

Devoir Surveillé n°3

Durée : 4 heures

Les calculatrices personnelles sont interdites.

Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Les trois problèmes sont indépendants. Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Chimie :

Problème 1 (2 h) : Extrait CCP 2009

Problème 2 (1 h 30) : Extrait CCP 2012

Problème 3 (30 min) : Extrait Centrale-Supélec 2010

**CHIMIE****Durée : 3 heures**

Les calculatrices sont autorisées.

N.B : Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur la copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Instructions générales

Les annexes 1 et 2 sont à rendre avec la copie.

Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Le sujet se compose de 5 parties indépendantes qui peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. La numérotation des questions devra cependant être respectée.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à l'attribution de points.

Les données nécessaires à la réalisation de ce problème sont regroupées en début d'énoncé.

Notation : A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase liquide est noté $A_{(l)}$ et A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$.

LE MANGANESE

Données

Valeurs numériques :

$$\frac{R.T.\ln(x)}{F} = 0,06.\log(x) \text{ V, à } 298 \text{ K}$$

Température thermodynamique : $T(K) = t(^{\circ}C) + 273$

Potentiel de l'électrode de référence utilisée pour le dosage potentiométrique de la partie 5 :

$$E_{\text{réf}} = 0,245 \text{ V}$$

Masses molaires :

$$M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{Mn} = 55,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{Fe} = 56,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

Potentels standard d'oxydo-réduction à 298 K et à pH = 0 :

$$E^{\circ}(Mn_{(aq)}^{2+}/Mn_{(s)}) = -1,18 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(Mn_{(aq)}^{3+}/Mn_{(s)}) = 1,50 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(MnO_{4(aq)}^{-}/Mn_{(aq)}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(MnO_{2(s)}/MnOOH_{(s)}) = 1,16 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(Zn(NH_3)_2^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}) = -0,89 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(I_{2(aq)}/I_{(aq)}^{-}) = 0,62 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}) = 0,08 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(H_2O_{(l)}/H_{2(g)}) = E^{\circ}(H_3O^{+}_{(aq)}/H_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$$

Produit de solubilité à 298 K :

$$Mn(OH)_{3(s)} : K_{s1} = 10^{-35,7}$$

Produit ionique de l'eau à 298 K :

$$K_e = 10^{-14}$$

Données thermodynamiques à 298 K :

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^{\circ}$ et entropie molaire standard S°_m :

	$O_{2(g)}$	$Mn_{(s)}$	$MnO_{2(s)}$
$\Delta_f H^{\circ} (kJ.mol^{-1})$	0	0	-520
$S^{\circ}_m (J.K^{-1}.mol^{-1})$	205	32	53

Partie 1 – Architecture moléculaire

L'élément manganèse possède un seul isotope représenté par le symbole $^{55}_{25}\text{Mn}$.

- I.1 Qu'appelle-t-on nombre de masse ? Numéro atomique ? Donner leurs valeurs dans le cas du manganèse.
- I.2 En déduire le nombre de protons, de neutrons et d'électrons pour l'atome $^{55}_{25}\text{Mn}$.
- I.3 Donner alors la configuration électronique dans leur état fondamental de l'atome de manganèse Mn ainsi que des ions Mn^{2+} et Mn^{3+} .
- I.4 Identifier les électrons de valence et de cœur pour l'atome de manganèse.
- I.5 En déduire la place de l'élément manganèse dans la classification périodique. A quelle famille chimique appartient-il ?

Partie 2 – Utilisation du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse : dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément manganèse tracé pour une concentration de travail $C_T = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en espèces solubles est donné en annexe 1. Seules les espèces $\text{Mn}_{(\text{s})}$, $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ sont prises en considération.

- II.1 En justifiant soigneusement votre réponse, attribuer chaque domaine A, B, C, D et E à chacune des espèces mentionnées ci-dessus.
- II.2 *Hydroxyde de manganèse (III)*
 - II.2.1 Ecrire l'équation de dissolution de l'hydroxyde de manganèse (III) $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ en milieu basique. Cette réaction, de produit de solubilité K_{s1} , sera notée réaction (1).
 - II.2.2 En utilisant le diagramme fourni en annexe 1, retrouver la valeur du produit de solubilité K_{s1} pour la réaction (1) à 298 K. Comparer avec la valeur figurant dans les données.
- II.3 *Couples de l'eau*
 - II.3.1 Donner les demi-équations rédox des couples de l'eau ainsi que les potentiels de frontière associés. A la frontière, les pressions partielles des gaz mis en jeu sont prises égales à 1 bar.
 - II.3.2 Tracer sur le diagramme donné en annexe 1 page 10/11, les deux droites correspondant aux couples de l'eau. On précisera le domaine de stabilité de chacune des espèces mises en jeu.
- II.4 *Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler*

Mode opératoire :

Dans un erlenmeyer, ajouter de l'eau jusqu'à ras bord, introduire 2 g de chlorure de manganèse (II) ($\text{MnCl}_{2(\text{s})}$), une dizaine de pastilles de soude ($\text{NaOH}_{(\text{s})}$) et un barreau aimanté. Boucher rapidement l'erlenmeyer de telle sorte qu'il n'y ait plus d'air au-dessus de l'eau. **On considèrera que le volume d'eau analysé est de 250 mL.**

Placer sous agitation pendant 45 minutes. Ajouter rapidement de l'acide sulfurique concentré jusqu'à obtenir un pH voisin de 1. Ajouter alors 3 g d'iodure de potassium ($\text{KI}_{(\text{s})}$) et laisser sous agitation pendant environ 5 minutes. L'augmentation de volume lors de l'ajout de l'acide sulfurique et de l'iodure de potassium est négligeable.

Prélever un volume $V_p = 50 \text{ mL}$ de la solution obtenue précédemment et l'introduire dans un bécher de 100 mL. Doser cette solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{ Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $c_\theta = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour un volume V_{eq} de solution de thiosulfate de sodium versé $V_{\text{eq}} = 8,2 \text{ mL}$.

