

Correction de l'épreuve de chimie filière TSI concours CCP session 2012

EL FILALI SAID

CPGE BENI MELLAL

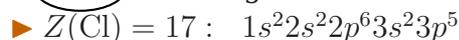
MAROC

= elfilalisaid@yahoo.fr =

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DU CHLORURE D'HYDROGÈNE

Partie I : Autour de l'élément chlore

I.1 Configuration électronique :

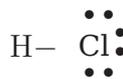


► Puisque les électrons de valence sont les électrons des sous couches externes alors ils sont : $3s^2 3p^5$: 7 électrons de valence.

I.2 le chlore tend à remplir la sous couche 3p, donc accepte un électron et devient Cl^- .

I.3 Schéma de Lewis :

a HCl : on a $N_d = \frac{1}{2}(1 + 7) = 4$ c'est à dire la molécule possède 4 doublets(liants et non liants) par conséquent



b ClO^- : on a $N_d = \frac{1}{2}(7 + 6 + 1) = 7$ c'est à dire l'ion possède 7 doublets(liants et non liants) et puisque l'oxygène est plus électronégatif que le chlore alors :



Partie II : La solution commerciale d'acide chlorhydrique

Détermination de la composition de la solution commerciale à partir de la donnée de l'étiquette.

II.4 Détermination de la masse minimale de chlorure d'hydrogène dissoute

► On a : $\rho = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{HCl})}{V} \Rightarrow m(\text{HCl}) = \rho V - m(\text{H}_2\text{O})$

► A.N :

$$m(\text{HCl}) = 150 \text{ g}$$

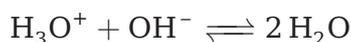
II.5**a** La réaction chimique :**b** l'espèce chimique acide est : H_3O^+ **II.6** La concentration molaire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})V} \xrightarrow{\text{A.N}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\min} = 4,11 \text{ mol.L}^{-1}$$

Dosage de la solution commerciale par suivi colorimétrique.

II.7

► L'équation de la réaction de dosage



► La constante d'équilibre à 298 K.

$$K_A = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_e} \xrightarrow{\text{A.N}} K_A = 10^{14}$$

► Cette réaction est une réaction de dosage puisque :

- Cinétiquement rapide (vérifiée)
- Thermodynamiquement totale ($K \gg 1$)

II.8**a** Puisque on a dosage d'un acide fort par une base forte alors

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} \implies \text{pH}(E) = 7$$

b L'indicateur coloré convenable est le Bleu de bromothymol (BBT) puisque la valeur du pH à l'équivalence appartient à sa zone de virage [6,0 – 7,6]

Dosage de la solution commerciale suivi par pH-métrie.

II.9 Tableau d'avancement :

	H_3O^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	H_2O
$V_b = 0$	$C_o V_o$		ε		
$0 < V_b < V_e$	$C_o V_o - C_b V_b$		ε		

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_o V_o - C_b V_b}{V_o + V_b}$$

II.10 L'expression littérale :

En utilisant la relation d'équivalence $C_o V_o = C_b V_{beq}$ on trouve

$$[H_3O^+] = \frac{C_b(V_{beq} - V_b)}{V_o + V_b}$$

II.11

a D'après la relation précédente

$$F(V_b) = [H_3O^+](V_o + V_b) = C_b(V_{beq} - V_b)$$

b La forme de la courbe représentant la fonction $F(V_b)$:

C'est une droite de pente négative ($-C_b$) et qui coupe l'axe des abscisses en $V_b = V_{beq}$

c Pour obtenir le volume équivalent V_{beq} il faut projeté la droite jusqu'à l'axe des abscisses ; l'intersection donne V_{beq}

II.12 Le volume équivalent

$$V_{beq} = 16,0 \text{ mL}$$

II.13 Détermination de la concentration molaire C_o :

D'après la relation d'équivalence on tire que

$$C_o = \frac{C_b V_{beq}}{V_o} \xrightarrow{\text{A.N}} C_o = 16.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

II.14 La concentration molaire C_{com} de la solution commerciale

$$C_{com} = 500C_o \xrightarrow{\text{A.N}} C_{com} = 8 \text{ mol.L}^{-1}$$

II.15 Détermination de la masse de chlorure d'hydrogène dissous dans 1L de la solution :

$$m(\text{HCl}) = C_{com} M(\text{HCl}) V \xrightarrow{\text{A.N}} m(\text{HCl}) = 292 \text{ g}$$

II.16 Le pourcentage massique de chlorure d'hydrogène dissous dans la solution :

$$P = \frac{292 \times 100}{1150} \xrightarrow{\text{A.N}} P = 25,34\%$$

L'information n'est pas correcte.

