

Correction de l'épreuve de chimie filière MP concours MINES PONTS session 2012

EL FILALI SAID

CPGE BENI MELLAL

MAROC

= elifalised@yahoo.fr =

LE DIBROME

A - Le dibrome dans ses différents états

L'atome de brome et la molécule de dibrome :

1

► Rappel des règles générales :

☞/ Règle (principe) d'exclusion de Pauli :

« Dans un atome, deux électrons quelconques ne peuvent pas avoir les quatre nombres quantiques identiques »

☞/ Règle de Klechkovsky :

« Les sous-couches se remplissent par énergie croissante :

Les niveaux d'énergie $E_{(n,\ell)}$ augmentent avec $(n+\ell)$.

$E_{(n,\ell)}$ qui ont même valeur de $(n+\ell)$, augmente avec n »

☞/ Règle de Hund :

« Lorsque des électrons sont dans des orbitales dégénérées (de même énergie) la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre quantique magnétique total de spin M_s est maximal. »

► Application à l'atome de Bore : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

Puisque l'orbitale $3d$ est complète alors les électrons de valence sont $4s^2 4p^5$

2

Dans le tableau périodique à 18 colonnes

► La position du brome dans la classification périodique :

- $n_{max} = 4 \Rightarrow$ Br appartient à la quatrième période.
- $2+5+10=17 \Rightarrow$ Br appartient au groupe 17 (G_{17})
- La famille chimique : Halogènes.
- Autre élément appartenant à la même famille : Le fluor (F), Le chlore (Cl) et l'Iode (I)

3

Propriétés communes :

- Ils ont même structure externe externe $ns^2 np^5$
- Leur chimie a caractère réducteur.

4

Formule de Lewis pour la molécule de dibrome



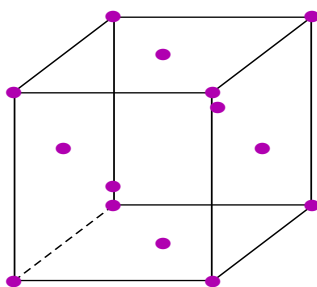
Le dibrome à l'état liquide et gazeux:

5 La couleur du dibrome :

Puisque l'absorbance est maximale pour $\lambda = 420 \text{ nm}$ alors la couleur du dibrome est blue (qui tend vers le violet)

Structure cristalline du dibrome solide:

6 Dessin de la maille



► Le nombre de molécules Br_2 : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
Donc la maille contient 4 molécule du dibrome.

7 L'expression de la masse volumique du dibrome solide :

$$\rho(\text{Br}_2) = \frac{4M(\text{Br}_2)}{N_{\text{A}}a^3} \xrightarrow{\text{A.N}} \rho(\text{Br}_2) = 4232,8 \text{ kg.m}^{-3}$$

► Comparaison :

$$\rho(\text{Br}_2) \simeq 4,2 \rho(\text{H}_2\text{O})$$

B - Étude thermodynamique et cinétique d'une réaction de synthèse du dibrome en laboratoire.

Étude préliminaire du diagramme potentiel-pH du brome :

8 Le degré d'oxydation du brome dans les espèces considérées

espèce	$\text{Br}_{2(\text{aq})}$	$\text{Br}_{(\text{aq})}^-$	$\text{BrO}_{3(\text{aq})}^-$	$\text{HBrO}_{3(\text{aq})}$
n.o	0	-I	V	V

9 On rappelle que le pouvoir oxydant lorsque le n.o augmente ainsi que le potentiel E ce qui donne

$\text{Br}_{2(\text{aq})}$	$\text{Br}_{(\text{aq})}^-$	$\text{BrO}_{3(\text{aq})}^-$	$\text{HBrO}_{3(\text{aq})}$
B	A	C	D

10 La valeur du potentiel à la frontière entre les domaines A et B.

On a : $\text{Br}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ ce qui donne par application de la loi de Nerst :

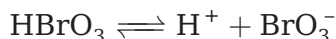
$$E(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]} \Rightarrow E(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) - 0,03 \log C_t$$

A.N

$$E(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,18 \text{ V}$$

11 Détermination du pK_a

On a :



La constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-]}{[\text{HBrO}_3]} \Rightarrow \text{pK}_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{HBrO}_3]}$$

À la frontière c'est à dire pour $\text{pH} = 7,5$ on a $[\text{BrO}_3^-] = [\text{HBrO}_3]$ ce qui donne

$$\text{pK}_a = \text{pH} = 0,75$$

12 Détermination par calcul la valeur de la pente de la frontière entre les domaines A et C :

La demi équation électronique correspondante est : $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

La pente est :

$$\text{pente} = -\frac{0,06}{6} \times 6 = -0,06$$

Vérification :

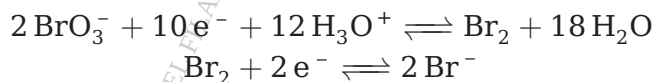
$$\text{pente} = -\frac{1,25 - 1}{7 - 2,25} \Rightarrow \text{pente} = -0,052$$

Valeur peut différente à la valeur théorique.

