

# ***DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSPÉ***

**calculatrice: autorisée**

**durée: 2 heures**

## **Sujet**

<u>Le Brome</u> .....	2
I. <u>Atome et molécule</u> .....	2
II. <u>Cristal</u> .....	3
III. <u>E-pH</u> .....	4
IV. <u>Équilibre</u> .....	6
V. <u>Vitesse de réaction</u> .....	7

---

---

# Le Brome

## I. Atome et molécule

Données:

*Numéros atomiques*

$$Z(H)=1$$

$$Z(O)=8$$

$$Z(Br)=35$$

1. Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental.
  2. Appliquer ces règles à l'atome de brome  $Br$  pour déterminer sa configuration électronique. Indiquer les électrons de valence. Donner le schéma de Lewis de l'atome de brome.
  3. En déduire la position du brome dans le tableau périodique à 18 colonnes (on précisera le numéro de ligne et de colonne). A quelle famille chimique appartient-il ? Citer un autre élément appartenant à la même famille.
  4. Citer deux propriétés communes aux éléments appartenant à cette famille chimique.
  5. Proposer une formule de Lewis pour la molécule de dibrome  $Br_2$ .
  6. Donner également le schéma de Lewis des molécules suivantes:  $HBr$ ,  $HOBr$ .
  7. Écrire la formule VSEPR:  $AX_nE_m$  pour  $HOBr$ . En déduire la géométrie de  $HOBr$  et préciser l'angle approximatif entre les deux liaisons covalentes de la molécule.
-

## II. Cristal

*Données:*

*Constante d'Avogadro:*  $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

*Masse atomique:*  $M(\text{Br}) = 80 \text{ g mol}^{-1}$

Le dibrome cristallise dans une maille faces centrées ayant la forme d'un parallélépipède rectangle (structure dite orthorhombique). Chaque noeud du réseau est occupé par l'entité  $\text{Br}_2$ . Les paramètres de maille ont pour valeurs approximatives :

$$a = 0,4 \text{ nm} ; b = 0,7 \text{ nm} ; c = 0,9 \text{ nm} .$$

8. Dessiner cette maille, combien de molécules  $\text{Br}_2$  contient-elle ? Justifier.
  9. Donner l'expression de la masse volumique du dibrome solide. Faire l'application numérique (résultat dans les unités SI) et comparer à la masse volumique de l'eau liquide.
-

### III. E-pH

Données à 298 K :

Potentiels standard :

Constituants	$Br_2(aq)/Br^-(aq)$	$BrO_3^-(aq)/Br_2(aq)$
$E^\circ/V$	1,09	1,51

$PK_a$  :

Couple  $HBrO_3(aq)/BrO_3^-(aq)$   $pK_a=0,70$

Constante de Nernst :  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 V$

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément brome ( *Figure* ) a été élaboré en considérant les espèces  $Br_2(aq)$  ,  $Br^-(aq)$  ,  $BrO_3^-(aq)$  et  $HBrO_3(aq)$  .

Attention: la convention adoptée ici est la suivante: aux frontières, toutes les espèces solubles ont la même concentration de travail  $c_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$ .

