

## Mines Chimie PSI 2012 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Tiphaine Weber (Enseignant-chercheur à l'université) et Claire Besson (Docteur en chimie).

---

Usuellement, le sujet de chimie de la filière PSI du concours Mines-Ponts est consacré à l'étude d'un élément. Cette fois, c'est plutôt un composé qui est à l'honneur : le dibrome. Le sujet comporte quatre parties qui se résument ainsi : structure (électronique et cristallographique), thermodynamique rédox en solution, cinétique et chimie organique.

On commence par les questions habituelles d'atomistique avec la configuration électronique, la position dans la classification périodique et la structure de Lewis. On aborde également la culture chimique à travers les propriétés des halogènes et la couleur du dibrome. Viennent ensuite deux petites questions, vraiment élémentaires, sur la structure cristalline du dibrome. Même si la maille n'est pas cubique, sa représentation ne pose pas de problème particulier.

Dans un deuxième temps, on étudie le diagramme potentiel-pH fourni dans l'énoncé. On commence bien sûr par les degrés d'oxydation du brome et par l'attribution des domaines du diagramme. Des lectures graphiques sont demandées, des écritures de demi-équations électroniques et l'application de la formule de Nernst, notamment pour déterminer la pente d'une frontière. Là encore, que du classique ! Cette partie contient la seule question un peu plus délicate de l'épreuve, la question 17 dans laquelle on demande un calcul de pH qui nécessite en premier lieu de passer par la constante d'équilibre. Rien de bien méchant mais comme l'énoncé n'est pas directif, cette question a sûrement posé problème le jour de l'épreuve.

On réalise ensuite une étude cinétique de la réaction de synthèse proposée. On utilise la méthode de dégénérescence de l'ordre pour déterminer graphiquement un premier ordre partiel. On utilise les notions élémentaires de cinétique : ordre 1 ou 2, temps de demi-réaction et vitesse initiale pour déterminer les autres ordres partiels de la réaction.

Enfin, quelques questions de chimie organique classiques viennent conclure le sujet. On étudie la réaction de dibromation d'un alcène et l'on s'intéresse à la stéréosélection.

Cette épreuve ne présente aucune difficulté particulière et il est bon de signaler que sa longueur est tout à fait raisonnable. Vous pouvez la traiter dans son intégralité dans le temps imparti, très court, d'une heure et demie. Il est évident que le concours PSI ne recherche pas les meilleurs chimistes mais cette épreuve sélectionne très bien ceux qui se seront un minimum intéressés à la matière durant l'année. Réussir cette épreuve et avoir une excellente note est tout à fait possible avec un petit travail régulier et un bon entraînement sur les épreuves des années précédentes, qui se ressemblent toutes.

## INDICATIONS

### Partie A

- 1 Penser à énoncer rigoureusement chaque règle.
- 2 Donner la ligne et la colonne pour préciser la position.
- 3 Question ouverte, penser aux propriétés classiques comme l'électronégativité ou bien les formations d'ions.
- 5 Un composé laisse passer toutes les couleurs qui ne sont pas absorbées. Penser à la notion de couleur complémentaire.
- 7 Attention, il y a deux atomes de brome par molécule.

### Partie B

- 8 La somme des nombres d'oxydation dans un composé est nulle.
- 9 Bien positionner les espèces les plus oxydées en haut. Identifier l'acide et la base dans le couple acido-basique.
- 10 Écrire le potentiel de Nernst.
- 11 L'énoncé indique que sur une frontière les concentrations sont égales.
- 12 De nouveau, écrire le potentiel de Nernst.
- 13 Quel est le phénomène qui se produit ?
- 14 Il s'agit de l'inverse d'une dismutation.
- 16 Comment sont les domaines des réactifs pour une réaction quantitative ?
- 18 Comparer les concentrations initiales entre elles.
- 21 Relier les formes des courbes aux équations obtenues à la question 21.
- 22 Comparer les expériences 1 et 2 puis 1 et 3.
- 24 Il s'agit d'une addition électrophile. Ne pas représenter la stéréochimie dans cette question.
- 25 Former un ion ponté, puis penser à l'attaque en anti par rapport au pont.
- 26 Le méthanol est lui aussi un nucléophile.

## LE DIBROME

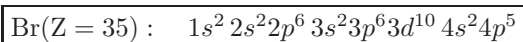
### A. Le dibrome dans ses différents états

1 Les trois règles de remplissage des électrons sont :

- **Règle de Klechkowski** : on remplit les sous-couches par ordre croissant d'énergie, ce qui correspond empiriquement à  $n + \ell$  croissant avec  $n$  croissant en cas d'égalité.
- **Règle de Hund** : lorsqu'une sous-couche est dégénérée, on place les électrons dans un maximum d'orbitales avec des spins parallèles.
- **Principe d'exclusion de Pauli** : deux électrons ne peuvent pas être décrits par le même quadruplet de nombres quantiques.