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

A Étude du mélange

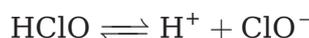
III.17

Les espèces chimiques auxquelles correspondent les domaines :

	Cl ⁻	Cl ₂	HClO	ClO ⁻
n.o	-I	0	+I	+I
	C	B	A	D

III.18

a La valeur du pK_a du couple acido-basique



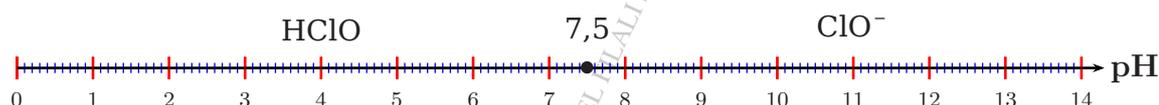
Ce qui donne que $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$

à la frontière $[\text{ClO}^-] = [\text{HClO}]$ ce qui donne que

$$\boxed{\text{pK}_a = \text{pH}_f = 7,5}$$

C'est la valeur donné par les tableaux de valeurs.

b Diagramme de prédominance :



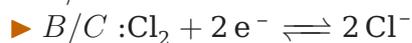
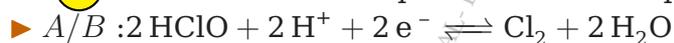
c l'espèce prédominante en milieu acide est HClO

III.19

a L'évolution du mélange en milieu fortement acide ($\text{pH} < 2,5$)



b des deux demi-équations électroniques :



▶ L'équation de la réaction entre les espèces A et C en milieu très acide.



C

- ▶ Le nom de la réaction mise en jeu entre les espèces A et C : Réaction de rétrodismutation ou médismutation (c'est la réaction inverse de la dismutation)
- ▶ La constante d'équilibre à 298 K :

$$K = 10^{\frac{2}{0,06}(1,6-1,39)} = 10^7$$

III.20

On a : $\text{Cl}_{2(aq)} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(g)}$ la formation du dichlore gazeux ce qui provoque la pollution de l'air (origine des armes chimiques)

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

III.21

L'équation de réaction de dosage :

**III.22**

La quantité de matière de $\text{I}_{2(aq)}$ formé à la fin de la 2^{ème} étape.

$$n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} \Rightarrow n(\text{I}_2) = \frac{C_3 V_3}{2} \xrightarrow{\text{A.N}} n(\text{I}_2) = 27,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

III.23

a HCl ajouté transforme ClO^- en HClO et pour un $\text{pH} < 7,5$ (milieu acide) HClO et I^- n'ont pas un domaine de prédominance commun donc on a réaction entre HClO et I^- pour donner I_2

b

- ▶ La quantité de matière d'ions ClO^- présents dans la solution S_1 :

$$n(\text{ClO}^-) = n(\text{I}_2) \xrightarrow{\text{A.N}} n(\text{ClO}^-) = 27,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

- ▶ La concentration C'_{com}

$$C'_{com} = 5 \frac{n(\text{ClO}^-)}{V_{20}} \xrightarrow{\text{A.N}} C'_{com} = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

III.24

a La quantité de matière en $\text{Cl}_{2(aq)}$

$$n(\text{Cl}_{2(aq)}) = n(\text{ClO}^-) = C'_{com} \times 0,1 \xrightarrow{\text{A.N}} n(\text{Cl}_{2(aq)}) = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- b** La teneur en chlore actif de la solution commerciale d'eau de Dakin.

$$m(\text{Cl}_{2(\text{aq})}) = n(\text{Cl}_{2(\text{aq})})M(\text{Cl}_{2(\text{aq})}) \xrightarrow{\text{A.N}} m(\text{Cl}_{2(\text{aq})}) = 0,5 \text{ g}$$

- c** La composition indiquée par le fabricant est juste.