10. Déterminer le degré d'oxydation du brome dans les espèces considérées.

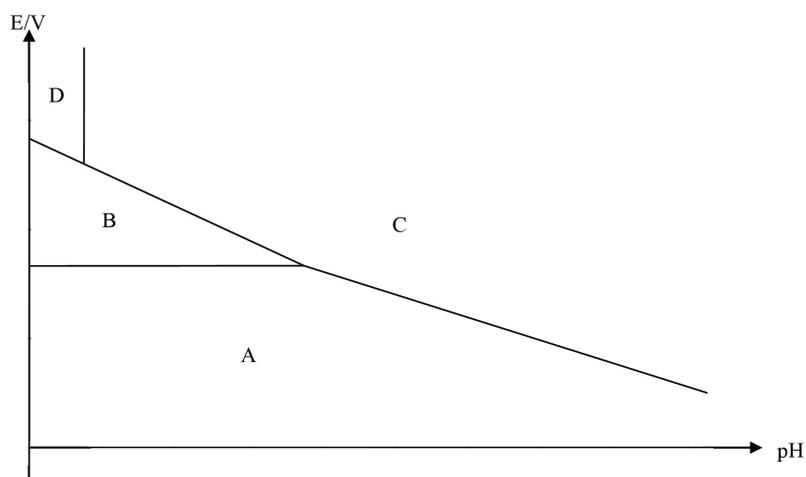


Figure : Diagramme potentiel – pH du brome à 298 K

11. Attribuer les différents domaines du diagramme potentiel-pH en justifiant le raisonnement.

12. Déterminer la valeur du potentiel à la frontière entre les domaines A et B (littéral puis numérique).

13. Déterminer l'équation de la frontière entre les domaines C et D . Justifier à partir de l'équation de la réaction concernée.

14. Déterminer la valeur de la pente de la frontière entre les domaines  $A$  et  $C$ .
15. D'après le diagramme potentiel-pH, l'espèce  $B$  n'a pas de domaine de prédominance en milieu basique. Donner le nom de la réaction qui se produit lorsque l'on élève le pH d'une solution de  $B$ . Écrire les deux demi-réactions utiles. Écrire ensuite la réaction en milieu basique.
-

## IV. Équilibre

Données :

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

Soit l'équilibre de dissociation du bromure de cuivre (II) selon le bilan:



à  $T_1=450K$  , la pression à l'équilibre vaut  $p_{EQ}(Br_2)=P_1=6,71 \times 10^{-3} bar$  ;

à  $T_2=550K$  , la pression à l'équilibre vaut  $p_{EQ}(Br_2)=P_2=6,71 \times 10^{-1} bar$  .

16.Vérifier que la réaction étudiée est une réaction d'oxydo-réduction.

17.Déterminer l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  de cette réaction à  $T_1$  et à  $T_2$  .

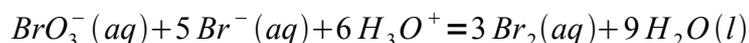
18.En déduire l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  de cette réaction, supposées constantes sur l'intervalle  $[450 K ; 550 K]$  .

19.Dans un récipient initialement vide de volume  $V=10,0 L$  et maintenu à  $550 K$  , on introduit  $0,50 mol$  de  $CuBr_2(s)$  . Déterminer l'affinité initiale du système et la composition finale. Quel volume devrait avoir le récipient pour que la réaction soit totale.

20.Le récipient de volume  $V=10,0 L$  , toujours à  $550 K$  , contient à présent au départ  $0,50 mol$  de  $CuBr(s)$  et  $0,100 mol$  de dibrome gazeux. Déterminer l'affinité initiale du système et la composition finale.

## V. Vitesse de réaction

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium ( $NaBrO_3$ ) et du bromure de sodium ( $NaBr$ ). L'équation de la réaction est la suivante :