Cette question sur les règles de remplissage des électrons dans les orbitales atomiques est posée tous les ans et le jury regrette régulièrement dans son rapport qu'elle soit toujours si mal traitée.

La configuration électronique du brome est



Le brome a sept électrons de valence : électrons  $4s$  et  $4p$ .

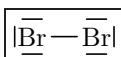
2 Le brome, positionné à la **quatrième période** et à la **dix-septième** colonne de la classification, appartient à la famille des **halogènes**, comme par exemple le **fluor**.

La colonne des halogènes est l'avant-dernière colonne du tableau périodique. On peut également citer le chlore ou l'iode comme élément de cette colonne à connaître.

3 Les halogènes possèdent une **forte électronégativité** et **captent facilement un électron** pour former un anion isoélectronique du gaz noble qui les suit dans la classification.

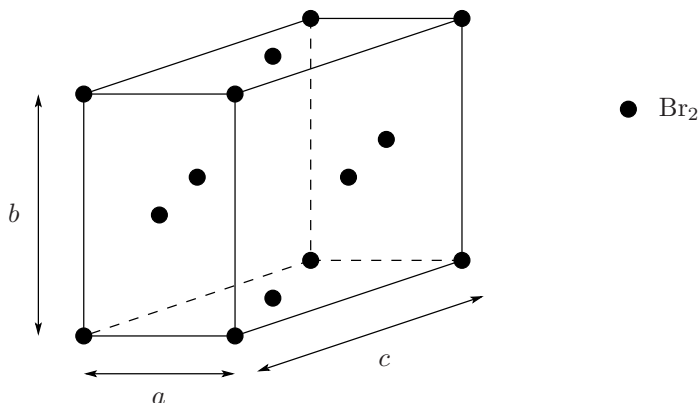
Dans ce genre de question ouverte, beaucoup de réponses peuvent être données et acceptées par le jury. Les deux propriétés citées devraient être les plus immédiates. Ajoutons cependant, entre autres, que les corps simples des halogènes sont les molécules diatomiques.

4 Le dibrome a pour formule de Lewis



5 On constate sur le spectre que le dibrome absorbe principalement au voisinage de 400 nm, et assez significativement jusqu'à 500 nm. Le violet et le bleu sont absorbés, le dibrome a donc la couleur complémentaire : brun orangé.

6 Les molécules de dibrome sont positionnées aux nœuds d'une maille orthorhombique faces centrées.



Cette maille compte **quatre molécules de dibrome** (les sommets appartiennent à huit mailles et les faces à deux) :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

7 Dans une maille de volume  $abc$ , il y a huit atomes de brome.

$$\rho = \frac{8 M_{\text{Br}}}{N_A abc} \approx 4.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Dans une épreuve sans calculatrice, il faut savoir mener quelques calculs à la main. On détaille ici la manière d'arriver à l'application numérique :

$$\rho = \frac{8 \times 80.10^{-3}}{6.0.10^{23} \times 4 \times 7 \times 9 \times 10^{-3} \times (10^{-9})^3} = \frac{8 \times 80}{6 \times 4 \times 7 \times 9 \times 10^{-4}}$$

soit  $\rho = \frac{8.10^5}{3 \times 7 \times 9} = \frac{8}{189} \times 10^5 \approx \frac{1}{25} \times 10^5 = 4.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Le dibrome est donc **plus dense que l'eau** ( $\rho_{\text{eau}} = 1.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ).

## B. Étude thermodynamique et cinétique d'une réaction de synthèse du dibrome en laboratoire

8 En prenant  $-II$  pour l'oxygène et  $+I$  pour l'hydrogène et en sachant que la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'espèce, on trouve pour le brome dans les molécules suivantes :

$\text{Br}^-$	$\text{Br}_2$	$\text{BrO}_3^-$	$\text{HBrO}_3$
$-I$	$0$	$+V$	$+V$

9 Dans un diagramme potentiel-pH, on place les espèces les plus oxydées en haut (E élevé), et les espèces les plus basiques à droite (pH élevé). Ici,  $\text{BrO}_3^-$  est la base conjuguée de  $\text{HBrO}_3$ .

$\text{Br}^-$	$\text{Br}_2$	$\text{BrO}_3^-$	$\text{HBrO}_3$
A	B	C	D