

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.  
 ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,  
 DES TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,  
 DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,  
 DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.  
 ECOLE POLYTECHNIQUE ( Filière TSI ).

CONCOURS D'ADMISSION 2004

**EPREUVE DE CHIMIE**

**Filière : PSI**

**Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes**

**L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit**

**Sujet mis à la disposition des concours : Cycle International, ENSTIM, TPE-EIVP.**

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

**CHIMIE 2004-Filière PSI**

Cet énoncé comporte 4 pages de texte.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**DEBUT DE L'ENONCE**

**QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DES HALOGENES ET DE LEURS DERIVES**

**Les différentes parties de ce problème sont indépendantes. Les données nécessaires à la résolution des questions sont regroupées au début de l'énoncé. Les valeurs données ont été volontairement arrondies. Ainsi, pour la résolution des questions on prendra :**

$$M(I) = 130 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Constante d'Avogadro : } \mathcal{N}_A = 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Constante de Planck : } h = 7.10^{-34} \text{ J.s}$$

$$\text{Enthalpies de dissociation (ou énergie de liaison) (kJ.mol}^{-1}\text{) : H-H : 435 ; I-I : 150 ; H-I : 300}$$

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

$$1 \text{ F} = \mathcal{N}_e = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

|                | <b>H</b> | <b>F</b> | <b>Cl</b> | <b>Br</b> | <b>I</b> |
|----------------|----------|----------|-----------|-----------|----------|
| <b>Z</b>       | 1        | 9        | 17        | 35        | 53       |
| <b>EI (eV)</b> | 13,6     | 17,4     | 13,0      | 11,8      | 10,5     |
| <b>AE (eV)</b> | 0,8      | 3,5      | 3,5       | 3,4       | 3,0      |

**EI : énergie d'ionisation**

**AE : affinité électronique**

|   |  | HF    | HCl   | HBr   | HI    |
|---|--|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta_r H^\circ(1) : H^+(g) + X^-(g) = H^+(aq) + X^-(aq)$ | en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$                   | -1600 | -1470 | -1430 | -1390 |
| $\Delta_r H^\circ(2) : HX(g) = HX(aq)$                      | en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$                   | -48   | -17   | -21   | -23   |
| <b>D : enthalpie de dissociation de HX(g)</b>               | <b>en <math>\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b> | 570   | 430   | 370   | 300   |
| $\Delta_r S^\circ : HX(aq) = H^+(aq) + X^-(aq)$             | en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  | -87   | -56   | -38   | -13   |

## I La famille des halogènes.

- 1- Quel est le numéro de la colonne des halogènes ?
- 2- Donner la configuration électronique de l'atome de brome dans son état fondamental. Même question pour l'ion bromure. On indiquera et on explicitera les règles utilisées.
- 3- Les halogènes (notés X) forment des molécules homonucléaires du type  $X_n$  ; quelle est la valeur privilégiée de n ? Proposer une justification simple.
- 4- Les atomes d'halogène sont-ils fortement ou faiblement électronégatifs ? Dédurre une conséquence directe de ce phénomène.
- 5- Comment évoluent les rayons atomiques au sein de cette famille ? Justifier simplement.
- 6- Donner la définition de l'énergie d'ionisation d'un atome. Proposer une justification simple à l'évolution observée des valeurs des énergies d'ionisation au sein de la famille des halogènes.

## II Etude de l'électronégativité des halogènes.

- 7- Rappeler sans calcul le classement par électronégativité de Pauling décroissante des éléments H, F, Cl, Br et I.
- 8- Montrer que l'on peut comparer les électronégativités des éléments en se basant sur les bilans énergétiques de processus du type :  
 $AB_{(g)} = A^+_{(g)} + B^-_{(g)}$  enthalpie standard de réaction connue et notée  $\Delta_r H^\circ$   
 $AB_{(g)} = A^-_{(g)} + B^+_{(g)}$  enthalpie standard de réaction connue et notée  $\Delta_r H^{\circ'}$
- 9- Montrer que le raisonnement précédent permet de retrouver la définition de l'électronégativité de Mulliken.
- 10- Application numérique : établir un nouveau classement par électronégativité décroissante.
- 11- Confronter électronégativité de Mulliken et électronégativité de Pauling. Commenter les limites du raisonnement précédent.

## III Acidité des halogénures d'hydrogène en solution aqueuse.

- 12- Etablir la relation liant la constante d'acidité de HX dans l'eau et notée  $K_a(HX)$  à  $\mathcal{F}$  (constante de Faraday), R (constante des gaz parfaits), T,  $\Delta_r H^\circ(1)$ ,  $\Delta_r H^\circ(2)$ , EI, AE, D et  $\Delta_r S^\circ$ .
- 13- Le calcul des pKa à 298 K conduit aux valeurs suivantes :  $pK_a(HF) = 3,3$  ;  $pK_a(HCl) = -5,6$  ;  $pK_a(HBr) = -7,6$  ;  $pK_a(HI) = -7,1$ . Conclure.