On utilisera le diagramme potentiel-pH donné en annexe 1 pour répondre à certaines des questions suivantes.

II.4.1 Pour un pH inférieur à 6,5, le dioxygène dissous dans l'eau peut-il oxyder les ions $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$? Justifier.

II.4.2 *Réaction en milieu basique*

II.4.2.1 Quel est le rôle des pastilles de soude ? Sous quelle forme le manganèse (II) se trouve-t-il alors ?

II.4.2.2 La nouvelle espèce formée est-elle stable en présence de dioxygène ? Justifier, par une équation-bilan, la formation de $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$.

II.4.3 Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit lorsque le milieu est acidifié par l'ajout d'acide sulfurique.

II.4.4 Donner l'équation-bilan de la réaction qui se produit, en milieu acide, lorsque l'iodure de potassium est additionné. On précise que l'iodure de potassium est oxydé en diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ qui donne une coloration brune à la solution.

II.4.5 Le diiode formé est dosé par la solution de thiosulfate de sodium. Donner l'équation-bilan de la réaction de dosage.

II.4.6 En expliquant soigneusement la démarche, relier la quantité de matière de dioxygène dissous avec le volume V_{eq} de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

II.4.7 En déduire la concentration molaire puis massique en dioxygène dissous pour la solution étudiée.

II.4.8 Montrer par un calcul que le chlorure de manganèse (II) a été introduit en excès.

II.4.9. *Questions expérimentales*

II.4.9.1 Est-il nécessaire de mesurer avec une grande précision les masses de chlorure de manganèse (II) et de soude ?

II.4.9.2 Quelle verrerie utiliser pour prélever V_p ? Justifier.

II.4.9.3 A l'aide de quelle verrerie la solution de thiosulfate de sodium est-elle additionnée ?

Partie 3 – La pile Leclanché

Le schéma de la pile Leclanché est donné sur la figure 1. L'électrolyte est une solution saturée en chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$).

Les deux couples mis en jeu sont les couples $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ et $\text{MnO}_{2(\text{s})}/\text{MnOOH}_{(\text{s})}$.

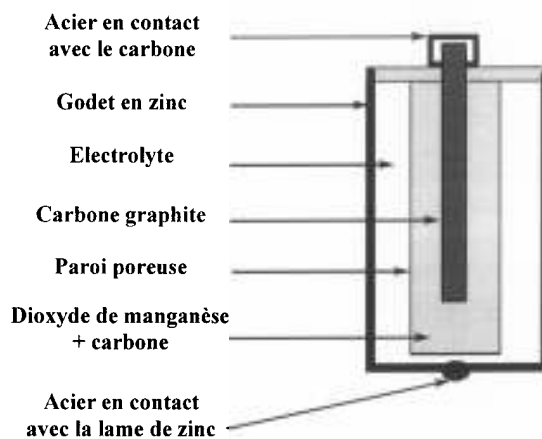


Figure 1 – Schéma de la pile Leclanché

- III.1 Ecrire la demi-équation rédox mise en jeu à chaque électrode (on pourra utiliser les potentiels standard pour prévoir le sens). En déduire l'équation globale de la réaction de fonctionnement de cette pile.
- III.2 Montrer que cette réaction est thermodynamiquement favorable en calculant sa constante d'équilibre.
- III.3 Quelle électrode joue le rôle d'anode ? De cathode ?
- III.4 Reproduire grossièrement le schéma de la pile. Comment mesurer la tension délivrée par cette pile ? Compléter alors le schéma de façon adéquate.
- III.5 Sur le schéma précédent, indiquer la polarité de la pile ainsi que le sens de circulation des électrons.
- III.6 Quel est le rôle de l'électrolyte ?
- III.7 Calculer la force électromotrice dans les conditions standard de cette pile.
- III.8 Ce type de pile peut se détériorer sans être utilisée. Par une comparaison judicieuse des potentiels standard, montrer que la réaction de réduction de l'eau est également envisageable. Ecrire la demi-équation rédox correspondante et préciser l'électrode où a lieu cette demi-réaction. Quel est alors le risque encouru si la pile est laissée trop longtemps dans un appareil sans être utilisée ?

Partie 4 – Obtention du manganèse métallique par aluminothermie

On prépare du manganèse de pureté satisfaisante par réduction d'un oxyde de manganèse par l'aluminium métallique. Ce type de méthode est appelé aluminothermie. Le dioxyde de manganèse MnO_2 est réduit en manganèse Mn tandis que l'aluminium Al est oxydé en alumine Al_2O_3 .

Pour les équations-bilans demandées, on prendra soin d'indiquer l'état physique de chaque constituant en précisant le domaine de température considéré. Pour ces équations-bilans, le **coefficient stoechiométrique pour le dioxygène sera pris égal à 1**.

IV.1 On souhaite tracer le diagramme d'Ellingham du couple MnO_2/Mn . On considère l'oxydation du manganèse en dioxyde de manganèse MnO_2 en présence de dioxygène gazeux. On admet que dans le domaine de température considéré, les deux espèces du manganèse sont solides. Cette réaction sera notée réaction (2).

IV.1.1 Donner l'équation-bilan de la réaction (2).

IV.1.2 Donner les expressions littérales de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction à 298 K.

IV.1.3 Donner les valeurs numériques de ces deux grandeurs.

IV.1.4 Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (2) en fonction de la température, en rappelant les hypothèses utilisées.

IV.1.5 Compléter l'annexe 2 page 11/11 en traçant, en fonction de la température, l'enthalpie libre standard de la réaction (2). On précisera le domaine de stabilité des deux espèces mises en jeu dans le domaine d'étude (300 K – 1200 K).

IV.1.6 L'équilibre (2) étant atteint, quelle est l'influence :

IV.1.6.1 D'une augmentation de pression à température constante ? Justifier.

IV.1.6.2 D'une augmentation de température à pression constante ? Justifier.