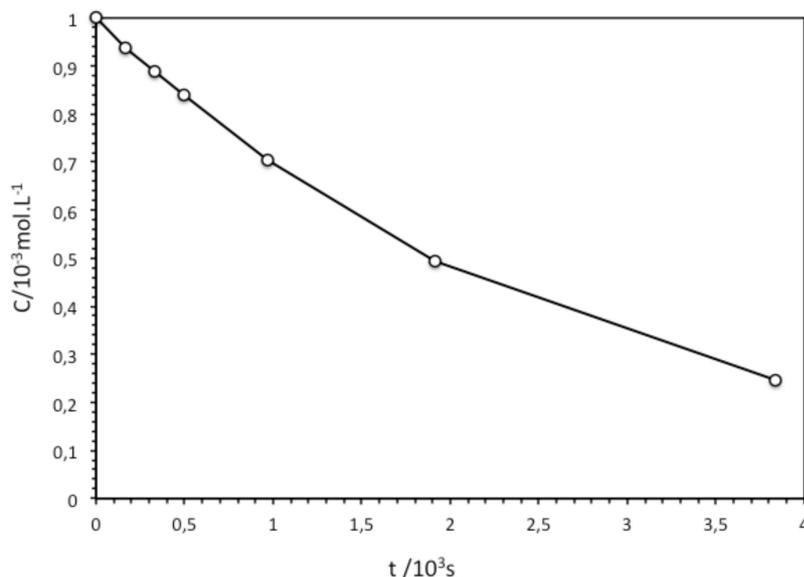


L'étude cinétique de la réaction montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.

On notera respectivement  $a$ ,  $b$  et  $c$  les ordres partiels des espèces  $BrO_3^-(aq)$ ,  $Br^-(aq)$  et  $H_3O^+$ , et  $k$  la constante de vitesse de la réaction.

21. Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à  $0^\circ C$  à partir des concentrations initiales suivantes :  $[BrO_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$  ;  $[Br^-]_0 = 1,4 \cdot 10^{-1} mol.L^{-1}$  ;  $[H_3O^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} mol.L^{-1}$ . L'évolution de la concentration en ions  $BrO_3^-(aq)$  (que l'on notera  $C$  par commodité) en fonction du temps est représentée sur la *Figure 1*.



*Figure 1 : Evolution de la concentration en ions bromate ( $mmol.L^{-1}$ ) en fonction du temps ( $10^3 s$ )*

22. Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer (cf : méthode de dégénérescence de l'ordre) ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?

23. Définir et déterminer le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate. (Ce résultat n'est pas utilisé dans la suite).

24. Démontrer la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la

réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.

25. En utilisant les figures *Figure 2* et *Figure 3* ci-après, déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

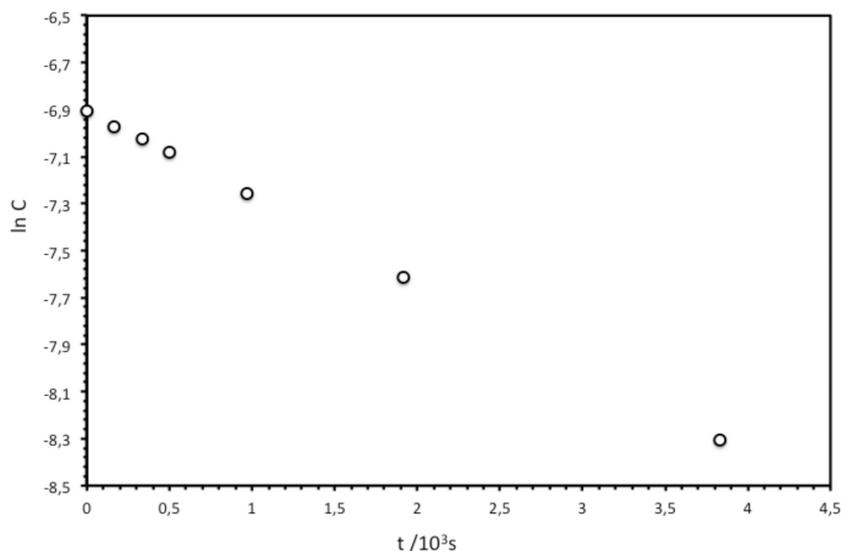


Figure 2 : Evolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps ( $10^3$  s)

