

## PROBLÈME ASSISTÉ

FILIÈRE MP/PSI

Durée de l'épreuve : 3 heures

## CHIMIE

*L'utilisation des calculatrices est autorisée.*

\* \* \*

*Une attention particulière sera donnée à la justification des réponses.*

Le sujet se compose de 7 pages et comporte 3 problèmes indépendants.

**1 L'équilibre de Boudouard**

On se propose d'étudier le système hétérogène dont l'évolution de la composition est régie par l'équation de réaction (1) :



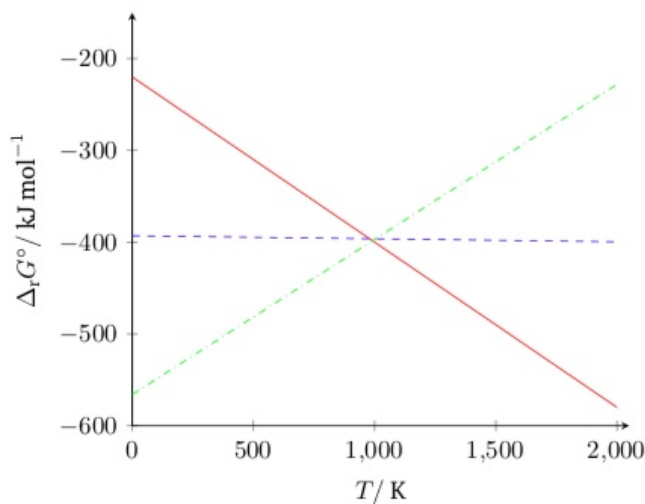
où (*gr*) fait référence au carbone graphite. Il y aura éventuellement présence d'un autre gaz, le diazote,  $N_2$ , sans action sur les produits présents dans les conditions étudiées. On se place entre les températures  $T_1 = 700$  K et  $T_2 = 1200$  K.

Dans la suite, comme aucune ambiguïté n'est possible, et par souci de lisibilité, les indications de phase seront omises.

Les courbes représentant l'évolution, avec la température, de l'enthalpie libre standard de réaction des trois réactions d'équation :



sont représentées FIGURE 1.

FIGURE 1: Courbes  $\Delta_r G^\circ = f(T)$  pour les réactions d'oxydation du carbone et du monoxyde de carbone

1. Préciser quelles approximations ont été faites pour obtenir des variations affines de l'enthalpie libre standard avec la température (FIGURE 1).

2. **Sans utiliser les données numériques rassemblées en fin de problème**, attribuer les courbes aux trois réactions (2), (3) et (4).
3. Sans expliciter les expressions des enthalpies libres standard des trois réactions (2), (3) et (4), justifier que si deux droites se coupent en un point, la troisième passe par le point de rencontre des deux premières.
4. Montrer que la température d'inversion de la réaction de Boudouard (température pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction est nulle) est égale à l'abscisse du point de concours des trois droites.
5. En utilisant l'approximation énoncée à la question 1, calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de Boudouard à la température  $T = 1,00 \times 10^3$  K. Sans approximation, on obtient comme valeur de constante d'équilibre  $K^\circ = 1,70$ . Commenter.

**Dans toute la suite du problème, sauf information contraire, la température est toujours prise égale à  $T = 1,00 \times 10^3$  K et la valeur de la constante d'équilibre, pour la réaction de Boudouard, est prise égale à  $K^\circ = 1,70$ .**

A cette température, on mélange sous pression standard ( $p^\circ = 1,00$  bar) des quantités  $n_1 = 0,050$  mol de dioxyde de carbone,  $n_2 = 0,010$  mol de monoxyde de carbone, et un excès de carbone (graphite). L'évolution du système se fait de manière isotherme et isobare.

6. Déterminer le sens d'évolution du système.
7. Déterminer l'état final du système.
8. Calculer la valeur du nombre de degrés de liberté de ce système en équilibre chimique, à pression et température fixées.

