

CHIMIE

Autour du brome

Le problème est constitué de quatre parties indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres. Aucune connaissance préalable sur le brome n'est nécessaire pour aborder ce problème. **Le sujet comporte un diagramme potentiel- pH sur un document (figure 2) qu'il faut compléter et rendre avec la composition.** Il ne pourra être délivré d'autre exemplaire de cette annexe.

Les données thermodynamiques concernant ce problème sont rassemblées en fin de texte.

Partie I - Architecture de la matière

Le numéro atomique du brome est 35. L'élément brome est essentiellement constitué d'un mélange équimolaire de deux isotopes dont la différence de masse molaire atomique est de $2,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La masse molaire atomique moyenne du brome est de $79,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

I.A -

I.A.1) Indiquer la masse molaire de chacun des isotopes du brome.

I.A.2) Sachant que la masse molaire d'un nucléon est sensiblement de $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, indiquer la composition du noyau de chaque isotope.

I.B - Écrire la configuration électronique de l'élément brome dans son état fondamental.

I.C -

I.C.1) Comment appelle-t-on les éléments qui, dans la classification périodique, appartiennent à la même colonne (ou famille) que le brome. Citer un élément de cette colonne (autre que le brome).

I.C.2) Quel est un nombre d'oxydation (non nul) usuel des éléments de cette colonne ? On justifiera rapidement la réponse.

Filière TSI

Partie II - Thermodynamique

II.A - Le bromure d'argent : $AgBr$

II.A.1) Quel type de liaison assure essentiellement la cohésion du bromure d'argent solide ?

II.A.2) À l'aide des données fournies en fin d'énoncé, calculer l'enthalpie standard réticulaire du bromure d'argent à 298 K .

II.A.3) Citer le principal usage du bromure d'argent.

II.B - Le bromométhane : CH_3Br

Le bromométhane est utilisé comme nématocide et pesticide. L'équation-bilan de sa réaction de synthèse est :



II.B.1) Proposer une structure de Lewis du bromométhane.

II.B.2) Définir et calculer la variance d'un système siège de cet équilibre.

II.B.3)

a) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K .

b) Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K .

c) Calculer la capacité thermique standard de cette réaction. Conclure.

d) Calculer la constante de cet équilibre à 527 °C .

II.B.4)

a) Quelle est l'influence d'une diminution isotherme de pression sur cet équilibre ?

b) Quelle est l'influence d'une augmentation isobare de température sur cet équilibre ?

c) Quelle est l'influence de l'ajout de diazote (gaz inerte) sur cet équilibre, en opérant à température et pression constantes d'une part, à température et volume constants d'autre part ?

II.B.5) On opère à la température de 527 °C , et à la pression de 2 bar maintenues constantes. La réaction a lieu en phase gazeuse. Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

- a) Dans un réacteur initialement vide, on introduit 10 mol de méthane (CH_4) et 10 mol de dibrome. Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ?
- b) À l'état d'équilibre précédent on ajoute 2 mol de dibrome. Quelle est la composition du mélange lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint ?
- En partant initialement de 10 mol de méthane et de 12 mol de dibrome, obtiendrait-on le même état d'équilibre ?
- c) Par un calcul mettant en jeu l'affinité chimique, montrer que le déplacement d'équilibre observé lors de l'ajout de dibrome était prévisible.

Partie III - Dosage de HBr

Placé en solution aqueuse le bromure d'hydrogène se comporte comme un acide fort. On se propose d'aborder deux modes de dosage d'une telle solution. Le proton en solution aqueuse sera simplement noté H^+ .

III.A - Dosage pH métrique

On dispose d'une solution aqueuse de bromure d'hydrogène ou acide bromhydrique de concentration de l'ordre de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On désire doser 20 mL de cette solution par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le dosage est suivi par pH métrie.

III.A.1) Proposer un protocole opératoire du dosage. Indiquer, dans l'ordre, les opérations effectuées ; préciser le nom des appareils de verrerie utilisés.

III.A.2) Faire un schéma annoté du montage permettant le dosage.

III.A.3) Tracer l'allure de la courbe de dosage. Aucun calcul n'est demandé.

