

Correction de l'épreuve de chimie filière MP concours CCP session 2011

EL FILALI SAID
CPGE BENI MELLAL
MAROC

A ÉTUDE DE L'ÉLÉMENT HYDROGÈNE

A.1

A.1.1

La valeur numérique de la masse molaire du dihydrogène :

$$M_H = \frac{99,985 \times 1,007825 + 0,015 \times 2,014102}{100} \xrightarrow{\text{A.N}} M_H = 1,007976 \text{ g.mol}^{-1}$$

A.1.2

La masse volumique du dihydrogène gazeux :

$$\rho = \frac{MP}{RT} \xrightarrow{\text{A.N}} \rho = 0,1240639 \text{ kg.m}^{-3}$$

A.1.3

La fraction massique en deuterium dans l'hydrogène

$$y({}_1^2\text{H}) = \frac{m({}_1^2\text{H}) \times 0,015}{M(\text{H})} \xrightarrow{\text{A.N}} y({}_1^2\text{H}) = 0,03$$

A.2

A.2.1

Le nom de l'élément dont le noyau est émis lors de la désintégration du tritium : L'hélium ${}_2^3\text{He}$

A.2.2

la relation entre la période (T) d'un radioélément et sa constante de désintégration (λ).

$$\text{On a } \frac{dN}{dt} = -\lambda N \implies N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

D'autre part pour $t = T$ on a $N(T) = N_0/2$ donc (cinétique d'ordre 1)

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T}$$

A.2.3

Calcul de la constante de désintégration du tritium.

$$\lambda = 0,1784054619 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

A.2.4 Calcul du nombre d'atomes de tritium présents dans la source radioactive

$$N_o = \frac{m \times N_A}{m({}^3_1\text{H})} \xrightarrow{\text{A.N}} N_o = 0,199670 \cdot 10^{18}$$

A.2.5 l'activité de la source de tritium.

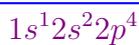
$$A(t=0) = A_o = \lambda \cdot N_o \xrightarrow{\text{A.N}} A_o = 0,3562218878 \cdot 10^9 \text{ Bq} = 0,9627618590 \cdot 10^{-2} \text{ Ci}$$

A.2.6 Calcul du temps, exprimé en années, au bout duquel l'activité de la source ci-dessus est divisée par 100.

$$t = \frac{2}{\lambda} \ln 10 \xrightarrow{\text{A.N}} t = 0,2581294394 \cdot 10^{10} \text{ (S)} = 81.85230828 \text{ années}$$

B ÉTUDE DE L'ÉLÉMENT OXYGÈNE

B.1 La structure électronique de l'atome O dans son état fondamental.



B.2 La composition du noyau de l'isotope ${}^{18}_8\text{O}$:

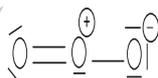
8 protons ; 10 neutrons

B.3 Formule de Lewis pour la molécule de dioxygène :



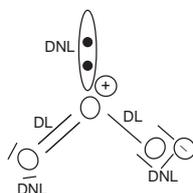
B.4

B.4.1 Formule de Lewis pour la molécule d'ozone.



$AX_nE_m \Rightarrow n = 2 \text{ et } m = 1$

B.4.2 Forme trigonale



Avec :DL (doublet liant) et DNL (doublet non liant)

B.4.3 Puisque la forme est trigonale donc l'angle théorique est de 120° mais l'existence du doublet non liant alors l'angle est de 117°

B.4.4 Formule de Lewis pour la molécule de peroxyde d'hydrogène



$$\text{n.o}(\text{O}) = -I$$

C DOSAGE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

C.1 La demi-équation électronique du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans le sens de la réduction.



C.2 Potentiel du couple peroxyde d'hydrogène / eau

C.2.1 Expression du potentiel pour une solution aqueuse contenant du peroxyde d'hydrogène à la concentration molaire C_B .

$$E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06\text{pH} + 0,03 \log C_B$$

C.2.2 Pour $C_B = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ on a :

C.2.2.1

$$\text{pH} = 2 \implies E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,61 \text{ (V)}$$

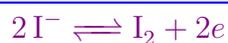
C.2.2.2

$$\text{pH} = 8 \implies E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,25 \text{ (V)}$$

C.2.2.3 Pour réaliser la réduction du peroxyde d'hydrogène, il est préférable de se placer en milieu acide puisque le potentiel E diminue lorsque le pH augmente (le pouvoir oxydant de H_2O_2 diminue)

C.3 Potentiel du couple diiode / iodure

C.3.1 La demi-équation électronique du couple I_2/I^- dans le sens de l'oxydation.

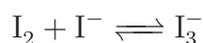


C.3.2 Calcul du potentiel de ce couple :

$$E(I_2/I^-) = E^{\circ}(I_2/I^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} \xrightarrow{\text{A.N}} E(I_2/I^-) \simeq 0,62 \text{ (V)}$$

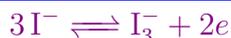
C.4 Complexation du diiode par les ions iodures

C.4.1 Calcul de la concentration molaire $[I_3^-]$ de la solution aqueuse : On a



$$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} \Rightarrow [I_3^-] = K[I_2] \cdot [I^-] \xrightarrow{\text{A.N}} [I_3^-] = 225 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

C.4.2 La demi-équation électronique du couple I_3^-/I^- dans le sens de l'oxydation.



