

**CHIMIE****Durée : 2 heures***Les calculatrices sont autorisées*

* * *

NB : 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.

* * *

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DES HALOGENES

Les halogènes sont omniprésents dans notre quotidien car ils entrent dans la constitution de très nombreux produits qui sont utilisés dans pratiquement tous les domaines : matières plastiques (PVC), produits phytosanitaires, solvant (détachant), produits pour extincteur, traitement de l'eau (désinfection), etc. De plus, les halogénures sont indispensables pour le corps humain et, pour cette raison, certains sont additionnés dans des produits courants : sel de table iodé, dentifrice fluoré. Les sels d'halogénures sont aussi très utilisés dans d'autres domaines : le chlorure de sodium pour l'alimentation, le salage des routes, l'industrie du chlore, le chlorure de calcium comme agent desséchant, le bromure d'argent pour la photographie argentique, etc.

Dans ce sujet nous allons aborder quelques aspects de la chimie des halogènes en étudiant, dans la partie A, les atomes d'halogènes et la molécule d'acide hypochloreux. Cette molécule présente dans l'eau de chlore permet la désinfection de l'eau ; les propriétés de l'eau de chlore seront étudiées dans la partie B. À cause de ces très nombreuses utilisations, les halogènes se retrouvent aussi présents dans de nombreux polluants des eaux ou de l'air. Par exemple, les hydrocarbures chlorofluorés interviennent dans la décomposition de l'ozone stratosphérique et dans l'effet de serre. La compréhension des réactions en phase gaz, telle que celle étudiée dans la partie C, est importante pour l'étude des pollutions et la dépollution. Nous terminerons ce tour d'horizon par l'étude d'un sel contenant un halogénure (partie D).

A. HALOGENES ET MOLECULES CHLORÉES

Données spécifiques à la partie A

- Numéro atomique de l'oxygène : 8.

- A-1.** La famille des halogènes constitue la 17^{ème} colonne de la classification périodique.
- A-1-1. Indiquer le nombre d'électrons de valence des atomes d'halogène.
- A-1-2. Indiquer la configuration électronique dans son état fondamental de l'atome de chlore, deuxième élément de la famille des halogènes.
- A-1-3. Indiquer les valeurs possibles des 4 nombres quantiques qui caractérisent l'électron célibataire de l'atome de chlore.
- A-1-4. Attribuer à chaque atome d'halogène (${}^9\text{F}$, ${}_{53}\text{I}$, Cl , ${}_{35}\text{Br}$) son électronégativité (échelle de Pauling) : 3,0 ; 4,0 ; 2,5 ; 2,8. Justifier votre réponse.
- A-2.** Plusieurs molécules contenant des halogènes sont utilisées pour la désinfection de l'eau. C'est le cas de l'acide hypochloreux (HOCl).
- A-2-1. Écrire la représentation de Lewis de la molécule d'acide hypochloreux (O est l'atome central) et en déduire sa formule VSEPR (AX_nE_p).
- A-2-2. Déduire de la question A-2-1 la géométrie de la molécule d'acide hypochloreux. La dessiner en faisant apparaître les doublets liants et les doublets non liants éventuels.

B. L'EAU DE CHLORE

Données spécifiques à la partie B

- Électronégativité de l'oxygène (échelle de Pauling) : 3,5.
- Électronégativité du chlore (échelle de Pauling) : 3,0.
- Potentiel standard du couple HOCl / Cl_2 : $E_1^\circ = 1,595 \text{ V}$.
- Potentiel standard du couple Cl_2 / Cl^- : $E_2^\circ = 1,395 \text{ V}$.
- $\text{Ln}(10) \text{ RT/F} = 0,06 \text{ V}$ à 25°C .
- L'activité des espèces en solution aqueuse sera assimilée à leur concentration exprimée en mol.L^{-1} .
- Activité du solvant : $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$.
- Toutes les équations bilan des réactions chimiques seront écrites en respectant les règles de l'UICPA : les coefficients stœchiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun.
- Les réactions d'oxydo-réduction en phase aqueuse seront écrites en faisant intervenir exclusivement H_2O et H_3O^+ (elles ne feront donc apparaître ni H^+ ni HO^-).

Une eau de chlore est obtenue par dissolution de dichlore gazeux dans de l'eau déminéralisée. Le pouvoir de désinfection de cette eau est dû à la présence de composés oxydants en solution. Une analyse de la solution indique que les trois espèces Cl_2 , HOCl, Cl^- sont présentes à des concentrations comparables.