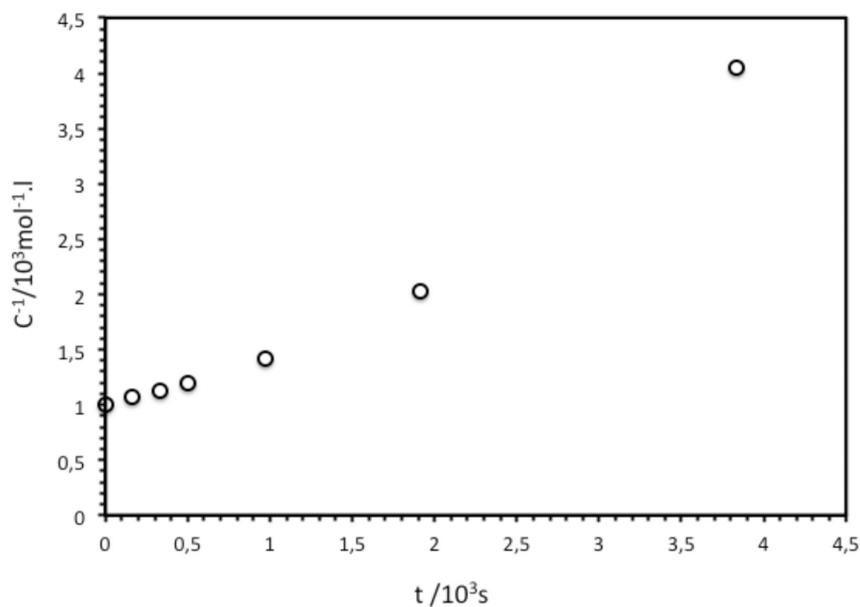


Figure 3 : Evolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps ( $10^3$  s)

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à  $0^\circ\text{C}$  pour une même concentration initiale en ions bromate  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés

dans le tableau suivant :

Expériences	$[\text{Br}^-]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	Vitesse initiale (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
N°1	0,10	0,10	$4,1 \cdot 10^{-5}$
N°2	0,15	0,10	$6,2 \cdot 10^{-5}$
N°3	0,10	0,20	$16,4 \cdot 10^{-5}$

26. Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  .

27. Calculer la constante de vitesse  $k$  de la réaction. Préciser clairement son unité.

---

Réponses

Le brome

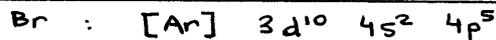
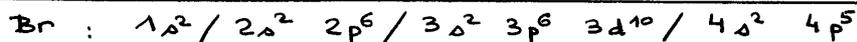
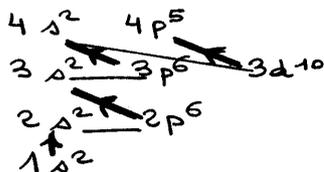
Atome et molécule

1) Principe de Pauli : deux électrons ne peuvent posséder 4 nombres quantiques identiques.

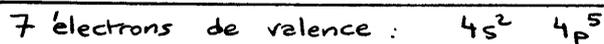
Règle de Klechkowski :  $E_{n,l}$  est une fonction croissante de  $(n+l)$  et pour deux valeurs semblables de  $(n+l)$  une fonction croissante de  $n$

Règle de Hund : Les électrons se disposent dans l'ordre croissant des énergies et pour des niveaux d'énergie dégénérés en occupant le maximum d'orbitales avec des électrons de spin parallèle.

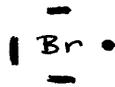
2) → Atome de brome :  $Z = 35$



→ Electrons de valence



→ Schéma de Lewis de l'atome de brome



3) Dans le tableau, remplissage de  $(4)s^2 3d^{10} 4p^5$   $2+10+5 = 17$

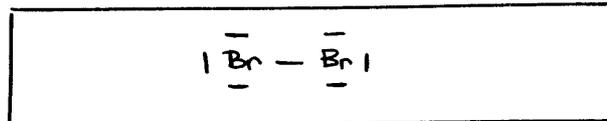
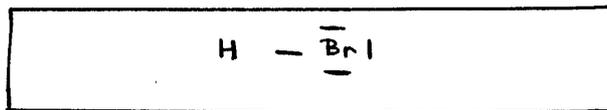
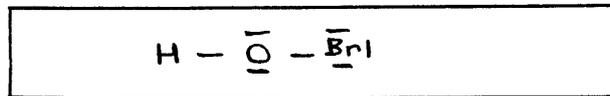
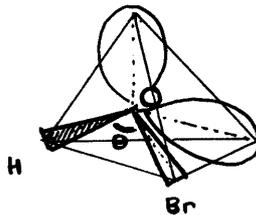
Ligne 4  
Colonne 17