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

IV.25 Calcul de :

► $\Delta_r G^\circ_{298}$

On a :

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 2[\Delta_f G^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Cl}_2)] - [4\Delta_f G^\circ_{298}(\text{HCl}) + 2\Delta_f G^\circ_{298}(\text{O}_2)]$$

A.N

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -76 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

► $\Delta_r S^\circ_{298}$

On a :

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298\Delta_r S^\circ_{298} \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r S^\circ_{298} = -127,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

IV.26 Détermination de $\Delta_r G^\circ(T)$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298} \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r G^\circ(773) = -15,43 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

IV.27 La constante d'équilibre à 773 K.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \xrightarrow{\text{A.N}} K = 11,03$$

IV.28 Tableau d'avancement :

	4 HCl	+	O ₂	⇌	2 H ₂ O	+	2 Cl ₂
t=0	n _o		n _o		0		0
t _∞	n _o (1-x)		n _o (1-x/4)		n _o x/2		n _o x/2

Remarquons que le nombre de mole total est $n_T = n_o(2 - x/4) \Rightarrow n_T = n_o \frac{8 - x}{4}$

IV.29

a L'expression de K^o en fonction des pressions partielles :

$$K^o = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{HCl}}^4 P_{\text{O}_2}} P^o$$

b Sachant que :

$$P_{\text{O}_2} = \frac{n(\text{O}_2)}{n_T} P \Rightarrow P = \frac{8 - x}{4 - x}$$

Ce qui donne :

$$\bullet P_{\text{HCl}} = \frac{n(\text{HCl})}{n_T} P \Rightarrow P_{\text{HCl}} = \frac{4(1 - x)}{4 - x} P_{\text{O}_2}$$

$$\bullet P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{2x}{4 - x} P_{\text{O}_2}$$

On en déduit que

$$K^o = \frac{x^4}{16(1 - x)^4 P_{\text{O}_2}} P^o$$

c La pression partielle de l'oxygène :

$$P_{\text{O}_2} = P_1 = \frac{x^4 P^o}{16 K^o (1 - x)^4}$$

IV.30 On a :

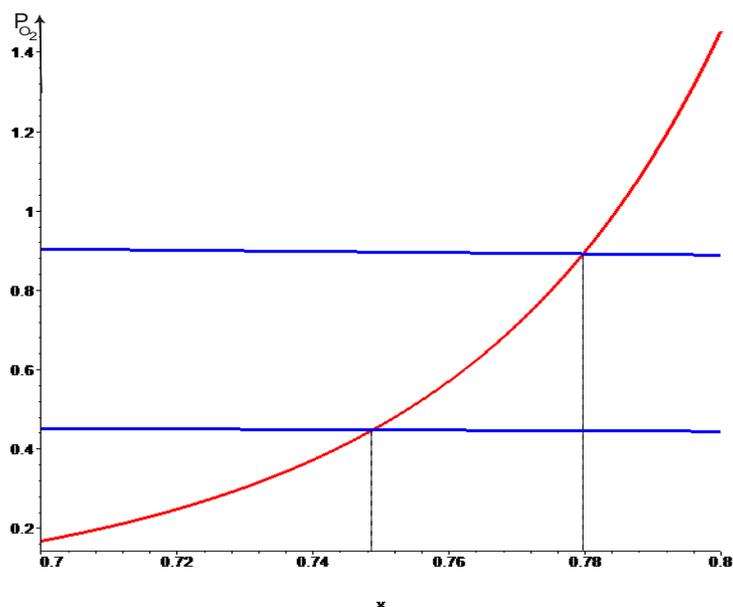
$$P = \frac{8 - x}{4 - x} P_{\text{O}_2} \Rightarrow P_{\text{O}_2} = P_2 = \frac{1 - x/4}{2 - x/4} P$$

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

Tableau des valeurs :

x	0,7	0,72	0,74	0,76	0,78	0,8
P_1	0,168	0,248	0,372	0,572	0,900	1,46
$P_2(P = 1\text{bar})$	0,452	0,451	0,449	0,448	0,446	0,444
$P_2(P = 2\text{bar})$	0,904	0,901	0,898	0,896	0,892	0,888

Tracé de la courbe

**IV.31**La valeur de la fraction molaire x de HCl à l'équilibre

$$x(\text{HCl}) = 0,75$$

Un calcul numérique (Maple) donne $x(\text{HCl}) = 0,7489$ **IV.32**Pour $P = 2$ bar, la nouvelle valeur de x est

$$x(\text{HCl}) = 0,78$$

Un calcul numérique (Maple) donne $x(\text{HCl}) = 0,7798$

Lorsque on augmente la pression, l'équilibre se déplace dans le sens où on a une diminution du nombre de mole gazeux ici le sens direct c'est à dire d'une augmentation de la valeur de x ce qui est conforme à la loi de moderation.