#### IV Les cristaux de diiode.

Le diiode cristallise dans le type structural suivant : le réseau présente la symétrie orthorhombique : la maille est un prisme droit à base rectangulaire (de côtés  $a$  et  $b$  et de hauteur  $c$ ) et chaque sommet ainsi que chaque centre de face est occupé par l'entité  $I_2$  (aucune connaissance préalable sur ce type de structure n'est nécessaire pour la résolution des questions suivantes). Dans le cas du diiode, les paramètres de maille ont pour valeur approximative :  $a = 700$  pm,  $b = 1000$  pm,  $c = 500$  pm.

14- Combien de motifs  $I_2$  la maille possède-t-elle en propre ?

15- Quelle est la masse volumique approximative du diiode solide ? On indique pour la résolution numérique :  $\frac{4 \times 2 \times 13}{6 \times 7 \times 5} \approx 0,5$ . Les cristaux de diiode « flottent-ils » sur l'eau ?

#### V Aspects thermodynamique et cinétique de la décomposition de l'iodure d'hydrogène gazeux.

Dans toute cette partie, les gaz seront considérés comme parfaits.

On considère l'équilibre chimique décrit par l'équation-bilan :  $2 HI_{(g)} = H_{2(g)} + I_{2(g)}$ .

16- Définir en quelques mots la variance d'un système à l'équilibre. Calculer la variance d'un système contenant  $HI_{(g)}$ ,  $H_{2(g)}$  et  $I_{2(g)}$  à l'équilibre. Conclure. Que devient cette valeur lorsque le système ne contient initialement, avant établissement de l'équilibre, que  $HI_{(g)}$  ? Conclure.

Pour les questions suivantes, on considérera que le système ne contient initialement que  $HI_{(g)}$ .

17- Soit  $\alpha$ , le coefficient de dissociation de  $HI_{(g)}$  en  $I_{2(g)}$  et  $H_{2(g)}$ . On constate qu'à  $T_1 = 600$  K,  $\alpha = 0,10$  et à  $T_2 = 1000$  K,  $\alpha = 0,17$  ; quel est le signe de l'enthalpie standard de la réaction précédente ? (On doit répondre à cette question sans effectuer de calculs.)

18- Exprimer la constante de l'équilibre précédent, notée  $K^\circ$ , en fonction du coefficient de dissociation  $\alpha$ .

19- Expliquer comment, en utilisant la question précédente et moyennant une hypothèse simplificatrice que l'on explicitera, on peut calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction. Donner alors son expression littérale. Aucune application numérique n'est demandée dans cette question.

20- Calculer, en utilisant la donnée des enthalpies de dissociation, l'enthalpie standard de la réaction.

21- Faut-il travailler à basse ou à haute température lorsque l'on cherche à optimiser la synthèse de  $HI_{(g)}$  à partir de  $H_{2(g)}$  et  $I_{2(g)}$  ? Commenter. Même question concernant l'influence de la pression totale sur la position de l'équilibre.

22- L'enthalpie standard de formation du diiode gazeux est non nulle tandis qu'elle est nulle dans le cas du dichlore gazeux ou du difluor gazeux. Expliquer pourquoi et préciser le signe de  $\Delta_f H^\circ(I_2 ; \text{gaz})$ .

23- La réaction de formation de  $HI$  :  $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2 HI_{(g)}$  admet pour loi de vitesse :  $v = k [H_2][I_2]$ . Peut-on déduire de cette loi de vitesse si la réaction de synthèse est ou non un processus élémentaire ?

La réaction inverse :  $2 HI_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$  admet pour loi de vitesse :  $v' = k' [HI]^2$ .

24- Etablir la relation liant  $k$ ,  $k'$  et  $K^\circ$ .

25- La décomposition photochimique de HI a pour équation  $2 \text{HI}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$ . Elle est observée lorsque l'échantillon est irradié par des radiations de fréquence voisine de  $9.10^{14}$  Hz. On suppose que la première étape de cette réaction est :  $\text{HI}_{(g)} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_{(g)} + \text{I}_{(g)}$ . Cette réaction est-elle plausible d'un point de vue purement énergétique ?

## VI Préparation et stéréochimie de quelques composés halogénés.

On s'intéresse tout d'abord au 1,2-dibromoéthane.

26- Cette molécule est-elle chirale ? Justifier.

27- Représenter la variation d'énergie potentielle de cette molécule en fonction d'un angle de rotation judicieusement choisi. Donner le nom des conformations particulières de cette molécule.

28- Comment peut-on fabriquer le 1,2-dibromoéthane à partir de l'éthène ?

On fait réagir le dibrome sur le (2E)-but-2-ène dans un solvant polaire.

29- Écrire le mécanisme de la réaction.

30- Discuter avec précision de la stéréochimie de la réaction. Indiquer le caractère chirale ou non du (des) produit(s) formé(s). Déterminer la configuration des carbones asymétriques. Expliquer le raisonnement utilisé.

**FIN DE L'ENONCE.**

**FIN DE L'EPREUVE.**