



DEVOIRS

**Agrégation interne de sciences physiques,
option physique-chimie**

Chimie

Sujet 4

Sujet n°4

Thermodynamique PREMIERE PARTIE : L'IODE

-A- Architecture de la matière

-I- L'élément iode

-1- L'iode a pour numéro atomique $Z = 53$:

-a- Ecrire sa structure électronique.

-b- A quelle famille appartient cet élément ?

-2- Calculer la charge nucléaire effective Z^* pour un électron de la couche de valence selon les règles de Slater données en annexe.

-3- Calculer l'affinité électronique de l'iode selon Slater. Comparer à la valeur expérimentale macroscopique: $259,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

-II- Le diiode

-4- Donner la structure de Lewis de la molécule de diiode.

-5- Le diiode est solide à température ordinaire (cristal violet). En première approximation, il s'agit d'une maille cfc.

-a- En assimilant grossièrement la molécule de diiode à une sphère :

- représenter la structure cfc.
- quel est l'indice de coordination d'une telle structure ?

-b- En réalité, la structure cfc est déformée de par la géométrie de I_2 . Les paramètres de la maille cubique déformée sont: $a = 726 \text{ pm}$, $b = 479 \text{ pm}$ et $c = 979 \text{ pm}$.

Calculer la masse volumique du cristal de diiode.

-c- Expliquer en quelques lignes pourquoi un tel cristal est dit cristal moléculaire de type Van der Waals.

-d- Connaissant l'enthalpie de sublimation du diiode, estimer l'énergie d'une liaison de Van der Waals entre deux I_2 .

-III- Les ions iodate et triiodure

-6- On prépare le diiode à partir des algues marines ou à partir des iodates. L'ion iodate a pour formule IO_3^-

-a- Donner ses divers mésomères, préciser le mésomère de plus fort poids

-b- Dédurre sa géométrie dans la méthode VSEPR.

-7- L'ion iodure I^- réagit facilement avec le diiode pour former l'ion triiodure I_3^- : le mésomère prédominant correspond à la charge moins localisée sur l'atome central.

-a- Donner sa structure de Lewis

-b- Justifier alors qu'un tel ion soit quasi linéaire.

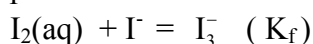
-B- Réactions en solution aqueuse

-I- Solubilité du diiode

-8- Le diiode solide se dissout dans l'eau selon l'équilibre : $I_2(s) = I_2(aq)$ ($K_S = 1,3 \cdot 10^{-3}$)

Quelle est la solubilité molaire volumique s_0 du diiode ?

-9- On accroît fortement cette solubilité en dissolvant le diiode dans une solution d'iodure de potassium en raison d'un équilibre de complexation :



-a- Calculer la constante de formation du complexe connaissant les potentiels standard redox des couples I_3^-/I^- et I_2/I_3^- .

-b- En déduire la solubilité molaire volumique s du diiode dans 1 L d'une solution de KI de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Comparer à s_0 .

-II- Diagramme E-pH de l'eau d'iode

On trouve dans l'eau d'iode les espèces suivantes: $I_2(aq)$ noté I_2 , I^- , I_3^- , IO_3^- et HIO_3

On appelle C la concentration totale en élément iode dissous. On prendra $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Données acido-basiques et redox en annexe (I)

-10-

-a- Exprimer C en fonction de toutes les espèces présentes dans l'eau d'iode.

-b- Classer ces diverses espèces selon leur nombre d'oxydation ; on utilisera le nombre d'oxydation moyen fractionnaire pour I_3^- .

Par la suite, on admettra que la frontière entre deux espèces correspond à la majorité de ces deux espèces vis à vis des autres.

-11- Frontière acido-basique : donner le diagramme de prédominance de HIO_3/IO_3^-

-12- Frontière redox : trouver l'équation de la droite frontière correspondant à l'équipartition de l'élément iode entre les deux espèces des couples suivants :

-a- I_3^-/I^-

-b- I_2/I_3^-

-c- HIO_3/I_2

-d- IO_3^-/I_2

- 13- Obtention du diagramme potentiel-pH
- 14- Etudier les dismutations éventuelles.
- 15- En déduire le diagramme définitif
- 16- Pourquoi la solubilité du diiode augmente-t-elle fortement en milieu basique ?
Ecrire la réaction traduisant la dissolution de $I_2(s)$ à $pH = 10$.