Si, dans l'état initial on introduit (en plus des réactifs) une quantité  $n_3 = 0,050$  mol de diazote, on montre que l'état final est le suivant :

$$n(\text{CO}_2)_f = 14 \text{ mmol} \quad n(\text{CO})_f = 83 \text{ mmol}$$

9. Calculer la valeur du nombre de degrés de liberté de ce système (donc en présence de diazote) en équilibre chimique, à pression et température fixées.
10. Le signe de la différence entre les quantités de CO à l'équilibre, en présence et en l'absence de diazote, était-il prévisible? Justifier.

Lorsque la phase gazeuse est constituée des trois gaz, on peut étudier le système grâce à un diagramme triangulaire (FIGURE 2). On désigne par  $x$ ,  $y$  et  $z$  les fractions molaires respectives du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et du diazote. Considérons le triangle isocèle AOB dont les sommets ont pour coordonnées, dans le plan orthonormé : A(1, 0); B(0, 1); O(0, 0).

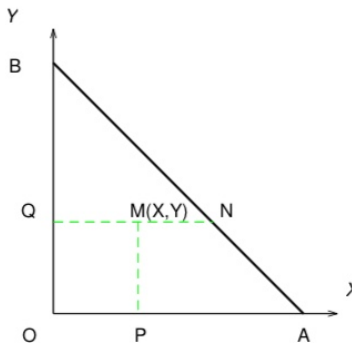


FIGURE 2: Diagramme triangulaire pour l'étude du système

11. Justifier qu'à pression et température fixées, l'état intensif du mélange réactionnel (constitué des trois gaz et du carbone) est parfaitement caractérisé par un point M(X, Y), avec  $(X = x, Y = y)$ , intérieur au triangle OAB.

12. On note  $X$  et  $Y$  les coordonnées d'un point  $M$  représentant un mélange réactionnel des trois gaz, où les fractions molaires sont  $x$ ,  $y$  et  $z$ , en présence d'un excès de carbone. Montrer que  $\overline{MN} = z$ .
13. Préciser la nature des systèmes représentés par les points des segments  $OA$ ,  $AB$  et  $OB$ .
14. A température  $T$  et pression  $p$  fixées, déterminer l'équation liant  $X$  et  $Y$  du lieu des points représentant les mélanges gazeux en équilibre avec un excès de carbone (on notera  $K^\circ(T)$  la constante d'équilibre correspondante).
15. Soit un mélange initial représenté par un point  $M_0$  de coordonnées ( $X = x_0$ ,  $Y = y_0$ ), en présence d'un excès de carbone. On note  $z_0$  la fraction molaire en diazote. Montrer qu'à pression et température fixées le point représentatif du système gazeux évolue sur la droite d'équation :

$$X(2 - y_0) + Y(1 + x_0) - (y_0 + 2x_0) = 0$$

16. Etant donné un système en équilibre à température et pression données, déterminer le sens d'évolution du système lorsque l'on augmente la pression (à température constante et fractions molaires en  $CO$  et  $CO_2$  constantes).
17. Etant donné un système en équilibre à température et pression données, déterminer le sens d'évolution du système lorsque l'on augmente la température (à pression constante et fractions molaires en  $CO$  et  $CO_2$  constantes).

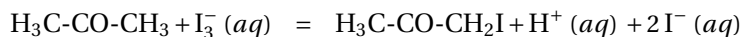
*Données numériques :*

- constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- données thermodynamiques, tabulées à  $T = 298 \text{ K}$  :

Composé	C(gr)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$		-110	-394
Entropie molaire standard $S^\circ / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	6	198	213

## 2 Étude cinétique de l'iodation de la propanone

La réaction d'iodation de la propanone en milieu acide aqueux a pour équation simplifiée :



Catalysée par les ions hydrogènes  $\text{H}^+$  (aq), sa cinétique est suivie en mesurant l'absorbance de la solution à une longueur d'onde  $\lambda = 490 \text{ nm}$ , pour laquelle seuls les ions triiodure  $\text{I}_3^-$  absorbent. On note PH la propanone et PI le produit d'iodation. Par la suite, les indices "aq" sont omis par souci de lisibilité.