IV.2 On considère à présent l'oxydation de l'aluminium en alumine Al_2O_3 en présence de dioxygène gazeux (réactions (3) et (3')) :

Pour $T < 933 \text{ K}$: $\frac{4}{3} \text{Al}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ (3) $\Delta_r G_3^\circ = -1117 + 0,2083.T$ en kJ.mol^{-1}

Pour $T > 933 \text{ K}$: $\frac{4}{3} \text{Al}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} = \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ (3') $\Delta_r G_{3'}^\circ = -1132 + 0,2240.T$ en kJ.mol^{-1}

Les représentations graphiques de $\Delta_r G_3^\circ$ et $\Delta_r G_{3'}^\circ$ sont données sur l'annexe 2.

IV.2.1 Attribuer sur le graphe les domaines de stabilité des différentes espèces de l'aluminium. On précisera l'état physique de chaque constituant.

IV.2.2 En utilisant le tracé, pourquoi peut-on conclure que le manganèse peut être obtenu par aluminothermie à 900 K ? Cette réaction sera appelée réaction (4).

IV.2.3 Ecrire l'équation-bilan de la réaction (4). Le coefficient stoechiométrique du manganèse sera pris égal à 1.

IV.2.4 Calculer la valeur du quotient de réaction Q_4 . On précise que les solides sont non miscibles.

IV.2.5 Donner l'expression, en fonction de la température, de l'enthalpie libre standard de la réaction (4). Calculer sa valeur pour $T = 900 \text{ K}$.

IV.2.6 Rappeler le critère thermodynamique d'évolution spontanée d'un système en introduisant l'affinité chimique $\mathcal{A}$. L'équilibre thermodynamique est-il atteint pour la réaction (4) à 900 K ? Conclure quant à cette réaction à la température considérée.

IV.2.7 Calculer la température d'inversion de cet équilibre, notée T_i , c'est-à-dire la température pour laquelle $\mathcal{A}^\circ = 0$. Conclure.

**EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE TSI****CHIMIE****Durée : 3 heures**

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont autorisées

Instructions générales

Le sujet comporte une feuille recto-verso comprenant deux documents-réponse qui sera rendue avec la copie.

Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Le sujet se compose de quatre parties indépendantes qui peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. La numérotation des questions devra cependant être respectée.

Toutes les réponses doivent être clairement justifiées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à l'attribution de points.

Les données nécessaires à la réalisation de cette composition sont regroupées en début d'énoncé.

Notation : A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase liquide est noté $A_{(l)}$ et A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$.

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DU CHLORURE D'HYDROGENE HCl

Données

Numéros atomiques Z :

Cl : Z = 17 ; H : Z = 1 ; O : Z = 8

Masses molaires atomiques :

$M_H = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Potentels standard d'oxydo-réduction à 298 K :

$E_1^\circ(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}) = 1,60 \text{ V}$

$E_2^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 1,39 \text{ V}$

$E_3^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,62 \text{ V}$

$E_4^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = 0,09 \text{ V}$

$$\frac{RT \ln(x)}{F} = 0,06 \log(x) \text{ V où } T = 298 \text{ K.}$$

Produit ionique de l'eau à 298 K :

$K_e = 10^{-14}$

Masse volumique de l'eau à 298 K :

$\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G^\circ$ à 298 K.

Corps pur	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{HCl}_{(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	- 95,3	- 228,6	0

Partie III - Mélange de deux produits : une solution commerciale d'acide chlorhydrique avec de l'eau de javel

A. Etude du mélange

On dit souvent qu'il ne faut pas mélanger les produits ménagers, c'est en particulier le cas de l'eau de javel avec tout produit à base d'acide. Essayons de comprendre pourquoi. Le gaz dichlore est un gaz toxique irritant, pouvant entraîner des problèmes pulmonaires graves en cas d'inhalation. Une solution aqueuse de dichlore $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ peut libérer du dichlore $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ gazeux.

L'eau de javel est une solution aqueuse comportant du chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) et de l'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{ClO}^-_{(\text{aq})}$) en quantité équimolaire.

En annexe 1 (page 8), figure le diagramme potentiel-pH (E-pH) simplifié de l'élément chlore pour les espèces chimiques $\text{HClO}_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ et $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et pour une concentration de travail $C_T = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en élément chlore.

III.17- Indiquer les espèces chimiques auxquelles correspondent les domaines notés A, C et D. Le domaine B correspond à l'espèce $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$.

III.18- A l'aide du diagramme potentiel-pH, retrouver la valeur du pKa du couple acido-basique $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ et tracer le diagramme de prédominance de ce couple.

Quelle est l'espèce prédominante en milieu acide ?

III.19-

a- En utilisant le diagramme E-pH, prévoir l'évolution d'un mélange contenant les espèces A et C lors du passage en milieu très acide ($\text{pH} < 2,5$).

b- En s'aidant des deux demi-équations électroniques relatives aux couples A/B et B/C, écrire l'équation de la réaction entre les espèces A et C en milieu très acide.

c- Comment appelle-t-on la réaction mise en jeu entre les espèces A et C ? Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.

III.20- Lorsque $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ se forme au sein de la solution, un équilibre s'établit alors avec $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ qui se dégage de la solution. Conclure quant à la consigne de sécurité figurant sur les flacons d'eau de javel de ne pas mélanger un acide et de l'eau de javel.

B. Mise à profit de l'étude précédente pour le dosage d'une eau de Dakin.

L'eau de Dakin est un antiseptique vendu en pharmacie dont le nom provient du chimiste britannique Dakin. L'eau de Dakin est composée d'eau de javel à 1,5 degré chlorométrique et d'une petite quantité de permanganate de potassium; cette dernière donne la couleur rosée à la solution et la stabilise car elle peut vieillir et perdre ses principes actifs sous l'effet de la lumière. Cette eau de Dakin, qui n'est autre qu'une eau de javel très diluée, sert pour le lavage des plaies mais aussi des instruments médicaux.

On souhaite vérifier la teneur en chlore actif d'une eau de Dakin, condition nécessaire à son efficacité.