B-1.

- B-1-1. Indiquer le nombre d'oxydation du chlore dans les trois composés ci-dessus (Cl_2 , HOCl, Cl^-).
- B-1-2. Écrire la demi-équation électronique du couple HOCl / Cl_2 .
- B-1-3. Écrire la demi-équation électronique du couple Cl_2 / Cl^- .

- B-2.** Justifier la présence d'acide hypochloreux et de chlorure dans l'eau de chlore en écrivant l'équation bilan de la réaction associée. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?
- B-3.** En déduire si l'eau de chlore est acide, basique ou neutre.
- B-4.** Dans quel sens évolue la concentration en chlorure lorsqu'on ajoute un peu de soude (Na^+ ; HO^-) dans l'eau de chlore ? Justifier votre réponse.
- B-5.** Donner l'expression littérale :
- B-5-1. Du potentiel d'électrode E_1 du couple $\text{HOCl} / \text{Cl}_2$.
- B-5-2. Du potentiel d'électrode E_2 du couple $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$.
- B-6.** Déterminer l'expression littérale et la valeur numérique de la constante d'équilibre de la réaction mentionnée à la question B-2.
- B-7.** 1 litre d'eau de chlore est préparé en solubilisant 0,01 mole de dichlore gazeux. On considère qu'après cette préparation il n'y a plus d'échange entre la phase liquide et la phase gaz et que la concentration en dichlore de cette solution est : $[\text{Cl}_2] = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- B-7-1. Calculer le pI de cette solution.
- B-7-2. Déterminer la valeur numérique du potentiel E_1 .
- B-7-3. Déterminer la valeur numérique du potentiel E_2 .

C. ÉQUILIBRE EN PHASE GAZEUSE D'UN COMPOSÉ HALOGÈNÉ

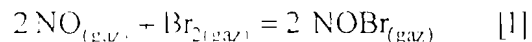
Données spécifiques à la partie C

- $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$.
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- Tous les constituants sont gazeux et seront assimilés à des gaz parfaits.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Pression standard de référence : $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$.
- L'enthalpie de la réaction [1] (page 4) ne dépend pas de la température.
- Enthalpie standard de formation de NO_{gaz} à 25°C : $90374 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire du dibrome : $M(\text{Br}_2) = 159,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Température de fusion du dibrome (à la pression $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$) : 266 K .
- Température d'ébullition du dibrome (à la pression $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$) : $331,5 \text{ K}$.
- Entropie standard du dibrome à 25°C :
 - dans l'état gaz parfait : $S^{\circ}_{\text{gaz}} = 245,35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 - dans l'état liquide : $S^{\circ}_{\text{liquide}} = 152,30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Enthalpie libre standard de formation des composés dans l'état gaz parfait à 25°C :

Composé	NO	Br_2	NOBr
$\Delta_f G^{\circ}(25^{\circ}\text{C})$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	86 570	3 134	82 425

Remarque : Les parties C-2, C-3 et C-4-1 sont indépendantes de la partie C-1.

On étudie dans cette partie C l'équilibre [1], en phase gazeuse ci-dessous :



C-1. Enthalpie standard de formation du dibrome gazeux

C-1-1. Expliquer pourquoi l'enthalpie standard de formation à 25°C du dibrome gazeux n'est pas nulle.

C-1-2. Calculer, à partir de l'entropie standard du dibrome dans les états gaz et liquide et de son enthalpie libre standard de formation, son enthalpie standard de formation dans l'état gazeux à 25°C.

C-2. Équilibre à 25°C (298,15 K)

Calculer, à partir des enthalpies libres standards de formation des composés intervenant dans la réaction [1] :

C-2-1. L'enthalpie libre standard molaire à 25°C de cette réaction.

C-2-2. Sa constante d'équilibre à 25°C.

C-3. Équilibre à 333K

On introduit, jusqu'à la pression $P_1 = 6\,000 \text{ Pa}$, dans un récipient de volume constant ($V = 2,000 \text{ L}$) initialement vide de l'oxyde d'azote (NO) à la température $T_1 = 300 \text{ K}$. On ajoute ensuite dans ce récipient une masse $m_{\text{Br}_2} = 300 \text{ mg}$ de dibrome. La température du mélange est portée à $T_2 = 333 \text{ K}$. Une fois l'état d'équilibre établi, la pression totale dans le récipient est $P_2 = 8\,220 \text{ Pa}$.

C-3-1. Calculer la quantité de matière de chaque composé introduit dans le récipient.

