

CCP Chimie MP 2007 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Sandrine Brice-Profeta (Professeur agrégé en école d'ingénieur) ; il a été relu par Nicolas Agenet (ENS Ulm) et Alexandre Hérault (Professeur en CPGE).

Cette épreuve, d'une durée de deux heures, porte sur l'éthanol ainsi que sur son estérification par l'acide éthanoïque. Les connaissances nécessaires à la résolution du problème sont pour la plupart acquises en première année, ce qui donne l'occasion de réviser les notions fondamentales de ce programme.

- La partie A traite d'atomistique et d'architecture moléculaire. Elle se rédige très rapidement et contient peu de calculs. Il ne faut donc pas manquer d'y répondre le jour du concours. On s'intéresse d'abord aux structures électroniques des atomes de carbone et d'oxygène, puis à la structure des isotopes de l'élément carbone. La géométrie des molécules d'eau et d'acide éthanoïque, intervenant dans la réaction d'estérification, est ensuite abordée avec la méthode VSEPR.
- La partie B met en jeu des connaissances de thermochimie, à l'occasion du calcul d'une température de flamme lors de la combustion de l'éthanol et de la récupération de l'énergie thermique libérée dans un échangeur thermique pour chauffer de l'eau. Cette partie est également l'occasion de manipuler la notion de pression de vapeur saturante de l'eau, avec l'étude de la condensation de la vapeur d'eau dans un mélange de gaz.
- Le but de la partie C est de déterminer, à partir de données expérimentales, la constante d'équilibre de l'estérification à température ambiante. L'énoncé pose des questions très détaillées pour amener au résultat final. La principale difficulté de cette partie est l'étude du dosage pH-métrique du mélange réactionnel. Le dosage présente plusieurs sauts de pH et le point le plus délicat est le calcul du pH en un point du dosage. Enfin, toujours autour de ce dosage pH-métrique, cette partie inclut un calcul de potentiel d'électrode pour une électrode de référence au chlorure d'argent.

INDICATIONS

Partie A

- A.3.3 L'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène. Chaque liaison O–H est donc polarisée.
- A.4.2.2 Lorsqu'un atome est doublement lié à un autre atome, les deux doublets de liaison se trouvent forcément entre les deux atomes et comptent donc pour un seul X dans la notation de Gillespie.

Partie B

- B.3 Les gaz étant parfaits, on peut confondre l'enthalpie de réaction avec l'enthalpie standard de réaction calculée à la question précédente.
- B.4.3 Les hypothèses de l'énoncé reviennent à dire que la combustion est adiabatique. La température T_1 à déterminer est donc la température de flamme pour la combustion de l'éthanol. Quel cycle thermodynamique proposez-vous pour calculer une telle température ?
- B.4.5.1 Se rappeler que la pression partielle d'eau dans le mélange gazeux est calculée à la question B.4.2.
- B.4.5.2 L'énoncé donne la chaleur latente L_v de vaporisation de l'eau à pression constante. Quelle est la relation entre L_v et l'enthalpie standard de liquéfaction de l'eau ?

Partie C

- C.1.3 Pour calculer n_c , exprimez la densité de la solution de HCl en introduisant les quantités de matière et les masses molaires de HCl et de H_2O .
- C.3.2.1 Ne pas oublier qu'un volume V_1 de solution a déjà été versé pour doser l'acide fort HCl.
- C.3.3.2 Une fois HCl dosé, rechercher la réaction prépondérante qui fixe le pH de la solution. Faire l'hypothèse d'une réaction prépondérante peu avancée pour simplifier le calcul.
- C.4.1 L'activité des ions Ag^+ dans la solution dans laquelle trempe le fil recouvert de $AgCl_{(s)}$ est donnée par le produit de solubilité de ce sel.

A. ÉTUDE D'ATOMES ET DE MOLÉCULES INTERVENANT DANS LA RÉACTION D'ESTÉRIFICATION

A.1.1 Le numéro atomique de l'oxygène est $Z = 8$. Sa configuration électronique à l'état fondamental est obtenue en remplissant successivement avec ces huit électrons les orbitales atomiques ordonnées suivant la règle de Klechkowski.

$$\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$$

L'élément oxygène possède donc six électrons de valence. Ce sont les électrons de la couche de nombre quantique principal $n = 2$.