On admet que la vitesse  $r$  de la réaction peut se mettre sous la forme :  $r = k[\text{PH}]^\alpha \times [\text{H}^+]^\beta \times [\text{I}_3^-]^\gamma$ .

Le but de l'étude expérimentale ci-dessous est de déterminer les ordres partiels  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  par rapport à la propanone, aux ions hydrogène et aux ions triiodure.

### Mode opératoire

Les quatre solutions suivantes sont réparées dans des fioles jaugées de 100 mL.

- (S1) : 5,0 mL de propanone, 5 mL de solution d'acide sulfurique de concentration molaire  $c = 2,0 \text{ mol/L}$ , et de l'eau distillée pour compléter à 100 mL;
- (S2) : 2,5 mL de propanone, 5 mL de solution d'acide sulfurique de concentration molaire  $c = 2,0 \text{ mol/L}$ , et de l'eau distillée pour compléter à 100 mL;
- (S3) : 5,0 mL de propanone, 10 mL de solution d'acide sulfurique de concentration molaire  $c = 2,0 \text{ mol/L}$ , et de l'eau distillée pour compléter à 100 mL;
- (S4) : 5,0 mmol de diiode solide, 0,025 mol d'iodure de potassium KI, de l'eau distillée pour compléter à 100 mL. La solution (S4) contient alors pratiquement des ions iodure (concentration voisine de 0,02 mol/L) et des ions triiodure en concentration molaire  $c_T = 0,0500 \text{ mol/L}$ .

Les trois premières solutions ainsi que trois béchers contenant chacun un volume  $v_1 = 10,0 \text{ mL}$  de solution (S4) sont placés dans un bain thermostaté à  $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . À la date  $t = 0$ , l'ensemble de la solution (S1) est versée dans un des béchers contenant la solution d'ions triiodure. Une agitation régulière du mélange est maintenue. À différentes dates  $t$ , un prélèvement du mélange réactionnel est effectué et la mesure de l'absorbance  $A$  de cette solution est réalisée à la longueur d'onde d'étude.

La même expérience est ensuite réalisée avec les solutions (S2) et (S3); les résultats sont retranscrits dans un graphique (FIGURE 3). Pour l'expérience réalisée avec la solution (Si),  $p_i$  est le coefficient directeur de la droite de régression linéaire sur laquelle s'alignent les points expérimentaux.

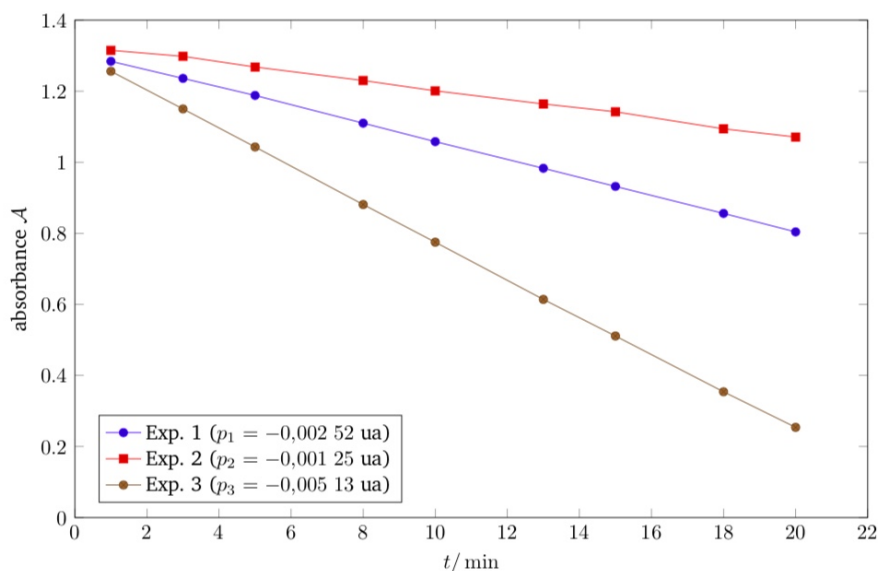
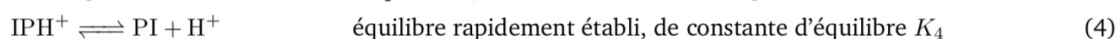
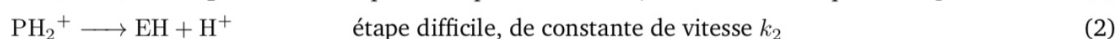


