

Mines Chimie PSI — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Nicolas Agenet (ENS Ulm) ; il a été relu par François-Xavier Coudert (ENS Ulm) et Alexandre Hérault (Professeur en CPGE).

Ce sujet propose d'étudier différents aspects de la chimie du chlore. L'épreuve dure une heure et demie et compte tenu de sa longueur, il n'est pas envisageable de la traiter entièrement dans le temps imparti. Les questions sont assez proches du cours et nécessitent donc un soin particulier dans la rédaction. Ce problème fait parfois appel au sens pratique du candidat et à sa culture personnelle sur le sujet.

Un large éventail des notions au programme sont abordées. Les parties sont de difficultés inégales et il peut être judicieux de lire rapidement le sujet avant de composer, pour commencer par la partie qui vous semble la plus simple.

- La première partie s'intéresse aux propriétés physico-chimiques de l'élément chlore. Elle est fondée sur la théorie VSEPR et l'atomistique.
- La deuxième décrit la formation du dichlore par électrolyse ; elle permet de manipuler des diagrammes densité de courant-potentiel.
- La troisième explique comment on forme l'eau de Javel et étudie certaines de ses propriétés. Elle nécessite l'exploitation d'un diagramme potentiel-pH.
- La dernière partie traite de la formation du polychlorure de vinyle et fait appel au cours sur la polymérisation radicalaire.

INDICATIONS

Partie I

- I.2 Le chlore peut être hypervalent.
- I.3 Un atome possédant des niveaux saturés est plus stable.
- I.5 Certains atomes appartiennent à plusieurs mailles différentes.

Partie II

- II.A.6 Faire un bilan des espèces en présence pour savoir lesquelles vont réagir. L'oxydation a lieu à l'anode et la réduction à la cathode.
- II.A.7 En l'absence de surtension, le meilleur oxydant et le meilleur réducteur réagissent.
- II.B.8 Équilibrer les deux demi-équations rédox.
- II.B.10 Lire les valeurs des tensions anodique et cathodique sur le diagramme.
- II.C.11 Équilibrer les deux demi-équations rédox.
- II.C.17 Les composés en présence peuvent-ils réagir entre eux ?

Partie III

- III.18 Les espèces présentes réagissent-elles avec l'eau au pH de la solution ?

Partie IV

- IV.A.20 Un pont chloronium se forme.

I. STRUCTURE DE LA MATIÈRE

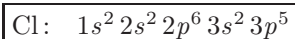
I.1 Z correspond au nombre de protons contenus dans le noyau de l'atome considéré. L'atome de chlore possède donc 17 protons dans son noyau et 17 électrons autour de celui-ci pour assurer la neutralité de la charge globale.

De manière générale, on note



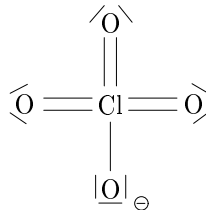
un atome X , où A représente le nombre de nucléons (protons et neutrons) et où Z représente le nombre de protons.

On établit la structure électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental d'après la règle de Klechkowski ; il vient



I.2 On obtient la structure de Lewis de chaque entité en considérant que l'oxygène possède six électrons de valence, que le chlore en possède sept et que ce dernier peut être hypervalent. La géométrie de l'entité considérée est donnée par la théorie VSEPR. Finalement, pour obtenir le nombre d'oxydation du chlore, on utilise le fait que la somme des nombres d'oxydation des atomes constituant une entité est égale à la charge de celle-ci (en prenant $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$).

- La structure de Lewis de l'ion perchlorate est



Cet ion est de type AX_4 , sa géométrie est donc **tétraédrique**. En outre,

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) + 4 \text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I}$$

soit

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) = +\text{VII}$$

- La structure de Lewis de la molécule de dichlore est



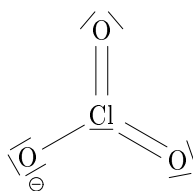
Cette molécule n'étant constituée que de deux atomes, elle est nécessairement de géométrie **linéaire**. De plus,

$$2 \text{n.o.}(\text{Cl}) = 0$$

soit

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) = 0$$

- La structure de Lewis de l'ion chlorate est



Cet ion est de type AX_3E , sa géométrie est donc **pyramidale à base triangulaire**. En outre,

$$\text{n.o.}(\text{Cl}) + 3 \text{n.o.}(\text{O}) = -1$$

soit

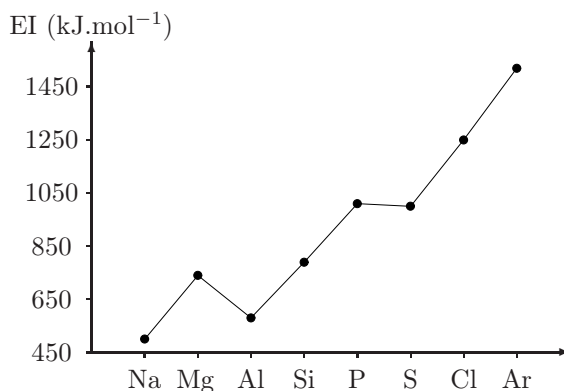
$$\boxed{\text{n.o.}(\text{Cl}) = +V}$$

I.3 L'énergie de première ionisation d'un atome A est l'énergie standard de réaction à 0 K de la réaction



On a alors $EI_1 = \Delta_r U^\circ(0 \text{ K})$ et on peut noter également que $\Delta_r U^\circ(0 \text{ K}) \approx \Delta_r H^\circ(T)$.

Suivant une ligne de la classification périodique, l'énergie de première ionisation augmente : la force électrostatique d'attraction est plus forte car le nombre de protons croît : il devient plus difficile d'arracher un électron.



Il y a deux anomalies dans l'évolution de l'énergie de première ionisation : l'aluminium et le soufre.

- La structure électronique de l'aluminium ($Z = 13$) est