13 Pour un $\text{pH} > 3,5$ Br_2 ne peut pas exister il se dismute pour se transformer en C et A .

14 Cette réaction d'oxydo-réduction s'appelle : réaction de rétrodismutation.

15 Les demi-équations électroniques relatives aux deux couples redox intervenant dans la réaction (I).



Étude thermodynamique de la réaction (I):

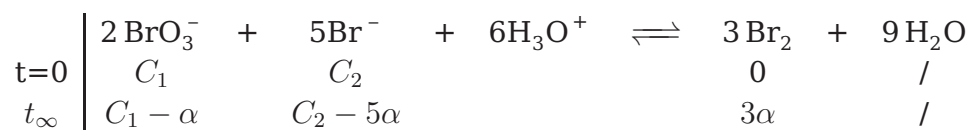
16 Montrons, sans calcul, que la réaction (I) est quantitative dans un domaine de pH

La réaction (I) est totale si $\Delta E \geq 25 \text{ mV}$.

Ainsi pour que Br_2 se forme à partir de la réaction (1) il faut que le $\text{pH} \in [0,75 - 3,75]$

17 Détermination la concentration en espèces bromées et la valeur du pH à l'équilibre.

On a :



Avec d'après l'énoncé que $\alpha = 0,9C_1$

$$\text{A.N.} \quad \text{▶ } [\text{BrO}_3^-] = C_1 - 0,9C_1 = 0,1C_1 \longrightarrow [\text{BrO}_3^-] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{A.N.} \quad \text{▶ } [\text{Br}^-] = C_2 - 0,9 \times 5C_1 \longrightarrow [\text{Br}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{A.N.} \quad \text{▶ } [\text{Br}_2] = 3 \times 0,9C_1 \longrightarrow [\text{Br}_2] = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Étude cinétique de la réaction (I):

18 Expression de la vitesse volumique de la réaction :

$$v = k[\text{BrO}_3^-]^a[\text{Br}^-]^b[\text{H}_3\text{O}^+]^c$$

19

▶ Commentaire : D'après les valeurs numériques on remarque que : $[\text{BrO}_3^-] \ll [\text{Br}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ c'est à dire que $[\text{Br}^-](t) \simeq [\text{Br}^-](t=0)$ et $[\text{H}_3\text{O}^+](t) \simeq [\text{H}_3\text{O}^+](t=0)$ c'est la méthode de dégénérescence de l'ordre.

▶ L'expression simplifiée de la vitesse volumique de la réaction :

$$v = k'[\text{BrO}_3^-]^a; \quad k' = k[\text{Br}^-]_o^b[\text{H}_3\text{O}^+]_o^c$$

20

Définition et détermination du temps de demi-réaction :

▶ On appelle temps de demi-réaction qu'on note $t_{1/2}$ le temps nécessaire pour que la moitié du réactif (BrO_3^-) réagisse

$$[\text{BrO}_3^-](t_{1/2}) = \frac{[\text{BrO}_3^-]_o}{2}$$

▶ On a : $[\text{BrO}_3^-]_o = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{BrO}_3^-](t_{1/2}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ce qui donne

$$t_{1/2} = 1,86 \cdot 10^3 \text{ s}$$

21

La relation reliant la concentration en ions bromate et le temps :

▶ La réaction est d'ordre 1 :

$$\ln C = \ln C_o - kt \Rightarrow C = C_o \exp(-kt)$$

► La réaction est d'ordre 2 :

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} = kt$$

22

L'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate :

Puisque $\ln C = f(t)$ est une droite de pente négative par contre $\frac{1}{C} = g(t)$ ne l'est pas alors la cinétique est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate c'est à dire

$$a = 1$$

23

Détermination l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ .

On a :

$$v = k[BrO_3^-][Br^-]^b[H_3O^+]^c \Rightarrow v_o = v = k[BrO_3^-]_o[Br^-]_o^b[H_3O^+]_o^c$$

Ce qui donne en remplaçant par les valeurs numériques :

$$\begin{cases} v_{o1} = 4,1 \cdot 10^{-5} = k \times 10^{-3} (0,1)^{b+c} \\ v_{o2} = 6,2 \cdot 10^{-5} = k \times 10^{-3} (0,15)^b (0,1)^c \\ v_{o3} = 16,4 \cdot 10^{-5} = k \times 10^{-3} (0,1)^b (0,2)^c \end{cases}$$

Tout calcul donne

$$b = 1 ; c = 2 ; k = 41 \text{ mol}^{-3} \cdot L^3 \cdot s^{-1}$$

► calcul du pH ; Calculons : $pK_B + \log C_B = 9,55 > 2$ ce qui donne

$$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log C_B) \xrightarrow{\text{A.N}} pH = 5,53$$

Valeur qui dépasse l'intervalle de pH nécessaire à Br_2