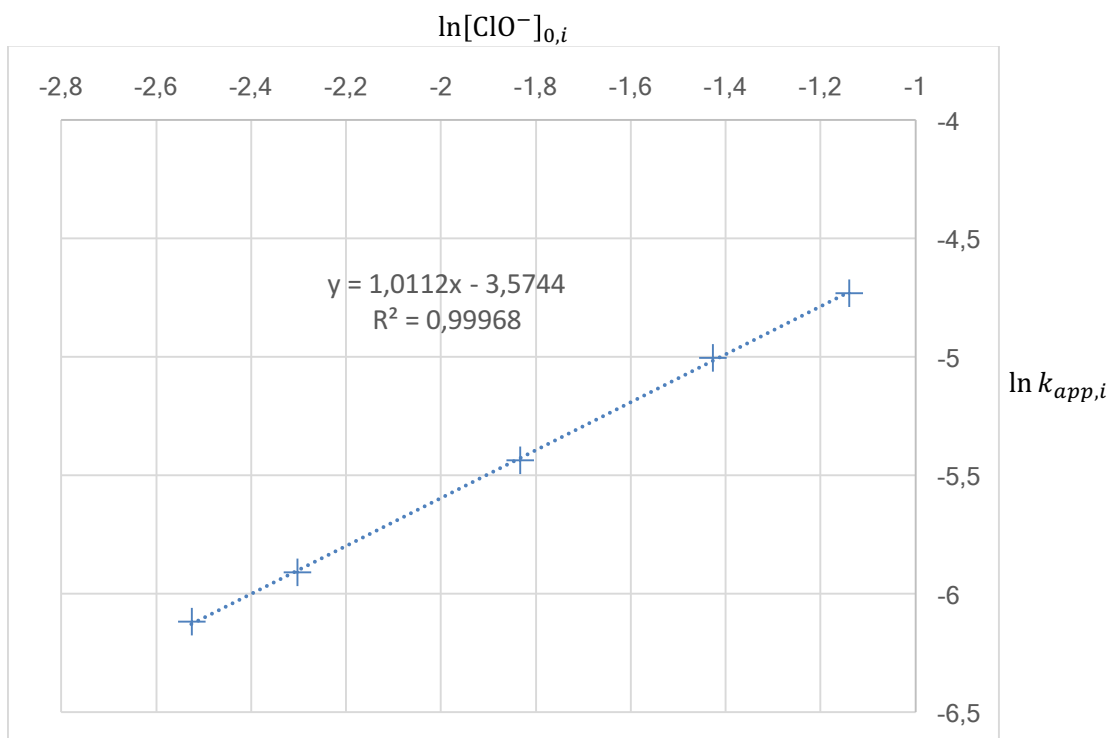
13) Selon la relation établie à la question 9, k_{app} dépend de la concentration initiale en ions hypochlorite selon :

$$k_{app,i} = k \cdot [\text{ClO}^-]_{0,i}^\beta$$

On dispose ici de 5 couples de valeurs ($[\text{ClO}^-]_{0,i}; k_{app,i}$) pour vérifier si cette loi est suivie et déterminer ses paramètres k et β . Pour cela, **on linéarise la loi** en passant au logarithme :

$$\ln k_{app,i} = \ln k + \beta \cdot \ln[\text{ClO}^-]_{0,i}$$

On place les 5 points ($\ln[\text{ClO}^-]_{0,i}; \ln k_{app,i}$) sur le graphe suivant :



Vérification de la loi affine de $\ln k_{app,i}$ en fonction de $\ln[\text{ClO}^-]_{0,i}$

On constate que les points sont très bien alignés, quasiment tous sur la droite de régression, avec un excellent coefficient de corrélation : $R^2 = 0,9997$. Même s'il n'y a que 5 points, on peut donc considérer

le résultat comme fiable, et en déduire, par identification avec la loi modèle :

Coefficient directeur : $1,01 \approx \beta$. On peut donc postuler que $\beta = 1$, cet ordre entier étant très fréquent.

Ordonnée à l'origine : $-3,57 \approx \ln k$. On en déduit : $k \approx 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

En conclusion de cette étude cinétique :

La décoloration de l'érythrosine par les ions hypochlorite est une réaction :
- d'ordre global $\alpha + \beta = 2$;
- d'ordres partiels $\alpha = 1$ et $\beta = 1$ par rapport à chacun des réactifs ;
- de constante cinétique $k \approx 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à 298 K.

Optimisation du procédé Deacon

14) Si on considère les gaz comme parfaits, le quotient réactionnel s'écrit en fonction des pressions partielles p_i de chaque gaz dans le mélange gazeux :

$$Q = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p^\circ}{p_{\text{HCl}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

... où $p^\circ = 1 \text{ bar}$ exactement désigne la pression standard.

Or, dans un mélange de gaz parfaits, la pression partielle de chaque gaz est sa fraction molaire multipliée par la pression totale, soit :

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} p$$

L'expression demandée du quotient réactionnel est donc :

$$Q = \frac{n_3^2 \cdot n_4^2 \cdot n_{\text{tot}} \cdot p^\circ}{n_1^4 \cdot n_2 \cdot p}$$

15) La réaction ne mettant en jeu que des gaz en mélange, **elle ne peut pas conduire à une rupture d'équilibre**, c'est-à-dire qu'**aucun constituant gazeux ne peut disparaître totalement**. En effet, le système évolue spontanément de telle sorte que Q se rapproche de K° ; or si l'une des quantités de matière de gaz venait à s'annuler, Q vaudrait 0 ou tendrait vers $+\infty$, ce qui est impossible sans passer par la valeur de K° .