Définition de la teneur en chlore actif : masse en gramme de dichlore Cl_2 formé lorsqu'on verse un excès d'acide chlorhydrique dans 100 mL de la solution.

Protocole expérimental

1^{ère} étape : dilution de la solution mère au 1/5.

La solution commerciale S_{com} d'eau de Dakin pharmaceutique, indiquant 0,5 g de chlore actif est diluée 5 fois. On obtient la solution S_1 .

2^{ème} étape : réduction des ions $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$.

Dans un erlenmeyer, on introduit **dans cet ordre**, $V_1 = 20,0$ mL de solution S_1 , $V_2 = 10$ mL d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et 2 à 3 mL de solution d'acide chlorhydrique concentrée à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Les ions iodure ($\text{I}^-_{(\text{aq})}$) sont introduits en excès. Une couleur brune caractéristique du diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ est observée.

3^{ème} étape : dosage du diiode formé.

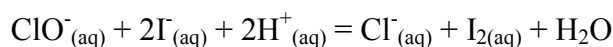
Le diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ formé est dosé ensuite par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration molaire $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Lorsque la solution devient jaune pâle, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon.

L'équivalence est détectée pour un volume versé $V_3 = 5,5$ mL.

III.21- A l'aide des données, écrire l'équation de réaction de dosage entre le diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ et les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$.

III.22- Déterminer alors la quantité de matière de $\text{I}_{2(\text{aq})}$ formé à la fin de la 2^{ème} étape.

III.23- Le diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ formé à la 2^{ème} étape est issu de la réaction suivante, considérée comme totale :



a- A l'aide des diagrammes E-pH de l'élément iode et de l'élément chlore superposés sur l'annexe 2 (page 9), justifier l'existence de cette réaction.

b- En déduire la quantité de matière d'ions ClO^- présents dans la solution S_1 , puis la concentration C'_{com} de la solution commerciale en ions ClO^- .

III.24- La teneur en chlore actif de l'eau de Dakin s'obtient en déterminant la masse de dichlore obtenue par la réaction suivante considérée comme totale :



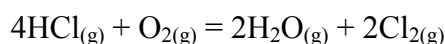
a- Quelle quantité de matière en $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ obtient-on par réaction de 100 mL de la solution commerciale avec une solution acide (en excès) ?

b- En déduire la teneur en chlore actif de la solution commerciale d'eau de Dakin.

c- Conclure quant à la composition de l'eau de Dakin fournie par le fabricant.

Partie IV- Utilisation du chlorure d'hydrogène en industrie pour l'obtention du dichlore

Le dichlore peut être obtenu par oxydation du chlorure d'hydrogène en phase gazeuse selon la réaction de Deacon effectuée sur catalyseur à base de chlorure cuivreux CuCl_2 . L'équilibre chimique qui en résulte, est noté :



L'étude se fait à 773 K, sous la pression totale $P = 1$ bar. On donne $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -114,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

IV.25- Calculer $\Delta_r G^\circ(298\text{ K})$ et en déduire $\Delta_r S^\circ(298\text{ K})$.

IV.26- Déterminer $\Delta_r G^\circ(T)$ en se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

IV.27- En déduire la valeur de $K^\circ(773\text{ K})$, constante d'équilibre à 773 K.

Le mélange initial est constitué d'un mélange équimolaire en $\text{HCl}_{(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}$. A l'équilibre, on définit x la fraction molaire de HCl consommé ; x représente la quantité de matière de HCl disparu à l'équilibre par rapport à la quantité de matière initiale de HCl.

IV.28- Etablir un tableau d'avancement faisant intervenir x , en prenant n_0 comme quantité de matière initiale pour HCl.

IV.29- a- Donner l'expression de K° en fonction des pressions partielles à l'équilibre des différents constituants intervenant dans la réaction et de P° (pression standard, égale à 1 bar).

b- En déduire la relation $K^\circ = \frac{x^4 P^\circ}{16(1-x)^4 P_{\text{O}_2}}$.

c- Déduire de l'expression précédente, l'expression de P_{O_2} en fonction de K° , P° et x . Cette expression de la pression partielle en O_2 est notée $P_{\text{O}_2(1)}$.

IV.30- En utilisant la relation entre P_{O_2} et P , la pression totale, montrer qu'à l'équilibre,

$$P_{\text{O}_2} = \frac{1 - \frac{x}{4}}{2 - \frac{x}{4}} P. \quad \text{Cette deuxième expression de la pression partielle en } \text{O}_2 \text{ est notée } P_{\text{O}_2(2)}.$$

Recherche de la valeur de la fraction molaire x de HCl à l'équilibre

L'égalité des deux expressions de P_{O_2} donne une équation du 4^{ème} degré que l'on souhaite résoudre graphiquement.

IV.31- A l'aide d'une calculatrice, calculer $P_{\text{O}_2(1)}$ et $P_{\text{O}_2(2)}$ pour x variant de 0,70 à 0,80 par pas de 0,2. Compléter le tableau du document réponse 2.

IV.32- Tracer les deux courbes $P_{\text{O}_2(1)} = f(x)$ et $P_{\text{O}_2(2)} = g(x)$ sur le document réponse 2 en choisissant comme échelle : 2 cm pour 0,02 unité de x en abscisse : 1 cm pour 0,1 unité de pression en ordonnée.

En déduire la valeur de la fraction molaire x de HCl à l'équilibre.