III.B - Dosage conductimétrique

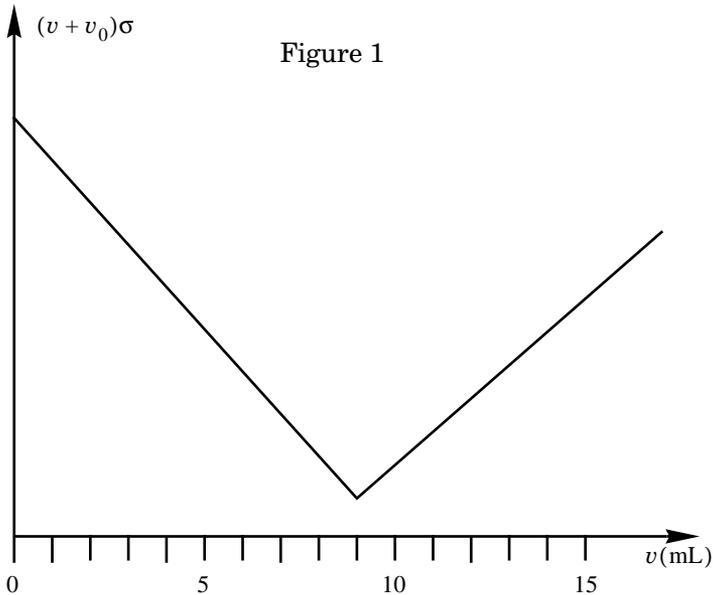
On dose 20 mL de cette solution par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le dosage est suivi par conductimétrie. La cellule plongeant dans le milieu réactionnel fournit un signal proportionnel à la conductivité σ de la solution. On rappelle que la conductivité est donnée par la relation :

$$\sigma = \sum_{ions} \lambda_i \cdot [A_i]$$

où λ_i est la conductivité molaire de l'ion A_i , $[A_i]$ représente la concentration de l'ion A_i . La courbe de dosage représentant $(v + v_0) \cdot \sigma = f(v)$, où v est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé et v_0 est le volume initial de la solution dosée, a l'allure donnée par la figure 1.

III.B.1) Interpréter l'allure de la courbe.

III.B.2) En déduire la concentration de la solution de bromure d'hydrogène.



Partie IV - Diagramme simplifié $E - pH$ du brome

La figure 2 représente le diagramme simplifié potentiel- pH du brome où seuls les nombres d'oxydation $-I$, 0 et IV sont considérés. Toutes les espèces étudiées sont en phase aqueuse. Les courbes ont été tracées pour une même concentration C_0 des espèces.

IV.A - À l'aide du diagramme, déterminer la valeur de C_0 .

IV.B - Par le calcul, retrouver l'équation de la frontière entre Br^- et BrO_3^- .

IV.C -

IV.C.1) Avec la même convention que plus haut, déterminer l'équation de la frontière entre H_2O_2 et H_2O . Tracer le segment correspondant sur le graphe (à rendre avec la copie) et indiquer les domaines de prédominance de chacune des deux espèces.

IV.C.2) En milieu acide, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) oxyde les ions bromure en dibrome. Écrire l'équation bilan de cette réaction. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction. Cette réaction est-elle cohérente avec la lecture du diagramme $E - pH$?

IV.D - Discuter de la stabilité thermodynamique des solutions aqueuses

- a) de dibrome ;
 b) de bromate de potassium ($KBrO_3$) ;
 c) de peroxyde d'hydrogène.

Données thermodynamiques à 298 K

Enthalpie standard de sublimation de l'argent	$284,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Enthalpie standard d'ébullition du dibrome	$30,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Enthalpie standard de dissociation de la liaison $Br-Br$	$193,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Enthalpie standard de formation du bromure d'argent solide	$-100,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Enthalpie standard d'attachement électronique du brome	$-324,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Énergie d'ionisation de l'argent	$7,58 \text{ eV/atome}$

	$Br_{2(g)}$	$CH_{4(g)}$	$CH_3Br_{(g)}$	$HBr_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	30,9	-74,8	-37,5	-36,4
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	245,4	186,2	245,9	198,6

Couple	Br_2/Br^-	BrO_3^-/Br_2	H_2O_2/H_2O	$O_{2(g)}/H_2O$
$E^\circ (V)$	1,09	1,47	1,76	1,23

Conductivités molaires ioniques

	Na^+	H^+	Br^-	HO^-
$\lambda_i (\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	5,0	35,0	7,8	19,9

Données thermodynamiques valables à toute température :

	$Br_{2(g)}$	$CH_{4(g)}$	$CH_3Br_{(g)}$	$HBr_{(g)}$
$C_p^{\circ} (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	36,0	35,3	42,5	29,1

Température d'ébullition du dibrome ($P = 1 \text{ bar}$) : 58,8 °C ;

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ;$$

$$F \text{ (constante de Faraday)} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

••• FIN •••