Ainsi, on est sûr qu'en attendant suffisamment longtemps, on atteindra un état d'équilibre, où $Q = K^\circ$. La catalyseur a pour rôle **d'accélérer la réalisation de cet équilibre**, sans le modifier.

16) Si l'équilibre est initialement établi, alors, d'après la loi de l'équilibre chimique :

$$Q = K^\circ$$

17) D'après la relation établie à la question 14, si on augmente la pression p et que les quantités de matière sont constantes, **Q va diminuer**.

Comme on avait initialement équilibre, Q va devenir **inférieur à K°** .

La réaction va donc évoluer dans le sens direct pour retrouver l'équilibre.
Une augmentation de pression favorise la formation du dichlore.

18) La question précédente suggère qu'on a intérêt à travailler à pression élevée pour favoriser la formation du dichlore. Cependant, le gain en rendement qu'on peut en attendre est probablement insuffisant par rapport aux inconvénients engendrés : coût énergétique, augmentation des risques (explosion, fuites...).

19) Si on ajoute du diazote, qui est un gaz inerte, ne figurant pas dans l'équation de la réaction, la valeur de n_{tot} augmente. D'après la relation établie à la question 14, à pression et autres quantités de matière constantes, cela entraîne une **augmentation de Q** .

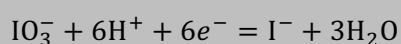
Comme on avait initialement équilibre, Q va devenir **supérieur à K°** .

La réaction va donc évoluer dans le sens indirect pour retrouver l'équilibre.
Un ajout de diazote défavorise la formation du dichlore.

20) La question précédente suggère qu'on n'a pas intérêt à travailler en présence de diazote. Cependant, l'emploi de dioxygène pur plutôt que d'air est beaucoup plus coûteux, et sans doute non rentable dans le cas présent, malgré l'augmentation du rendement attendue.

PARTIE II : Loi de Nernst

1) Demi-équation électronique du couple IO_3^-/I^- équilibrée avec H^+ :



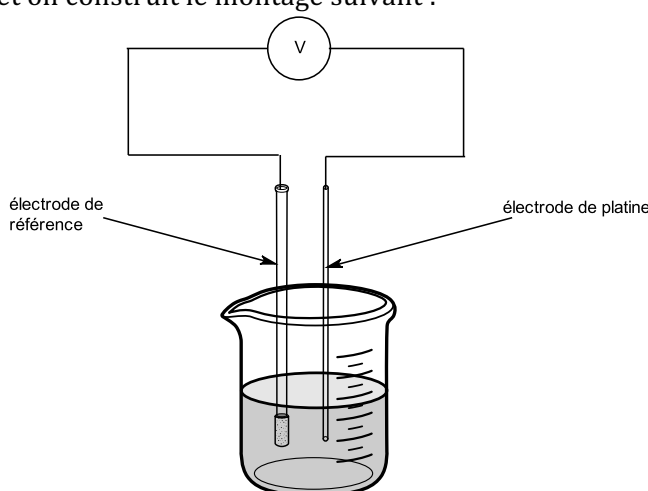
2) Si la solution est assez diluée, l'activité du solvant eau vaut 1 et celle d'un soluté X est assimilable à sa concentration ($a_X = \frac{[X]}{c^\circ}$, où $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est la concentration unitaire). La loi de Nernst s'écrit alors :

$$E = E^\circ + \frac{e^\circ}{6} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^6}{[\text{I}^-] \cdot (c^\circ)^6} \right)$$

E° est le potentiel standard associée à la demi-équation électronique et $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 25°C .

3) Première phase : on prépare un grand nombre de solutions de concentrations diverses en ions IO_3^- et I^- (d'ordres de grandeur compris entre 10^{-4} et $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et dans des rapports très divers) et de pH connus. Pour cela, pour chaque solution i , on apporte une masse $m_{1,i}$ de KIO_3 et une masse $m_{2,i}$ de KI dans une fiole jaugée et on complète au trait de jauge avec la solution tampon en agitant régulièrement.

Deuxième phase : on mesure le potentiel de chacune des solutions préparées. Pour cela, on introduit la solution dans un becher et on construit le montage suivant :



On mesure ainsi, $E_{pile,i} = E_i - E_{ref}$, dont on déduit : $E_i = E_{pile,i} + E_{ref}$

Troisième phase : Le pH étant fixé à la valeur 7,0 pour toutes les solutions grâce au tampon, la loi à vérifier peut s'écrire :

$$E_i = E^\circ - e^\circ \cdot \text{pH} + \frac{e^\circ}{6} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-]_i}{[\text{I}^-]_i} \right)$$

Pour vérifier cette loi affine, on porte donc sur un graphe les points E_i en fonction de $\log\left(\frac{[IO_3^-]_i}{[I^-]_i}\right)$.

On fait une régression linéaire, on trace la droite de régression $y = ax + b$, on juge de la qualité de l'alignement des points en commentant leur disposition par rapport à la droite de régression, après avoir placé les barres d'erreur associées à chaque point ($\pm 0,005$ V usuellement)... et on conclut quant à la vérification de la loi.

Si l'alignement est satisfaisant, on assimile la pente à $a = \frac{e^\circ}{6}$ et l'ordonnée à l'origine à $b = E^\circ - e^\circ \cdot \text{pH}$.

On en déduit donc :

- la valeur de la constante e° : $e^\circ = 6a$;
- la valeur du potentiel standard : $E^\circ = b + e^\circ \text{pH} = b + 7e^\circ$