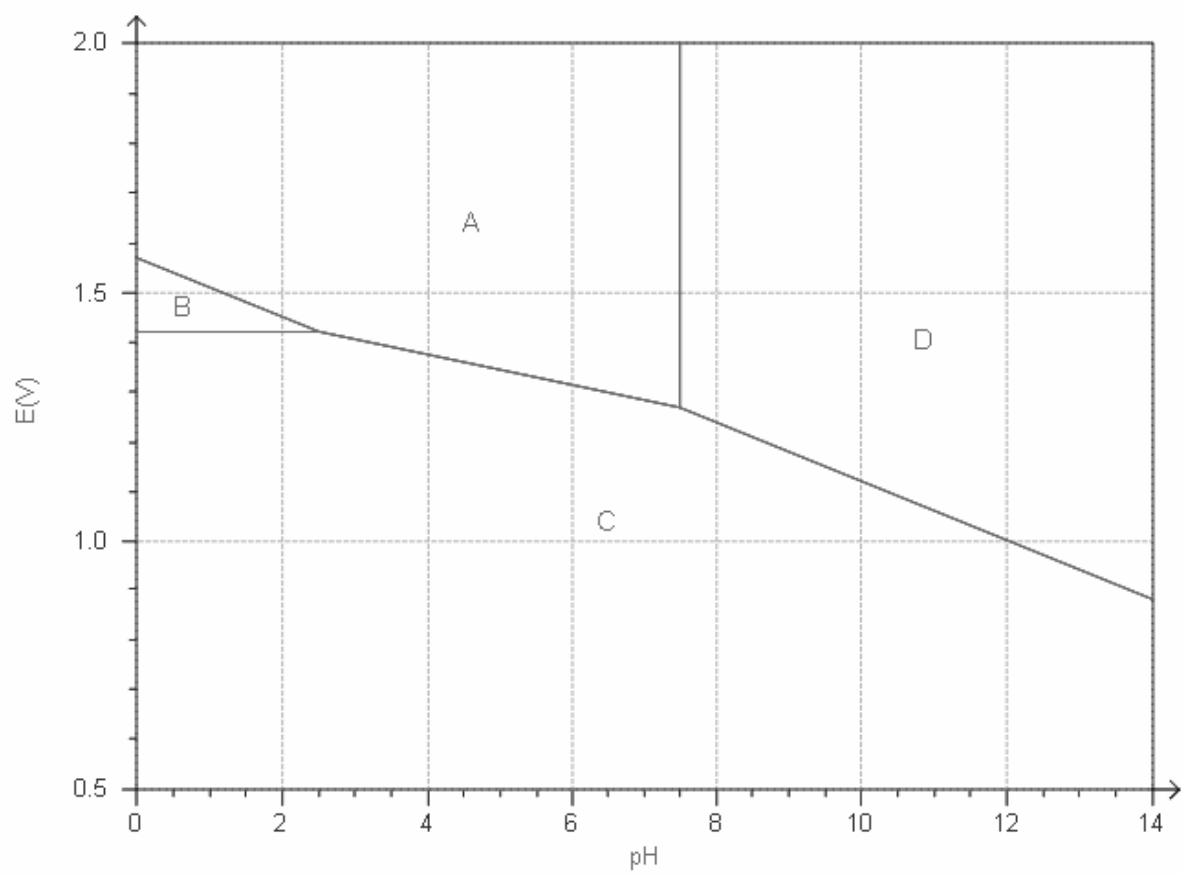
IV.33- On souhaite augmenter la valeur de x en faisant varier la pression totale. Pour $P = 2\text{ bar}$, tracer rapidement $P_{\text{O}_2(2)}$ pour cette pression totale et trouver la nouvelle valeur de x .

Ce résultat est-il conforme à la loi de modération ?

Fin de l'énoncé

Annexe 1

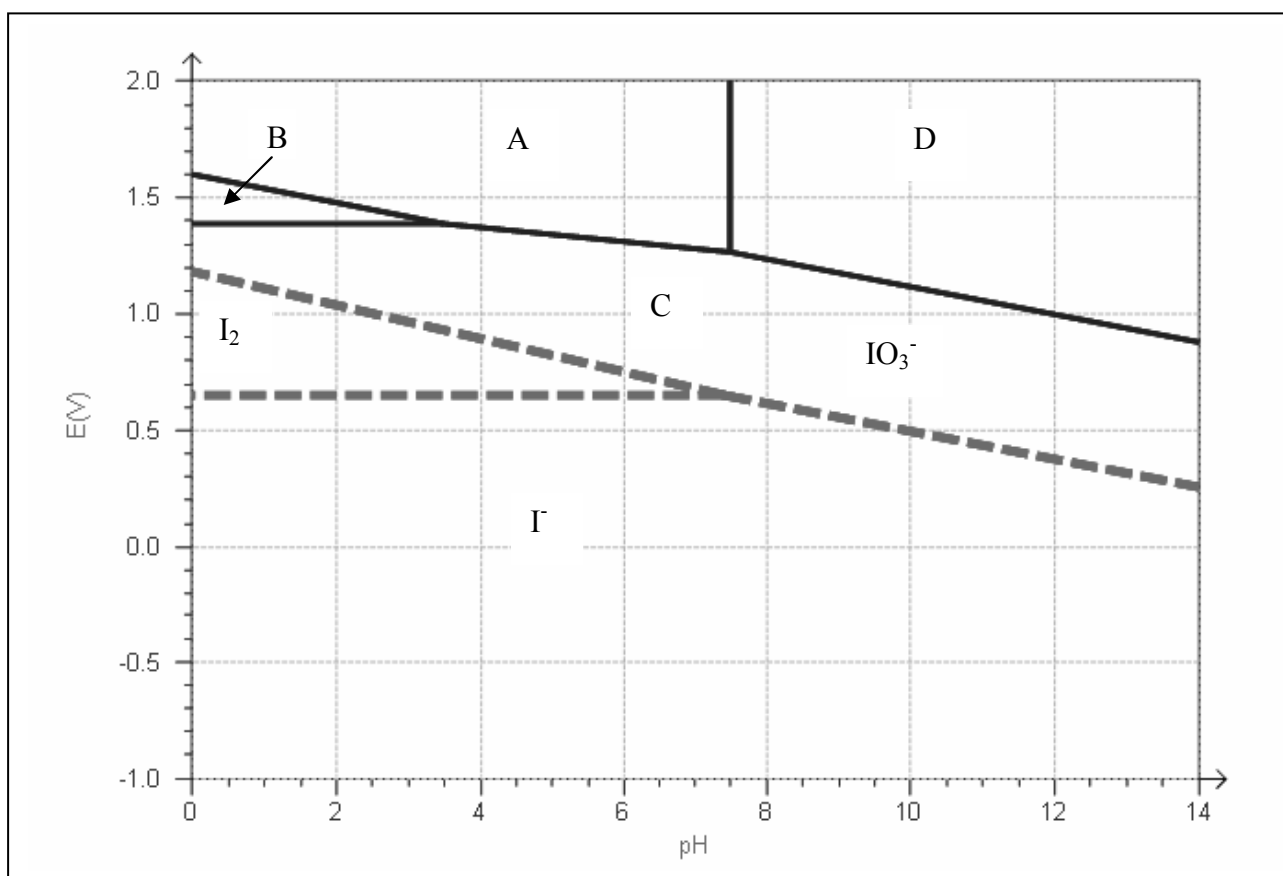
Diagramme E-pH du chlore pour une concentration de travail de $C_T = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$