FIGURE 3: Résultats expérimentaux

Enfin, on donne les informations suivantes :

- l'acide sulfurique est un **diacide fort**
  - la masse volumique de la propanone est de  $\rho = 784 \text{ g/L}$
1. Déterminer les valeurs des concentrations apportées des espèces réactives (propanone, ions hydrogène, ions triiodure) dans le bécher (1).
  2. En déduire que l'ordre total apparent de la réaction vaut  $\gamma$ .
  3. Proposer un mode opératoire permettant de vérifier la validité de la loi de BEER-LAMBERT dans les conditions utilisées (qui donne ici que l'absorbance est proportionnelle à la concentration en ions triiodure).
  4. Indiquer quelle est l'opération à réaliser avant de commencer les mesures expérimentales sur les solutions à étudier.
  5. En utilisant les résultats expérimentaux, déterminer  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .
  6. Le mécanisme peut-il se réduire à une étape élémentaire? Discuter.

Afin de rendre compte des résultats expérimentaux, le mécanisme suivant est proposé :



Les structures topologiques des espèces EH et  $\text{IPH}^+$  sont représentées ci-dessous FIGURE 4.



FIGURE 4: Structure des intermédiaires

7. Rappeler dans quel cas on peut raisonnablement appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire à un intermédiaire. En déduire que sur les trois intermédiaires intervenant dans le mécanisme, on ne pourra l'appliquer qu'à un seul.
8. Établir l'expression de la vitesse de disparition des ions triiodure. Est-elle en accord avec les résultats expérimentaux?
9. La notion de vitesse de réaction a-t-elle un sens ici? Discuter.

## 3 Le molybdène

### 3.1 Étude cristallographique

Le molybdène, élément chimique de numéro atomique 42 a pour symbole Mo. À l'état solide, le molybdène cristallise dans un système cubique centré. La maille conventionnelle est un cube d'arrête  $a$ , et on note  $r$  le rayon atomique du molybdène. On considère que chaque atome est une sphère dure de rayon  $r$ . Des atomes de molybdène sont présents sur tous les sommets du cube, et il y en a un supplémentaire au centre du cube.

1. Représenté une maille conventionnelle. Indiquer quelle est la population d'une telle maille.
2. Quelle relation existe-t-il entre  $r$  et  $a$ ?
3. Rappeler la définition de compacité et calculer la compacité d'une telle structure.

Le molybdène peut former, avec le soufre, de la molybdénite. Cette espèce minérale est de formule  $\text{MoS}_2$ .

4. Donner la configuration électronique de l'élément soufre en énonçant la règle utilisée.

### 3.2 Thermodynamique du molybdène

Le diagramme potentiel-pH simplifié du système molybdène - eau est représenté FIGURE 5. Il est limité aux espèces suivantes : le molybdène métallique  $\text{Mo (s)}$ , les ions  $\text{Mo}^{3+} (\text{aq})$ ,  $\text{HMoO}_4^-$  et  $\text{MoO}_4^{2-}$ , et les oxydes solides  $\text{MoO}_2 (\text{s})$  et  $\text{MoO}_3 (\text{s})$ .

Les conventions adoptées pour le tracé du diagramme sont les suivantes :

- la concentration totale en élément molybdène dissous est notée  $c_T$  ;
- sur la frontière qui sépare les domaines de répartition de deux espèces solubles, les concentrations en Mo dans les deux espèces sont égales ;
- sur la frontière qui sépare les domaines de répartition d'une espèce dissoute et d'une espèce solide, la concentration en espèce soluble est égale à  $c_T$ .