Famille des halogènes (F, Cl, Br, I)  
Fluor  
Chlore  
Brome  
Iode

4)

atomes électronégatifs  
(attirent les électrons de la liaison)

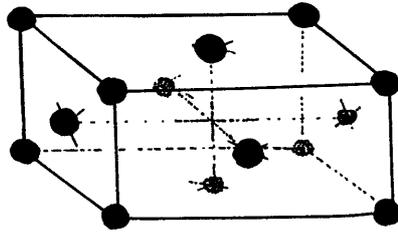
corps simples oxydants  
(captent 1 électron pour compléter leur couche externe à 8 électrons et se transforment facilement en ion  $X^-$ )

5) Br<sub>2</sub>6) HBrHOBr7) HOBrformule VSEPR AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>tétrahédriquemolécule courbée

(la répulsion entre les paires libres entraîne que  $\theta < 109^\circ 28'$ )

Cristal

8)



Nombre de molécules :

$$8 \times \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 4$$

$\uparrow$  sommets                       $\uparrow$  centre des faces

9) Masse volumique :

$$\rho = \frac{m}{v}$$

avec

$$v = abc$$

$$m = 4 m_{\text{1 molécule Br}_2}$$

$$= 4 \times 2 \frac{M_{\text{Br}}}{N_A}$$

$$\rho = \frac{8 M_{\text{Br}}}{N_A abc}$$

$$\text{A.N.} \quad = \frac{8 \cdot 80 \cdot 10^{-3}}{6,0 \cdot 10^{23} \cdot 0,4 \cdot 10^{-9} \cdot 0,7 \cdot 10^{-9} \cdot 0,9 \cdot 10^{-9}}$$

$$\rho_{\text{Br}_2 \text{ solide}} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\rho_{\text{eau liquide}} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

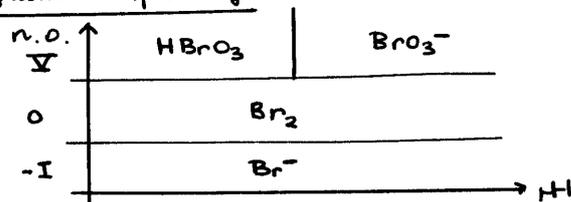
(densité = 4,2)

E - pH

10) nombres d'oxydation du Br

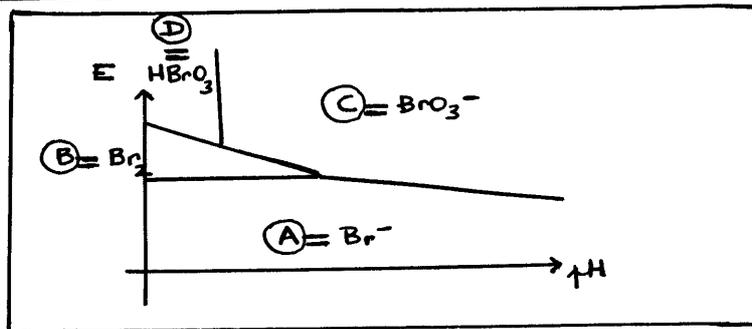
$\text{Br}_2 (\text{aq})$	n.o. = 0
$\text{Br}^- (\text{aq})$	n.o. = -I
$\text{BrO}_3^- (\text{aq})$	n.o. = V
$\text{HBrO}_3 (\text{aq})$	n.o. = V

