

Deuxième problème : chimie

Extrait du concours commun Mines-Ponts PSI 2004

I. La famille des halogènes.

- 1- Numéro de la colonne des halogènes : colonne n°17 dans la présentation en 18 colonnes, juste avant la dernière colonne présentant les gaz nobles.
- 2- Configurations électroniques. Les numéros atomiques des gaz nobles sont successivement 2 pour l'hélium, 10 pour le néon, 18 pour l'argon, 36 pour le krypton et 54 pour le xénon. Le fluor précède le néon, le chlore précède l'argon, le brome précède le krypton et l'iode précède le xénon. Le numéro atomique du brome est donc 35.

Selon le *principe de Pauli*, deux électrons ne peuvent exister dans le même atome en ayant le même état quantique, ce qui limite à deux le nombre d'électron dans chaque orbitale atomique : il existe deux états de spin. Les atomes dans leur état fondamental ont une énergie minimale et la *règle de Klechkowski* dit que l'énergie d'une orbitale atomique est fonction croissante de $n+l$ et, pour une même valeur de $n+l$, fonction croissante de n . Ces deux principes conduisent à la configuration électronique suivante pour le brome et pour l'ion bromure :



- 3- Molécule X_n , valeur privilégiée de n ?

$n = 2$, chaque atome satisfaisant alors à la règle de l'octet : $|\overline{X} - \overline{X}|$

- 4- Forte ou faible électronégativité ? Les atomes d'halogène sont fortement électronégatifs : ils tendent à capturer un électron pour acquérir la configuration électronique particulièrement stable du gaz noble qui suit immédiatement dans la classification périodique.
- 5- Évolution des rayons atomiques. Les rayons atomiques sont fonctions croissantes de Z . Les électrons supplémentaires s'ajoutent « en périphérie » de l'atome, sur des « couches » supplémentaires.
- 6- Évolution des énergies d'ionisation.

On appelle énergie de première ionisation, l'énergie minimale pour arracher un électron à un atome gazeux afin d'obtenir le cation gazeux correspondant : $X \rightarrow X^+ + e^-$.

L'énergie d'ionisation est d'autant moins grande que le rayon atomique est grand : en effet, l'électron se trouve alors plus éloigné du noyau et il est plus facile de l'en séparer.

IV. Les cristaux de diiode.

- 14- Nombre de motifs I_2 ? La maille orthorhombique contient une molécule I_2 à chacun des huit sommet du parallélépipède, chacune partagée par huit mailles comptant pour un huitième. La maille parallélépipédique compte six faces et chaque molécule qui s'y trouve est partagée par deux mailles.

Finalement, cela donne $n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ molécules par maille.

- 15- Masse volumique. Le volume du prisme droit à base rectangulaire est $V = abc$. Chaque maille contient quatre molécules de diiode, soit huit atomes d'iode. \mathcal{N} étant la constante d'Avogadro et $M(I)$ la masse atomique molaire de l'iode, la masse volumique est donc :

$$\rho = \frac{8M(I)}{abcN} = \frac{8 \times 130 \times 10^{-3}}{700 \times 10^{-12} \times 1000 \times 10^{-12} \times 500 \times 10^{-12} \times 6 \times 10^{23}} = 5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Les cristaux de diiode sont cinq fois plus dense que l'eau : ils ne flottent donc pas.

V. Décomposition de l'iodure d'hydrogène gazeux.

16- Variance.

Définition : la variance d'un système à l'équilibre est le nombre de paramètres intensifs indépendants que l'on peut faire varier sans rompre l'équilibre.

Système $\{\text{HI}_{(g)}, \text{H}_{2(g)}, \text{I}_{2(g)}\}$: en plus de la pression et de la température, deux paramètres de composition (par exemple deux titres molaires) sont nécessaires pour décrire la phase gazeuse. Nous sommes en présence de 4 paramètres intensifs indépendants et il existe entre ces paramètres une seule relation traduisant l'équilibre chimique $2\text{HI}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$. La variance est donc égale à 3. Il suffit de fixer trois paramètres intensifs, par exemple p , x_{H_2} et x_{I_2} , pour que tous les autres paramètres soient déterminés : ici la température serait déterminée.

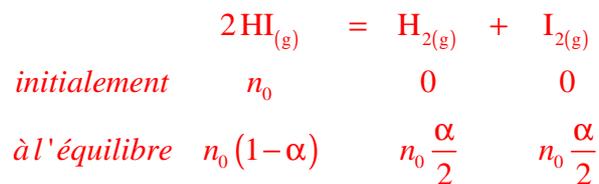
Condition particulière : si, initialement, il n'y a que $\text{HI}_{(g)}$, alors les titres x_{H_2} et x_{I_2} ne sont plus indépendants, ils sont nécessairement égaux. La variance est diminuée d'une unité, le système est alors divariant. Dans ce cas, l'avancement de réaction est fonction de la température et de la pression.

17- Signe de l'enthalpie standard de réaction ? L'avancement de réaction est favorisé par une élévation de température. Selon la loi de Van't Hoff, la réaction est donc endothermique et l'enthalpie standard de réaction est positive.

18- Expression de K^0 en fonction de α .

