

CCP Chimie 2 PC 2009 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Claire Besson (Docteur en chimie) ; il a été relu par Fabrice Maquère (Professeur agrégé) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

Cette épreuve typique des CCP recouvre la quasi-totalité du programme : chimie générale et minérale dans la première partie, chimie organique dans la seconde.

La première partie propose une série de petits problèmes sur le thème des piles à combustible, plus particulièrement celles utilisant le dihydrogène.

- Après deux questions de cours de thermodynamique, le premier problème traite de la cinétique de la réaction de formation de l'eau à partir de dioxygène et de dihydrogène. La dernière question (I-7) de cette partie assez calculatoire est particulièrement déroutante, mais elle peut être ignorée.
- Le deuxième problème traite des propriétés électrochimiques de l'eau. Au menu, calculs de pH et de solubilité, loi de Nernst et courbes intensité-potentiel.
- Retour à la thermodynamique dans le troisième problème, qui s'intéresse au principe de fonctionnement d'une pile à combustible. Faisant appel à des raisonnements plus fréquemment utilisés dans le cours de physique, la question III-6 peut dérouter. La question III-8 est une question de cours sur un diagramme binaire d'apparence complexe. Pour finir cette partie, quelques questions de cristallographie relativement classiques sont développées.

Plus courte et également assez classique, la deuxième partie traite de synthèse totale. Seuls deux mécanismes simples sont demandés. En revanche, il faudra fréquemment fournir les réactifs appropriés à une transformation particulière. On trouvera aussi les questions habituelles de stéréochimie (I-4, I-7, I-8 et I-17) et de spectroscopie (I-13 et I-14).

Mis à part les questions I-7 et III-6 de la première partie, cette épreuve reste très proche du cours. Du fait de la diversité des sujets abordés, elle est par contre longue. Il convient donc d'avancer rapidement, sans s'obstiner trop longtemps si l'on bute sur une question, ce qui est facilité par le très grand nombre de questions indépendantes.

INDICATIONS

Partie A

- I-4.a S'agit-il d'un mécanisme en chaîne ou mécanisme par stades ?
- I-5.b Appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires à une espèce X revient à poser $d[X]/dt = 0$
- I-7 L'explosion correspond à l'obtention d'une vitesse de réaction infinie.
- II-1.b Il faut éliminer les protons de la demi-équation.
- II-3.a Prendre une pression partielle de 1 bar pour les différents gaz.
- II-4.c Que devient la courbe intensité-potentiel du couple H^+/H_2 sur graphite ? Et sur platine ?
- III-3 S'appuyer sur un cycle thermodynamique faisant apparaître (1) et (2).
- III-6.a Dans le cadre d'une transformation réversible, $\delta Q = -T dS$.
- III-8.d La nature des phases présentes à un point donné se lit à l'intersection de l'horizontale passant par ce point et des limites du domaine dans lequel le point se trouve.
- III-8.e Un composé défini se comporte comme un corps pur.

Partie B

- I-1 Chercher la base.
- I-10 On réduit la liaison double en liaison triple.
- I-15 Penser à une réaction de Wittig.
- II-3 On applique les règles de Hoffman.

LES CONSEILS DU JURY



Dans son rapport, le jury indique que le sujet de cette épreuve est plus facile que ceux des années précédentes. On retrouve un grand nombre de notions de PCSI, qui sont toutefois les plus mal traitées. La deuxième partie, traitant de chimie organique, comporte peu de mécanismes et est « tout à fait accessible à un candidat connaissant son cours ». Elle a pourtant été moins bien traitée que la première partie.

PARTIE A

I. La réaction de synthèse de la vapeur d'eau

I-1 En l'absence de changement d'état, on passe d'une température à l'autre par l'application de la loi de Kirchoff

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_1^\circ}{\partial T} \right)_P = \frac{d\Delta_r H_1^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ$$

avec $\Delta_r C_p^\circ = 2 C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - 2 C_p^\circ(\text{H}_{2(g)}) - C_p^\circ(\text{O}_{2(g)})$

ce qui donne, en intégrant de 300 à 1000 K

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1^\circ(1000 \text{ K}) - \Delta_r H_1^\circ(300 \text{ K}) &= \int_{300}^{1000} \Delta_r C_p^\circ dT \\ &= \int_{300}^{1000} (-30,8 + 16,53 \cdot 10^{-3} T) dT \\ &= -30,8(1000 - 300) + \frac{1}{2} 16,53 \cdot 10^{-3} (1000^2 - 300^2) \\ \Delta_r H_1^\circ(1000 \text{ K}) - \Delta_r H_1^\circ(300 \text{ K}) &= -14,0 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Finalement $\Delta_r H_1^\circ(1000 \text{ K}) = -493 - 14 = -507 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

I-2 Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on considère $\Delta_r H_1^\circ$ comme indépendant de la température; on a par conséquent

$$\Delta_r H_1^\circ(1000 \text{ K, Ellingham}) = \Delta_r H_1^\circ(300 \text{ K}) = -493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

au lieu des $-507 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ calculés à la question précédente, soit un **erreur relative de 14/507, environ 3%**. Il apparaît raisonnable d'appliquer l'hypothèse d'Ellingham, dans la mesure où une précision de 3% est suffisante pour cette étude.