Annexe 2

Diagramme E-pH de l'iode superposé à celui du chlore
pour une concentration de travail $C_T = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

- en trait plein : diagramme E-pH du chlore
- en trait pointillé : diagramme E-pH de l'iode.



CHIMIE

Calculatrices autorisées.

Les différentes parties peuvent être abordées dans un ordre quelconque et sont très largement indépendantes.

Le fer, avec une teneur en masse de 5%, est après l'aluminium le deuxième élément métallique (hors alcalins et alcalino-terreux) le plus répandu dans l'écorce terrestre. Il est présent principalement sous forme oxydée, Fe_2O_3 (hématite) ou parfois Fe_3O_4 (magnétite), avec des teneurs en fer comprises entre 30%, pour les minerais pauvres et 66%, pour les minerais riches. Environ 98% de la production minière de fer est destinée à l'élaboration de l'acier.

On trouve également cet élément dans l'hémoglobine ou la myoglobine, protéines assurant le transport du dioxygène chez les mammifères.

Données pour l'ensemble du problème :

- Tous les gaz sont supposés parfaits ;
- Numéros atomiques :
 $Z(C) = 6$; $Z(O) = 8$; $Z(F) = 9$; $Z(Cl) = 17$; $Z(Fe) = 26$; $Z(I) = 53$;
- Constantes des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Masses molaires :
 $M(Fe) = 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(C) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Arête de la maille cubique du fer α : $a_\alpha = 287 \text{ pm}$;
- Arête de la maille cubique du fer γ : $a_\gamma = 347 \text{ pm}$;
- Grandeurs thermodynamiques standard (supposées indépendantes de la température) :

Composés	$Fe_{(s)}$	$FeO_{(s)}$	$Fe_3O_{4(s)}$	$Fe_2O_{3(s)}$	$O_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-266	-1118	-824	0
$S_m^\circ(298 \text{ K})(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	27	58	146	87	205

II.B.7) Calculer à l'équilibre la valeur du rapport $\frac{\xi_1}{n}$ en supposant que la seule réaction qui se produit dans le milieu est la dimérisation.

Partie III - Diagramme d'Ellingham du fer et application

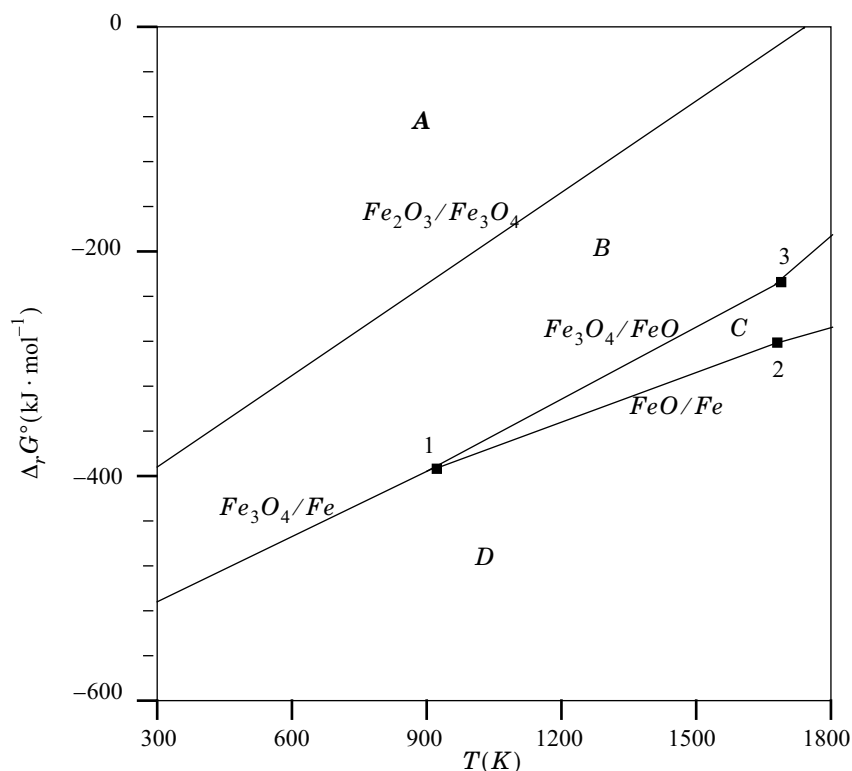


Figure 1 - Diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes

Le fer peut former trois oxydes : la wüstite FeO , la magnétite Fe_3O_4 et l'hématite Fe_2O_3 , qui est le constituant à base de fer de la majorité des minerais utilisés dans l'industrie. La réduction de cet oxyde peut alors être réalisée soit par réaction avec du monoxyde de carbone gazeux dans un haut-fourneau (le produit obtenu étant alors de la fonte, alliage de fer et de carbone), soit par réaction avec du dihydrogène gazeux dans le cas où il est nécessaire de produire de petites quantités de fer de haute pureté.

La détermination des conditions opératoires de ces réactions est déduite pour la partie thermodynamique de l'étude du diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes, représenté figure 1.