-C- Thermodynamique : Etude de l'équilibre de synthèse de HI

On se propose d'étudier ici la synthèse de l'iodure d'hydrogène selon l'équilibre en phase gazeuse:



Une expérience réalisée à 650 K à partir d'un mélange de dihydrogène et de diiode équimolaire (C_0) conduit à un taux de conversion de 80%.

- 17- Calculer la constante d'équilibre et l'enthalpie libre standard de la réaction à 650 K.
- 18- Préciser l'influence de la pression sur un tel équilibre.
- 19- Préciser l'influence de l'ajout élémentaire de dihydrogène à température fixée.
- 20- Quelle relation lie les constantes de vitesse k_1 (réaction sens direct), k_{-1} (réaction sens inverse) et la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ si la loi de Van't Hoff est vérifiée ?

Annexe I

Iode : Numéro atomique $Z = 53$

Masse molaire atomique $M = 126,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de sublimation: $62,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante d'acidité K_a : HIO_3 / IO_3^- $pK_a = 0,8$.

Potentiels standard redox $E^\circ(V)$:

	I_2 / I^-	I_2 / I_3^-	I_3^- / I^-	HIO_3 / I_2
$E^\circ (V)$	$E^\circ_1 = 0,62$	$E^\circ_2 = 0,79$	$E^\circ_3 = 0,54$	$E^\circ_4 = 1,17$

Règles de Slater: $E_i = -13,6 \left(\frac{Z_i^*}{n_i^*} \right)$ en eV

Z_i^* : numéro atomique effectif

n_i^* : nombre quantique principal effectif

L'écran exercé sur un électron de type (ns)-(np)

Par un autre électron (ns)-(np) est de 0,35

Par un électron de la couche (n- $\&$) est de 0,85

Par un électron de la couche $\leq (n-2)$ est de 1

Le nombre quantique principal effectif pour $n_i = 5$ est $n_i^* = 4$

DEUXIEME PARTIE : L'EAU

L'eau est un élément essentiel permettant la vie sur notre planète. Le corps humain en contient près de 60%. Le cycle de l'eau conditionne notre environnement et une modification même minimale des paramètres de notre atmosphère, due à l'activité humaine par exemple, peut avoir des conséquences irréversibles et dramatiques sur notre avenir. Il est essentiel de préserver les ressources en eau de notre planète et d'en respecter les cycles naturels. Les scientifiques peuvent aider à cette prise de conscience et participer aux actions qui en découlent en apportant leurs connaissances sur cette molécule et sur ses propriétés physico-chimiques.

Données en annexe (II)

-A- Potentiel chimique de l'eau liquide pure

-21- Rappeler la définition du potentiel chimique de l'eau pure à l'état liquide (l), noté $\mu^*_{\text{eau,l}}$, à partir de la fonction d'état G.

-22- A partir des variations de G,

-a- exprimer la variation du potentiel chimique de l'eau liquide pure : $\mu^*_{\text{eau,l}}$, par rapport à la température T, à pression P fixée.

-b- En déduire la variation du rapport $\frac{\mu^*_{\text{eau,l}}}{T}$ avec la température T, la pression P étant fixée.

-23- Comment varie la valeur du potentiel chimique de l'eau liquide pure : $\mu^*_{\text{eau,l}}$, lorsque l'on augmente la température ? Justifier.

-24- Exprimer la variation du potentiel chimique de l'eau liquide pure : $\mu^*_{\text{eau,l}}$, par rapport à la pression P, à température T fixée. Justifier votre réponse à partir des variations de G.

-B- Etude de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau

-25- Exprimer le potentiel chimique de l'eau pure à l'état gazeux (g), noté $\mu^*_{\text{eau,g}}$ à la température T et pour une pression partielle de l'eau (gaz), notée P(eau, gaz).

On conviendra de noter $\mu^\circ_{\text{eau,g}}$ le potentiel chimique standard de l'eau à l'état gazeux.

-26- A la température T, et sous la pression totale P supposée égale à 1 bar, écrire la condition d'équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur.