C.4.3 Calcul du potentiel standard du couple I_3^-/I^- . On a :

$$K = 10^{\frac{n_1 \cdot n_2}{0,06} \Delta E^{\circ}} \Rightarrow E^{\circ}(I_3^-/I^-) = E^{\circ}(I_2/I^-) - 0,03 \log K \xrightarrow{\text{A.N}} E^{\circ}(I_3^-/I^-) = 0,53 \text{ (V)}$$

C.4.4 L'équation bilan traduisant l'oxydation des ions I^- en I_3^- par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide.



C.4.5 La constante d'équilibre de cette réaction

$$K = 10^{\frac{2}{0,06} (E^{\circ}(H_2O_2/H_2O) - E^{\circ}(I_3^-/I^-))} \xrightarrow{\text{A.N}} K = 2,15 \cdot 10^{41}$$

C.5 Dosage par le thiosulfate de sodium

C.5.1 La demi-équation électronique du couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ dans le sens de l'oxydation.



C.5.2 L'équation bilan traduisant la réduction des ions I_3^- , formés lors de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions iodures, par le thiosulfate.



C.5.3 le volume de solution de thiosulfate (V_T) qu'il faut verser pour réduire tous les ions I_3^- en I^- .

$$V_T = \frac{2m}{3C_T M} \xrightarrow{\text{A.N}} V_T = 40 \text{ mL}$$

D PRODUCTION DU DIHYDROGÈNE PAR VAPOREFORMAGE DU MÉTHANE

D.1

D.1.1 Calcul de l'enthalpie libre standard à T_1 de la réaction [1].

$$\Delta G_1^o = [G^o(\text{CO}) + 3G^o(\text{H}_2)] - [G^o(\text{CH}_4) + G^o(\text{H}_2\text{O})] \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta G_1^o = -52600 \text{ J.mol}^{-1}$$

D.1.2 La constante d'équilibre : $K_1^o(T_1)$.

$$K_1^o = \exp\left(-\frac{\Delta G_1^o}{RT}\right) \xrightarrow{\text{A.N}} K_1^o = 314,6$$

D.1.3 Expression de la constante d'équilibre $K_1^o(T_1)$, en fonction des pressions partielles à l'équilibre.

$$K_1^o = \frac{P(\text{CO}) \cdot P^3(\text{H}_2)}{P(\text{CH}_4) \cdot P(\text{H}_2\text{O})} \times \frac{1}{P^{o2}}$$

D.1.4 Calcul de l'enthalpie standard à T_1 de la réaction [1].

$$\Delta_r H^o = [H^o(\text{CO}) + 3H^o(\text{H}_2)] - [H^o(\text{CH}_4) + H^o(\text{H}_2\text{O})] \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r H_1^o = 225840 \text{ J.mol}^{-1}$$

D.1.5 $\Delta_r H_1^o > 0$: réaction endothermique.

D.1.6 L'influence, à pression constante, de la température sur l'avancement à l'équilibre de la réaction [1] : Une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique c'est à dire dans le sens direct et par conséquent une augmentation du coefficient d'avancement χ .

D.1.7 L'influence, à température constante, de la pression totale sur l'avancement à l'équilibre de la réaction [1].

Lorsqu'on augmente la pression totale l'équilibre se déplace dans le sens d'une diminution du nombre de moles, c'est à dire le sens indirect donc diminution du coefficient d'avancement χ .

D.1.8 Calcul de l'entropie standard à T_1 de la réaction [1].

$$\Delta_r G_1^o = \Delta_r H_1^o - T \Delta_r S_1^o \implies \Delta_r S_1^o = \frac{\Delta_r G_1^o - \Delta_r H_1^o}{T} \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r S_1^o = 253,13 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

D.1.9 Le signe de cette entropie standard de réaction était prévisible d'après le second principe (l'entropie ne peut qu'augmenter)

D.2 Calcul de la constante d'équilibre $K_2^o(T_1)$ de la réaction [2].
Calculons d'abord

$$\Delta_r G_2^o = [G^o(\text{CO}_2) + G^o(\text{H}_2)] - [G^o(\text{CO}) + G^o(\text{H}_2\text{O})] \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r G_2^o = 70 \text{ J.mol}^{-1}$$

La constante d'équilibre : $K_2^o(T_1)$.

$$K_2^o = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^o}{RT}\right) \xrightarrow{\text{A.N}} K_2^o \simeq 1$$

D.3 Faisons un bilan de matière pour chaque équilibre.

► Pour la réaction [1]

	CH ₄	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	CO	+	3H ₂
t=0	1		3		0		0
t _e	1 - χ_1		3 - χ_1		χ_1		χ_1

► Pour la réaction [2]

	CO	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	CO ₂	+	H ₂
t'=0	χ_1		χ_1		χ_1		3 χ_1
t' _e	$\chi_1 - \chi_2$		3 - $\chi_1 - \chi_2$		χ_2		3 $\chi_1 - \chi_2$

D.3.1

X	CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂	CO ₂
n(mol)	0,035	1,735	0,665	3,195	0,3

Le nombre de mole total est $n_T = 4 + 2\chi_1 = 5,93$

D.3.2 Les valeurs des quotients des réactions

$$Q_1 = 253,920 \quad ; \quad Q_2 = 0,831$$

D.3.3 Comparaison

$$Q_1 < K_1^o \quad ; \quad Q_2 < K_2^o$$