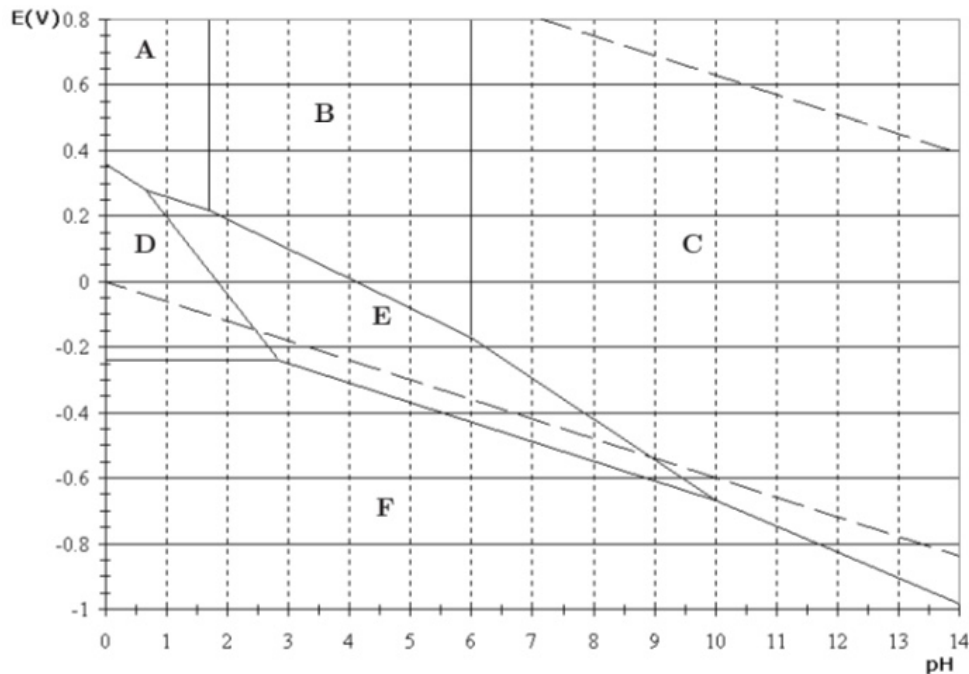


FIGURE 5: Diagramme potentiel - pH

En outre, on donne les potentiels standard suivants (à  $T = 298 \text{ K}$  et  $\text{pH} = 0$ ) :

couple	$\text{Mo}^{3+} (\text{aq}) / \text{Mo} (\text{s})$	$\text{MoO}_3 (\text{s}) / \text{Mo}^{3+} (\text{aq})$	$\text{MoO}_4^{2-} (\text{aq}) / \text{Mo} (\text{s})$
$E^\circ / \text{V}$	-0,20	0,32	0,15

5. Reproduire le diagramme et pour chacun des domaines (A, B...) indiquer l'espèce chimique qui y est stable.
6. Déterminer, à l'aide du diagramme, la concentration  $c_T$ .
7. Déduire, de même, la constante d'acidité du couple acido-basique impliquant l'ion molybdate  $\text{MoO}_4^{2-}$ .
8. Établir l'équation de la droite frontière qui sépare les domaines de l'oxyde  $\text{MoO}_2 (\text{s})$  et des ions  $\text{Mo}^{3+}$ . Puis, à l'aide du diagramme, déterminer une valeur approchée du potentiel standard du couple correspondant. Expliquer brièvement la méthode mise en œuvre.
9. En précisant le raisonnement, préciser ce qui arrive pour l'espèce stable dans le domaine E pour un pH inférieur à 0,7. Donner l'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique.
10. Sur le diagramme ont été tracées en pointillés les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Indiquer les phénomènes auxquels on doit s'attendre si on ajoute, à l'abri de dioxygène, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à une suspension de dioxyde de molybdène<sup>1</sup>. Écrire les équations des réactions correspondantes.

\*  
\* \*

---

1.  $\text{MoO}_2 (\text{s})$ .