On définit alors, dans ces conditions, la pression de vapeur de l'eau à l'équilibre, notée $P^*_{\text{eau,g}}$: valeurs de cette grandeur fournies dans l'annexe II.

-27- Montrer que l'évolution de la pression de vapeur à l'équilibre, $P^*_{\text{eau,g}}$, en fonction de la température T du système eau liquide/eau gaz, suit la loi différentielle (1) :

$$\frac{dP^*(\text{eau,gaz})}{P^*(\text{eau,gaz})} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT^2} dT \quad (1)$$

avec $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau

-28- Comment varie la valeur de la pression de vapeur à l'équilibre, $P^*(\text{eau,gaz})$ lorsque l'on augmente la température ?

-29- En déduire, à partir des données fournies, la valeur de l'enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau, supposée indépendante de la température T.

-C- Etude thermodynamique de la réaction de formation d'eau

-30-

-a- écrire l'équation chimique de la réaction associée à l'enthalpie molaire standard de liaison A-B pour une molécule diatomique ? Préciser l'état physique des composés.

-b- Quel en est son signe ?

-31- Calculer, à partir des données à 298 K, la valeur de l'enthalpie molaire standard de formation de:

-a- l'eau gaz

-b- l'eau liquide.

-32- Considérons la réaction de formation de l'eau liquide, à 298 K sous 1 bar, à partir d'un mélange stœchiométrique de dihydrogène et de dioxygène :

-a- Est-elle thermodynamiquement possible ?

-b- A-t-elle lieu spontanément ?

-D- Etude de la réaction d'électrolyse de l'eau

-33- Préciser les réactions qui se dérouleraient sur chacune des électrodes lors de l'électrolyse d'eau pure. Nommer chacune des électrodes.

-34- Afin d'observer une réaction notable, il est nécessaire par exemple d'acidifier la solution.

-a- Quel est le rôle de cet acide ?

-b- En se servant des données, quel acide peut-on utiliser en souhaitant qu'il n'intervienne pas dans la réaction d'électrolyse ? Justifier.

-35- Pour une solution aqueuse d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} , il faut appliquer une différence de potentiel supérieure à 2,0 V afin d'observer une réaction sur des électrodes de platine.

-a- Que peut-on conclure ?

-b- Quelle grandeur physique peut-on alors déterminer ?

-c- Déterminer la valeur de cette grandeur.

-d- Le courant circulant dans l'électrolyseur est de 1 A. Quelle quantité de matière de dihydrogène et de dioxygène produit-on par unité de temps ?

-e- Quelle est la principale utilisation industrielle du dihydrogène ?

Quelle autre réaction sur l'eau permet d'obtenir le dihydrogène ?

Annexe II : Données numériques

On supposera dans tout ce qui suit que les gaz possèdent un comportement de gaz parfait.

Masse atomique en g. mol^{-1} : H : 1 g. mol^{-1} ; O : 16 g. mol^{-1}

Données thermodynamiques à 298 K :

Enthalpie molaire standard de liaison en kJ. mol^{-1} :

$$\Delta_f H^\circ(\text{O-H}) = 460$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H-H}) = 435$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{O=O}) = 500$$

Entropie molaire standard en $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$:

$$S_m^\circ(\text{H}_2\text{gaz}) = 130$$

$$S_m^\circ(\text{O}_2\text{gaz}) = 205$$

$$S_m^\circ(\text{H}_2\text{Oliq}) = 70$$

Pression de vapeur d'eau à l'équilibre liquide-vapeur, $P^*_{\text{eau,g}}$ en bar, en fonction de la température exprimée en degrés Celsius, θ ($^\circ\text{C}$) :

$P^*(\text{eau, g})$ (bar)	0,012	0,073	0,307
θ ($^\circ\text{C}$)	10	40	70

Potentiel redox standard $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$, en volt, V, à 298 K :

$$E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-} = 2,16 \text{ V}$$

Surtension η en volt, V, sur électrode de platine à 298 K :

surtension anodique η_a :

$$\eta_a(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ V} \quad \eta_a(\text{HSO}_4^-) = 0,5 \text{ V}$$

surtension cathodique η_c : $\eta_c(\text{H}^+) = -0,1 \text{ V}$

Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Faraday : $F = 96500 \text{ C. mol}^{-1}$