11) diagramme primitif



- plus n.o. est élevé, plus le corps est oxydant
- $\text{HBrO}_3$  est l'acide et  $\text{BrO}_3^-$  la base (donc  $\text{HBrO}_3$  prédomine en milieu acide)

les domaines

12) frontière:  $\text{Br}_2 (\text{aq}) / \text{Br}^- (\text{aq})$ 

$$E = E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}$$

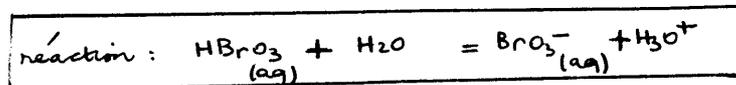
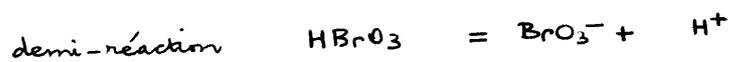
$$E_{\text{frontière}} = E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + \frac{0,06}{2} \log \frac{C_{\text{Br}_2}}{C_{\text{Br}^-}^2}$$

$$E_{\text{frontière}} = E^{\circ}_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} - 0,03 \log c_{\text{tra}}$$

A.N.

$$= 1,09 - 0,03 \log 10^{-3}$$

$$E_{\text{frontière}} = 1,18 \text{ V}$$

13) frontière entre  $\text{HBrO}_3$  et  $\text{BrO}_3^-$  :

$$K_A = \frac{[\text{BrO}_3^-] h}{[\text{HBrO}_3]}$$

$$h = \frac{K_A [\text{HBrO}_3]}{[\text{BrO}_3^-]}$$

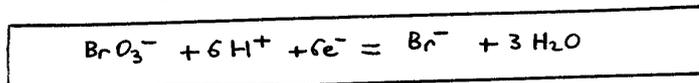
$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{HBrO}_3]}$$

$$\text{pH}_{\text{frontière}} = \text{p}K_A + \log \frac{c_{\text{tra}}}{c_{\text{tra}}}$$

$$\text{pH}_{\text{frontière}} = \text{p}K_A$$

A.N.

$$\text{pH}_{\text{frontière}} = 9,70$$

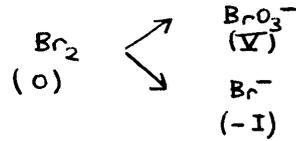
14) frontière entre  $\text{BrO}_3^-$  et  $\text{Br}^-$ 

$$E = A + \frac{0,06}{6} \log [\text{H}^+]^6$$

$$= A - 0,06 \text{ pH}$$

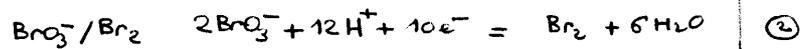
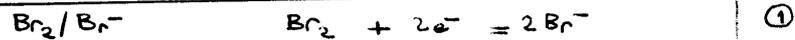
$$\text{pente: } -0,06 \text{ V/pH}$$

15) si on élève le pH



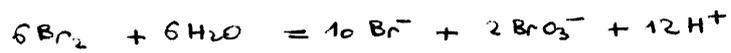
Cette réaction est une dismutation

les demi-réactions :



La réaction :