Sur celui-ci sont reportées les évolutions des enthalpies libres standard des réactions d'oxydation correspondant aux divers couples faisant intervenir le fer et/ou ses oxydes FeO , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 , dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, sur un intervalle de température compris entre 300 K et 1800 K et pour un nombre stœchiométrique algébrique égal à -1 pour le dioxygène gazeux.

III.A - Généralités

III.A.1) Écrire les équations-bilan correspondant aux quatre couples intervenant dans ce diagramme.

III.A.2) Rappeler la teneur de l'approximation d'Ellingham.

III.A.3) Justifier pourquoi les enthalpies standard de formation à 298 K du fer solide et du dioxygène gazeux sont nulles.

III.A.4) À quoi correspondent les points 2 et 3 ?

III.A.5) Commenter, sans calcul numérique détaillé, l'évolution des pentes observées en ces points pour les courbes correspondant aux couples FeO/Fe et Fe_3O_4/FeO .

III.B - Domaines de stabilités des divers oxydes

En-dessous de 1500 K, toutes les espèces intervenant dans le diagramme sont solides.

Nous nous placerons dans la suite toujours en-dessous de cette température.

III.B.1) Calculer les enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$ en fonction de la température pour les couples FeO/Fe et Fe_3O_4/FeO .

III.B.2) En déduire les coordonnées du point 1.

III.B.3) Quel phénomène est mis en évidence par cette intersection ? Justifier alors la prise en compte du couple Fe_3O_4/Fe pour une température inférieure à celle du point 1.

III.B.4) En déduire l'attribution correcte des domaines de stabilité **A**, **B**, **C** et **D** aux espèces Fe , FeO , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .

III.B.5) Sous quelle forme doit se trouver le fer solide dans l'air ambiant, où la pression partielle en dioxygène est égale à 0,20 bar, à 300 K ? On justifiera la réponse à l'aide des résultats de la question précédente.

... FIN ...

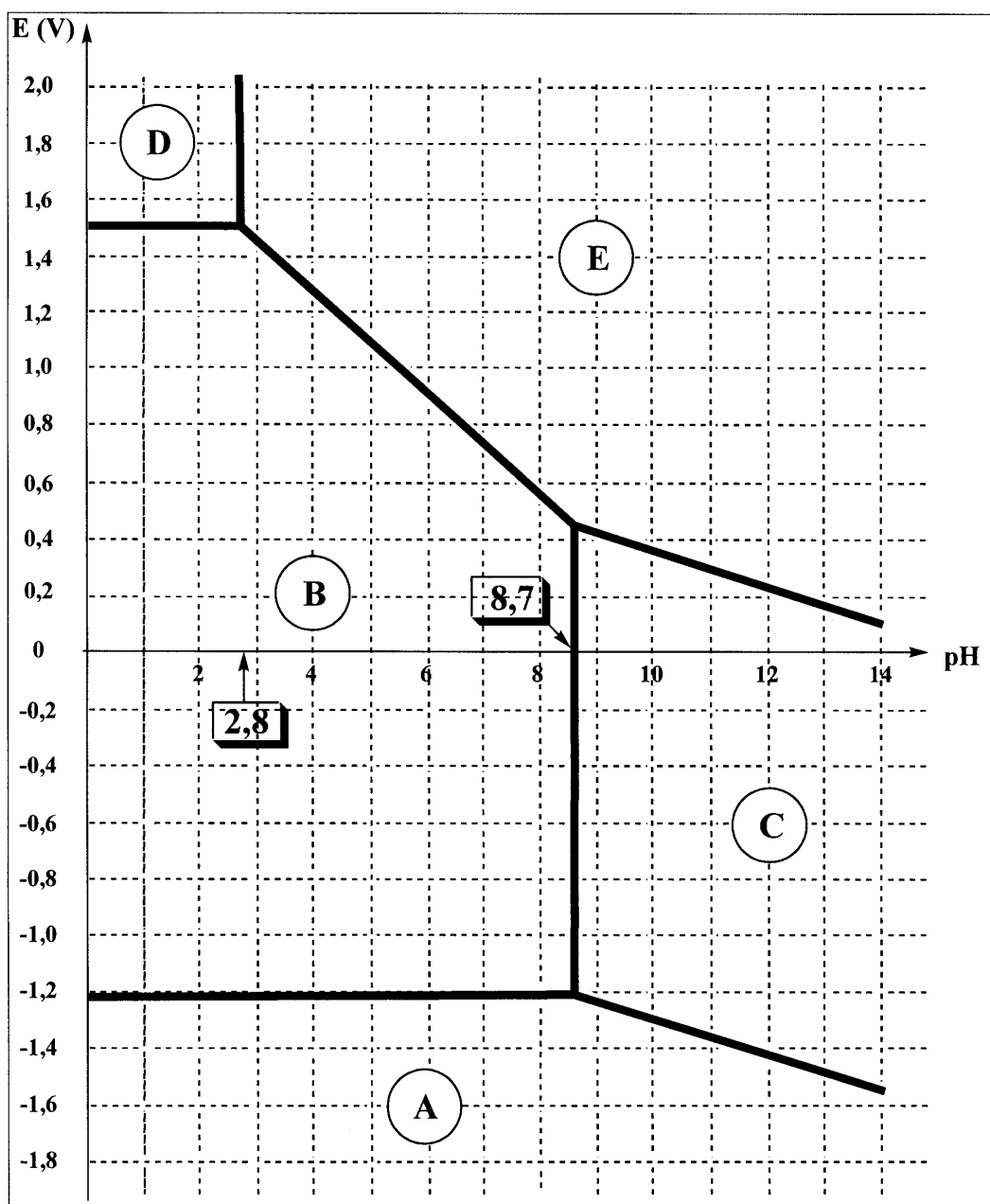
NE RIEN ÉCRIRE

DANS LA PARTIE BARRÉE

ANNEXE 1 : diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse

Conventions de tracé :

