CONCOURS CENTRALE•SUPÉLEC

Oral

Chimie

PC

Commentaires

Le sujet comporte une partie structurale — mise en parallèle des résultats obtenus par une analyse selon la méthode VSEPR et une analyse d'OM — et une partie solution aqueuse mettant en jeu une étude thermodynamique et une étude cinétique autour de l'eau oxygénée.

L'étude de la stabilité thermodynamique des solutions aqueuses à 25°C est menée à l'aide du logiciel graph-2D, dont l'utilisation est brièvement présentée au candidat. La partie cinétique permet de réinvestir des équations d'échange électronique déjà écrites à propos du diagramme $E - \text{pH}$.

Orbitales moléculaires de HCC^- et HOO^-

L'analyse selon la méthode VSEPR ne pose pas ici de problème aux candidats. Mais pour la plupart d'entre eux, le non réinvestissement des diagrammes d'orbitales moléculaires des diatomiques de la seconde période ne leur permet pas d'envisager une comparaison OM vs VSEPR.

Solutions aqueuses

Sur la deuxième partie du sujet, l'étude thermodynamique de la stabilité des solutions aqueuses de HOO^- à 25°C est classique : l'étude des équations d'échange électroniques des deux couples concernés (HOO^-/H_2O et $O_{2(g)}/HOO^-$) doit permettre d'attribuer les segments de droites proposés grâce à leur pente. Cependant, les candidats qui n'analysent que les nombres d'oxydation pour attribuer les domaines ne peuvent pas mettre en évidence la dismutation de l'ion HOO^-.

L'énoncé évoque la durée de conservation limitée des solutions aqueuses considérées : cette information permet à des candidats de parler de dismutation possible de HOO^-, mais cette dismutation est rarement associée au diagramme potentiel-pH présenté.

L'ajout du couple $O_{2(g)}/H_2O$ ne pose en général pas de problème aux candidats.

L'étude des courbes intensité-potentiel est fortement guidée par la question 2-a, qui permet de réinvestir les équations d'échange électronique de la partie précédente. Le candidat doit prendre l'initiative de ne parler que de réductions et de ne citer que des processus pouvant intervenir dans le milieu, c'est-à-dire à partir d'espèces effectivement introduites dans la solution : l'eau et le dioxygène. Il est inutile de mentionner l'oxydation possible du mercure.

Le candidat peut aisément supposer un pH de l'ordre de 7 pour cette solution aqueuse de K^+, Cl^-, et il peut faire preuve d'initiative en citant le rôle d'électrolyte support des ions K^+ et Cl^-.

La relation entre l'intensité du courant et la vitesse de disparition du réactif (ici $O_{2(g)}$) pouvant donner respectivement H_2O et $H_2O_{2(aq)}$) est en général assez bien citée. L'analyse du nombre d'électrons échangés permet alors d'attribuer chacun des courants limites à une transformation.

Pour la question 2-d, L'application numérique avec des ordres de grandeurs suffit ici : il s'agit de montrer que cette « synthèse » n'est pas intéressante quantitativement. L'influence de différents paramètres peut alors être commentée et discutée en fin de présentation.

BY-NC-SA