La constante K^0 a pour expression :
$$K^0 = \frac{(p_{\text{H}_2} / p^0)(p_{\text{I}_2} / p^0)}{(p_{\text{HI}} / p^0)^2} = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2} = \frac{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}}{n_{\text{HI}}^2}$$

Les quantités de matière gazeuse sont fonction du coefficient de dissociation α de $\text{HI}_{(g)}$, rapport de la quantité de matière dissociée sur la quantité de matière initiale. Faisons le bilan de matière de la réaction :



Nous en déduisons l'expression de K^0 :
$$K^0 = \frac{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}}{n_{\text{HI}}^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$$

19- Évaluation de l'enthalpie de réaction. À partir des données précédentes, il est possible de calculer $K^0(T)$ pour deux températures différentes $T_1 = 600 \text{ K}$ et $T_2 = 1000 \text{ K}$. En supposant $\Delta_r H^0(T)$ indépendant de la température, il est alors possible d'intégrer la loi de Van't Hoff pour obtenir $\Delta_r H^0$.

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

soit :
$$\Delta_r H^0 = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)}$$

20- Calculer $\Delta_r H^0$ à partir des enthalpies standard de dissociation :

$$\Delta_r H^0 = 2D_{\text{HI}} - D_{\text{H}_2} - D_{\text{I}_2} = 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque : l'application numérique de la question précédente, qui n'était pas demandée, donne une valeur identique. $\Delta_r H^0 = \frac{8,3 \times 1000 \times 600}{400} \ln \left(\frac{0,17 \ 0,9}{0,83 \ 0,1} \right)^2 = 15,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

21- Faut-il travailler à basse ou à haute température ? La synthèse de HI est une réaction exothermique. Elle est favorisée thermodynamiquement par une baisse de température. Toutefois la cinétique sera plus lente à basse température. Il faudra trouver un compromis entre deux effets contradictoire et sans doute utiliser un catalyseur pour améliorer la cinétique en basse température.

La pression n'a aucun effet sur l'équilibre : cette réaction ne s'accompagne pas d'une modification de la quantité de matière gazeuse et, selon la loi de Le Châtelier, la pression n'avantage aucun sens d'évolution. (la loi de Le Châtelier stipule qu'une augmentation de pression favorise l'évolution de l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse)

22- Signe de $\Delta_r H^0(\text{I}_{2(\text{g})})$. Le dichlore gazeux et le difluor gazeux sont les états de référence de ces éléments, tandis que l'état physique de référence du diiode est l'état solide. L'enthalpie de formation du diiode gazeux est donc égale à l'enthalpie de sublimation du diiode solide :

$$\text{I}_{2(\text{s})} = \text{I}_{2(\text{g})} \quad \Delta_r H^0(\text{I}_{2(\text{g})}) = \Delta_{\text{sub}} H^0(\text{I}_{2(\text{s})}) = T_{\text{sub}} \Delta_{\text{sub}} S^0 > 0$$

L'état gazeux étant un état plus désordonné que l'état solide cristallin, l'entropie de sublimation est fondamentalement positive, second principe oblige, et par conséquent, l'enthalpie de sublimation l'est aussi. On en déduit que l'enthalpie de formation du diiode gazeux est positive : $\Delta_r H^0(\text{I}_{2(\text{g})}) > 0$

23- S'agit-il d'un processus élémentaire ? Attention, la loi de vitesse est conforme à la loi cinétique de Van't Hoff (les ordres partiels coïncident avec les coefficients stœchiométriques de la réaction), toutefois si tous les processus élémentaires obéissent à la loi de Van't Hoff, la réciproque n'est pas vraie : il existe des réaction obéissant à la loi de Van't Hoff et qui ne sont pas des processus élémentaires. C'est d'ailleurs le cas présentement.

La réponse est donc très clairement la suivante : **on ne peut pas** déduire de cette loi de vitesse si la réaction de synthèse est ou n'est pas un processus élémentaire.

24- Relation entre k , k' et K^0 . À l'équilibre thermodynamique les deux réactions opposées se font à des vitesses identiques : $v = v'$, soit $k[\text{H}_2][\text{I}_2] = k'[\text{HI}]^2$. Quant à la constante K^0 , elle s'exprime aussi bien, dans le cas présent où les quantités de matière gazeuses sont invariante, en fonction des pressions partielles, des quantités de matière ou des concentration :

$$K^0 = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2} = \frac{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}}{n_{\text{HI}}^2} = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$\text{Nous en déduisons : } K^0 = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{v k'}{k v'} = \frac{k'}{k}$$

Remarque : dans cette formule, K^0 est la constante d'équilibre de la réaction de dissociation.

25- Décomposition photochimique de HI. Du point de vue énergétique, la réaction $\text{HI}_{(\text{g})} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_{(\text{g})} + \text{I}_{(\text{g})}$ n'est possible que si le photon apporte une énergie au moins égale à l'énergie de dissociation :

$$v \geq \frac{D_{\text{HI}}}{h\nu} = \frac{300 \times 10^3}{7 \times 10^{-34} \times 6 \times 10^{23}} \approx 7 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Une fréquence voisine de $9 \times 10^{14} \text{ Hz}$ est donc *a priori* suffisante pour permettre l'atomisation de l'iodure d'hydrogène.