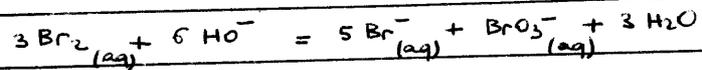
$$5 \times (1) - 1 \times (2)$$



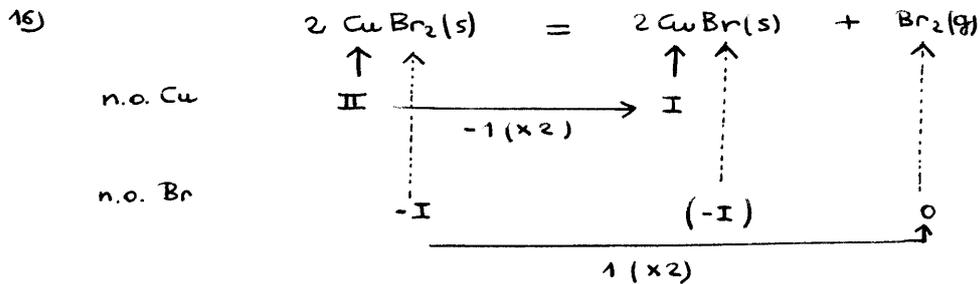
en divisant par 2



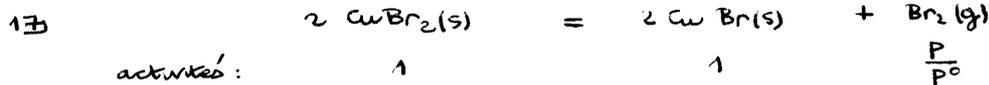
et en écrivant en milieu basique



## Equilibre



deux atomes de Cuivre subissent une réduction de 1 chacun  
deux atomes de brome subissent une oxydation de 1 chacun



→ à  $T_1$

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = -RT_1 \ln K_1^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = -RT_1 \ln \frac{P}{P_0}$$

A.N.      =  $-8,314 \times 450 \times \ln \frac{6,71 \cdot 10^{-3}}{1}$

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = 18,7 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

→ à  $T_2$

$$\Delta_r G^\circ(T_2) = -RT_2 \ln \frac{P_2}{P_0}$$

A.N.      =  $-8,314 \times 550 \times \ln \frac{6,71 \cdot 10^{-1}}{1}$

$$\Delta_r G^\circ(T_2) = 1,82 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

18)

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ - T_1 \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ - T_2 \Delta_r S^\circ$$

d'où :

$$\Delta_r H^\circ = \frac{T_2 \Delta_r G^\circ(T_1) - T_1 \Delta_r G^\circ(T_2)}{T_2 - T_1}$$

$$\text{A.N.} = \frac{550 \cdot 18,7 \cdot 10^3 - 450 \cdot 1,82 \cdot 10^3}{550 - 450}$$

$$\Delta_r H^\circ = 94,7 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

et :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r G^\circ(T_1) - \Delta_r G^\circ(T_2)}{T_2 - T_1}$$

$$\text{A.N.} = \frac{18,7 \cdot 10^3 - 1,82 \cdot 10^3}{550 - 450}$$

$$\Delta_r S^\circ = 169 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



avec

$$A = -\Delta_r G$$

$$A = -(\Delta_r G^\circ + RT \ln Q)$$

ou

$$= RT \ln \frac{K^\circ}{Q}$$

$$= RT \ln \frac{P_{EQ}}{P}$$

• affinité initiale ( $\xi = 0$ )

$$a_{\text{Br}_2} \text{ nul}$$

$$Q \text{ nul}$$

$$A \text{ infini}$$

→  
réaction

• composition d'équilibre

$$A \text{ nul}$$

$$P = P_{EQ}$$

$$\xi_{eq} = \frac{P_{EQ} V}{RT} \quad (\text{à } T_2)$$

$$\text{A.N.} \quad \xi_{\text{eq}} = \frac{6,71 \cdot 10^{-1} \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 550}$$

$$= 0,15 \text{ mol}$$

moles	CuBr <sub>2</sub> (s)	: 0,21 mol
	CuBr(s)	: 0,29 mol
	Br <sub>2</sub> (g)	: 0,15 mol

• réaction totale (rupture d'équilibre)  
si le calcul donne  $\xi_{\text{eq}} \geq 0,25$  mol

$$\frac{P_{\text{eq}} V}{RT} \geq 0,25$$

$$V \geq \frac{0,25 \times 8,314 \times 550}{6,71 \cdot 10^4}$$

$$V \geq 17 \text{ L}$$

2c)		2 CuBr <sub>2</sub> (s)	=	2 CuBr(s)	+ Br <sub>2</sub> (g)
t=0 moles		0		0,50	0,10
activité		1		1	$\frac{0,10 RT / P^0}{V}$

L'affinité initiale est, par exemple,

$$A_{t=0} = RT \ln \frac{P_{\text{eq}}}{P} \quad (\text{à } T_2)$$

$$A_{t=0} = RT_2 \ln \frac{P_2 V}{n_{\text{Br}_2} RT_2}$$

$$\text{A.N.} \quad = 8,314 \cdot 550 \ln \frac{6,71 \cdot 10^4 \cdot 10^{-2}}{0,1 \cdot 8,314 \cdot 550}$$

$$A_{t=0} = 1,75 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$A > 0$  donc la réaction devrait aller vers la droite  $\longrightarrow$ .  
Ce qui est impossible car il n'y a pas de CuBr<sub>2</sub>(s).