C-3-2. Calculer la quantité de matière totale à l'équilibre.

C-3-3. Déduire des questions précédentes l'avancement de la réaction [1].

C-3-4. Calculer la pression partielle de chaque composé à l'équilibre.

C-3-5. Calculer la constante d'équilibre et l'enthalpie libre standard de la réaction [1] à la température T_2 .

C-4. Enthalpie de la réaction

C-4-1. Déduire des questions C-2-2 et C-3-5 l'enthalpie standard de la réaction [1].

C-4-2. Déduire de l'enthalpie standard de formation de $\text{NO}_{(\text{gaz})}$ et des questions C-1-2 et C-4-1 l'enthalpie standard de formation de $\text{NOBr}_{(\text{gaz})}$ à 25°C.

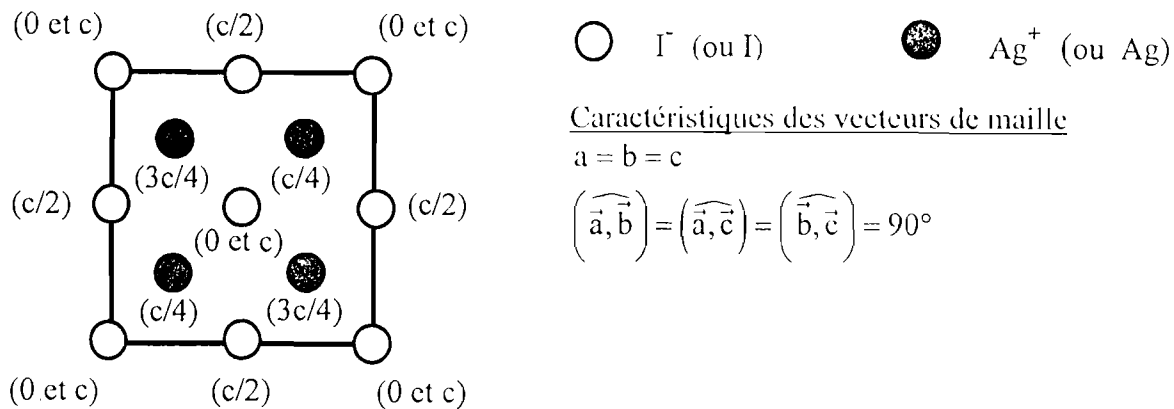
D. ÉTUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE L'IODURE D'ARGENT

Données spécifiques à la partie D

- Rayon ionique de Ag^+ : $r_+ = 1,26 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.
- Rayon ionique de I^- : $r_- = 2,16 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.
- Masse molaire de Ag : $107,87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire de I : $126,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Nombre d'Avogadro : $N = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Rayon covalent de Ag : $r_a = 1,34 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.
- Rayon covalent de I : $r_i = 1,33 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

La solubilité d'un sel est fortement liée à la nature de la liaison dans le solide qui peut être ionique ou qui peut présenter un caractère covalent plus ou moins marqué. La maille de la forme β de l'iodure d'argent (AgI) est représentée vue de dessus avec le centre des atomes (ou ions) présents entièrement ou partiellement dans cette maille, la cote est indiquée entre parenthèses.



Vue perpendiculaire au plan de la feuille qui est le plan défini par les vecteurs \vec{a} et \vec{b}

- D-1.** Dans cette partie, nous considérerons que la liaison est purement ionique c'est-à-dire que la structure cristalline est décrite par un assemblage d'ions.
- D-1-1. Décrire cette maille en une phrase.
- D-1-2. Déterminer le nombre de cations et d'anions par maille en expliquant votre calcul.
- D-1-3. Indiquer, après l'avoir définie, la coordinence cation/anion et la coordinence anion/cation.
- D-1-4. Sachant qu'il y a contact entre les cations et les anions, donner l'expression du paramètre de maille "a" en fonction des rayons ioniques.
- D-1-5. En déduire l'expression littérale et la valeur numérique (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) de la masse volumique du cristal ionique d'iodure d'argent.
- D-2.** Calculer la valeur numérique (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) de la masse volumique qu'aurait l'iodure d'argent si le solide était constitué par des atomes d'argent et d'iode (liaison covalente entre l'argent et l'iode).
- D-3.** En réalité la masse volumique de l'iodure d'argent est de $5\,710 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Comment expliquer l'écart obtenu avec les valeurs calculées précédemment ? Que peut-on en conclure quant à la nature de la liaison entre l'argent et l'iode dans l'iodure d'argent ?

Fin de l'énoncé.