A.1.2 Le numéro atomique de l'atome de carbone est $Z = 6$, d'après ses structures isotopiques ($^{12}_6\text{C}$ et $^{13}_6\text{C}$). Sa configuration électronique à l'état fondamental est

$$\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$$

A.2.1 Dans la notation ^A_ZX , relative à l'élément chimique X, l'indice Z est le numéro atomique de l'élément et correspond à son nombre de protons. Z est aussi égal au nombre d'électrons de l'élément X, en raison de l'électronneutralité d'un élément chimique non ionisé.

L'exposant A, appelé nombre de masse, est le nombre de nucléons de l'atome considéré, c'est-à-dire le nombre de neutrons et de protons de son noyau. Ainsi, deux isotopes d'un élément chimique diffèrent par le nombre A : ils ont la même configuration électronique mais se distinguent par leur nombre de neutrons.

Le numéro atomique de l'isotope $^{13}_6\text{C}$ de l'élément carbone vaut $Z = 6$ et le nombre de masse vaut $A = 13$.

Rappelons que c'est le nombre de protons, Z, qui définit un élément chimique. En revanche, les isotopes d'un même élément chimique peuvent différer par leur nombre de neutrons, donc par le nombre de masse A.

A.2.2 L'isotope $^{13}_6\text{C}$ contient $Z = 6$ électrons, donc $Z = 6$ protons.

L'isotope $^{13}_6\text{C}$ contient $A - Z = 7$ neutrons.

A.2.3.1 Soit x_{13} la fraction molaire en ^{13}C . La fraction molaire en ^{12}C vaut donc

$$1 - x_{13} = x_{12}$$

La masse molaire moyenne de l'élément carbone dépend de ces fractions molaires par

$$\overline{M} = x_{13}M_{13} + x_{12}M_{12}$$

où $M_{13} = 13,00335 \text{ g.mol}^{-1}$ est la masse molaire du ^{13}C et $M_{12} = 12,00000 \text{ g.mol}^{-1}$ est la masse molaire du ^{12}C . On a donc

$$x_{13} = \frac{\overline{M} - M_{12}}{M_{13} - M_{12}}$$

Application numérique :

$$\begin{aligned} x_{13} &= 0,01111 = 1,111 \% \\ x_{12} &= 0,98889 = 98,889 \% \end{aligned}$$

Les isotopes de l'élément carbone sont $^{12}_6\text{C}$ (98,89% des atomes), $^{13}_6\text{C}$ (1,11% des atomes) ainsi que $^{14}_6\text{C}$. Ce dernier, utilisé pour la datation au carbone 14, est présent à l'état de traces et donc négligé ici. En effet, il se forme par une réaction nucléaire entre un neutron (provenant de rayons cosmiques) et l'azote atmosphérique. Cette production est considérée comme constante au cours du temps. La désintégration radioactive du noyau de carbone 14 dans de la matière organique morte permet, puisque la quantité de carbone 14 incorporée initialement dans cette matière est approximativement constante, de la dater sur quelques milliers d'années.

A.2.3.2 Notons w_{13} la fraction massique de l'isotope ^{13}C .

$$w_{13} = \frac{m_{13}}{m_{13} + m_{12}}$$

où m_{13} est une masse de ^{13}C et m_{12} une masse de ^{12}C . En introduisant n_{13} , n_{12} et n les quantités de matière en ^{13}C , ^{12}C et en carbone total dans ces masses,

$$w_{13} = \frac{n_{13}M_{13}}{m_{13} + m_{12}} = \frac{n_{13}M_{13}}{n\bar{M}}$$

Comme

$$x_{13} = \frac{n_{13}}{n}$$

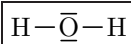
on a

$$w_{13} = x_{13} \frac{M_{13}}{\bar{M}}$$

Application numérique :

$$\begin{aligned} w_{13} &= 0,01203 = 1,203 \% \\ w_{12} &= 0,98797 = 98,797 \% \end{aligned}$$

A.3.1 La formule de la molécule d'eau est H_2O . Sa structure de Lewis est



L'atome d'oxygène est lié aux deux atomes d'hydrogène (X) et porte deux doublets non-liants (E). La nomenclature VSEPR de la molécule est



A.3.2 Les doublets de liaison et non-liants s'organisent autour de l'atome central de manière à minimiser leur répulsion. Dans le cas de la molécule d'eau, ils s'organisent donc en un tétraèdre. Ce tétraèdre est déformé, car la répulsion entre doublets non-liants est supérieure à la répulsion entre doublets de liaison. L'angle $\widehat{\text{H}-\text{O}-\text{H}}$ est donc légèrement inférieur à la valeur de $109^\circ 28'$, angle au sommet d'un tétraèdre régulier. La molécule d'eau est donc **coudée**.