Puisque l'approximation d'Ellingham entraîne une erreur de 3%, il est inutile de rapporter les résultats des calculs avec une précision supérieure à celle-ci : on se limitera donc à l'usage de deux chiffres significatifs.

I-3 La réaction de formation de l'eau à partir de dioxygène et de dihydrogène est une **réaction trimoléculaire**. La collision simultanée de trois molécules est hautement improbable si bien que la réaction ne peut être une étape élémentaire.

Il n'existe que très peu de processus élémentaires trimoléculaires. Dans ceux-ci, la troisième molécule est en général une molécule de solvant qui ne fait que capter une partie de l'énergie dégagée par la réaction.

I-4.a Le modèle de Hinshelwood correspond à un **mécanisme en séquence ouverte**, dit aussi **mécanisme en chaîne**. On a une première étape d'**initiation** (i), suivie de trois étapes de **propagation** (ii, iii et iv) puis deux étapes de **termination** (v et vi).

Un mécanisme en chaîne se caractérise par l'existence d'espèce intermédiaires (ici H^\bullet , HO^\bullet et $\bullet\text{O}^\bullet$) qui sont alternativement consommées et régénérées dans les étapes de propagation de la réaction. Dans un mécanisme par stades, dit aussi en séquence ouverte, les espèces intermédiaires sont formées et consommées successivement, sans régénération.

I-4.b Le bilan des trois étapes de propagation du mécanisme de Hinshelwood est



On observe donc que lors de chaque étape de propagation, on a non seulement régénération, mais aussi **formation de nouvelles espèces intermédiaires** : le mécanisme est un mécanisme en chaîne ramifiée. Ainsi, la production d'espèce actives diverge, augmente selon une progression géométrique au cours du temps. Ainsi, la vitesse de la réaction augmente également fortement : on s'attend à une réaction explosive.

Les intermédiaires radicalaires formés (H^\bullet , HO^\bullet et $\bullet\text{O}^\bullet$) sont extrêmement réactifs. On considère donc en général qu'ils disparaissent aussitôt formés : c'est l'approximation des états quasi-stationnaires. Toutefois, dans le cadre du mécanisme de Hinshelwood, la vitesse de formation des intermédiaires diverge. Il est fort possible que leur concentration diverge également au cours du temps : l'application de l'approximation des états quasi-stationnaires à ce système est par conséquent quelque peu hasardeuse. Il est vrai que l'on ne qualifierait pas spontanément une explosion de « stationnaire » ! Cela dit, puisque l'énoncé utilise cette approximation pour les besoins de l'exercice, il ne reste qu'à la mettre en œuvre.

I-5.a L'eau est produite exclusivement dans la quatrième étape du mécanisme. Sa vitesse de formation v est donc

$$v = v_4 = k_4 [\text{HO}^\bullet] [\text{H}_2]$$

I-5.b L'approximation des états quasi-stationnaires appliquée à $\bullet\text{O}^\bullet$ conduit à

$$\frac{d[\bullet\text{O}^\bullet]}{dt} = 0 = v_2 - v_3 \quad (1)$$

De la même façon, en s'intéressant à H^\bullet on obtient

$$0 = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - v_5$$

Et donc, grâce à (1) $0 = 2v_1 + v_4 - v_5$ (2)

Enfin, pour HO^\bullet on a $0 = v_2 + v_3 - v_4 - v_6$

D'où, par (1) $0 = 2v_2 - v_4 - v_6$ (3)

En introduisant les constantes de vitesse et les concentrations dans (2) et (3), on obtient le système suivant :

$$\begin{cases} 2k_1[\text{H}_2] + k_4[\text{HO}^\bullet][\text{H}_2] - k_5[\text{H}^\bullet] = 0 \\ 2k_2[\text{H}^\bullet][\text{O}_2] - k_4[\text{HO}^\bullet][\text{H}_2] - k_6[\text{HO}^\bullet] = 0 \end{cases}$$

soit
$$\begin{cases} 2k_1[\text{H}_2] + k_4[\text{H}_2][\text{HO}^\bullet] - k_5[\text{H}^\bullet] = 0 \\ -(k_4[\text{H}_2] + k_6)[\text{HO}^\bullet] + 2k_2[\text{O}_2][\text{H}^\bullet] = 0 \end{cases}$$