Pas de réaction.

Vitesse de réaction

21)

$$v = k [\text{BrO}_3^-]^a [\text{Br}^-]^b [\text{H}_3\text{O}^+]^c$$

22)

$$[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Br}^-]_0 = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{BrO}_3^-] \ll [\text{Br}^-]$$

$$\ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

on pourra faire :

$$[\text{Br}^-]_t \simeq [\text{Br}^-]_0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_t \simeq [\text{H}_3\text{O}^+]_0$$

alors :

$$v \simeq k [\text{BrO}_3^-]^a [\text{Br}^-]_0^b [\text{H}_3\text{O}^+]_0^c$$

$$v = k' [\text{BrO}_3^-]^a$$

$$\text{avec } k' = k [\text{Br}^-]_0^b [\text{H}_3\text{O}^+]_0^c$$

La réaction se comporte comme une réaction d'ordre  $a$ , au lieu de  $a+b+c$  (dégénérescence de l'ordre)

23) Le temps de  $\frac{1}{2}$  réaction est le temps nécessaire pour que la moitié du réactif  $\text{BrO}_3^-$  réagisse.

$$[\text{BrO}_3^-]_{t_{1/2}} = [\text{BrO}_3^-]_0 - \frac{1}{2} [\text{BrO}_3^-]_0$$

donc :

$$[\text{BrO}_3^-]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} [\text{BrO}_3^-]_0$$

Sur le graphe :

$$t_{1/2} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ s}$$

24) réaction d'ordre 1 :

$$v = -\frac{dc}{dt} = k'c$$

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k' \int_0^t dt$$

$$\ln c = \ln c_0 - k't$$

$$(ou c = c_0 \exp(-k't))$$

réaction d'ordre 2 :

$$v = -\frac{dc}{dt} = k'c^2$$

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc}{c^2} = k' \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k't$$

25) On constate que ln c en fonction de t est une droite donc la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromates.

$$a = 1$$

26)

$$v_0 = k [BrO_3^-]_0^a [Br^-]_0^b [H_3O^+]_0^c$$

expérience 1  $v_{01} = 4,1 \cdot 10^{-5} = k \cdot 10^{-3} (0,1)^b (0,1)^c$

expérience 2  $v_{02} = 6,2 \cdot 10^{-5} = k \cdot 10^{-3} (0,15)^b (0,1)^c$

expérience 3  $v_{03} = 16,4 \cdot 10^{-5} = k \cdot 10^{-3} (0,1)^b (0,2)^c$

Entre 1 et 3, la concentration en  $H_3O^+$  a été multipliée par 2 et la vitesse a été multipliée par 4

$$\frac{v_{03}}{v_{01}} = 4 = 2^c$$

$$c = 2$$

Les résultats de 1 et 2 s'écrivent alors :

$$4,1 = k \cdot 0,1^b$$

$$6,2 = k \cdot 0,15^b$$

Entre 1 et 2, la concentration en  $\text{Br}^-$  a été multipliée par 1,5 et la vitesse a été multipliée par

$$1,51 \approx 1,5.$$

L'ordre  $b$  est supposé entier

$$b = 1$$

27) On trouve donc

$$k \approx 41$$

unités :

$$v = -\frac{dc}{dt} = k [ ]^1 [ ]^1 [ ]^2$$

$$[k] = \frac{[c]}{[T][c]^4}$$

$$= [T]^{-1} [c]^{-3}$$

$$k = 41 \text{ mol}^{-3} \text{ L}^3 \text{ s}^{-1}$$