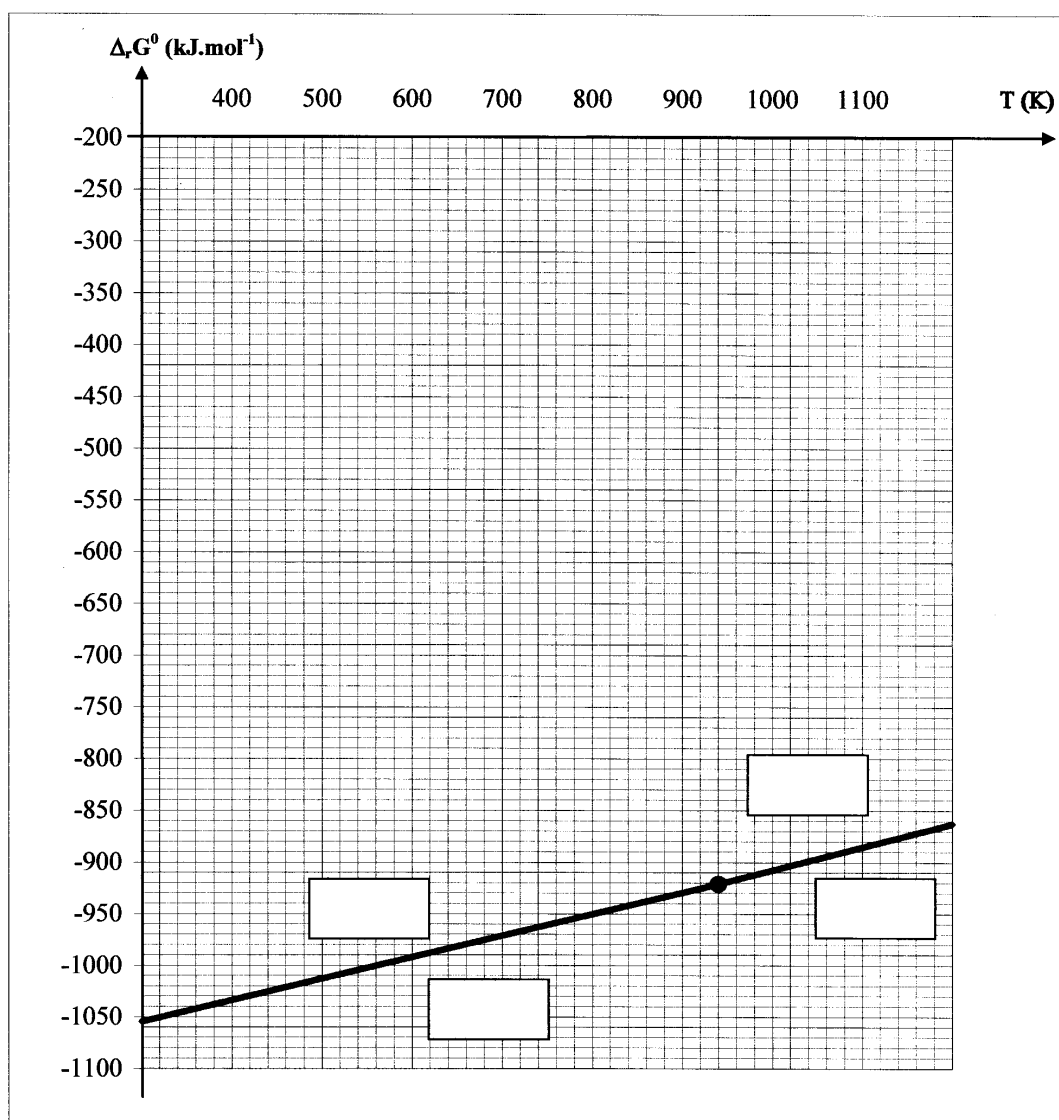
- La concentration totale en élément manganèse à l'état dissous est $C_T = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Sur une droite frontière séparant les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément manganèse dans chacune de ces deux espèces sont égales ;
- A la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute, la concentration de l'espèce dissoute est égale à la concentration de travail.

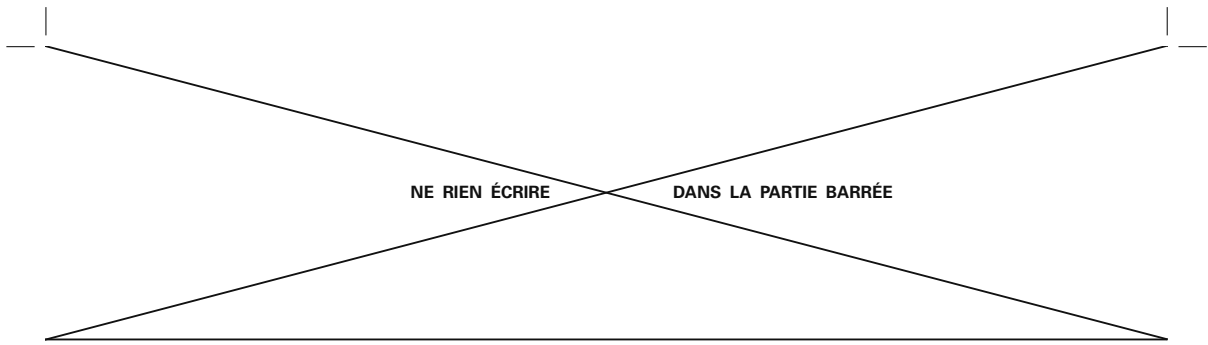


NE RIEN ÉCRIRE

DANS LA PARTIE BARREE

ANNEXE 2 : diagramme d'Ellingham





Document réponse 2

Tableau de la question **IV.31** à remplir :

X	0,70	0,72	0,74	0,76	0,78	0,80
$P_{O_2(1)}$ (bar)						
$P_{O_2(2)}$ (bar)						

Tracer les deux courbes $P_{O_2(1)} = f(x)$ et $P_{O_2(2)} = g(x)$ ci-dessous (question **IV.32**)

