

ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Éducation Nationale
et de la Jeunesse

Ministère de l'Enseignement
Supérieur, de la Formation des Cadres
et de la Recherche Scientifique

Concours National Commun d'Admission aux Grandes Écoles d'Ingénieurs Session 2004

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée 3 heures

Filière **BCPST**

Cette épreuve comporte 5 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

**L'énoncé de cette épreuve comporte 5 pages.
L'usage de la calculatrice est autorisé.**

On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.

Les halogènes

Le problème s'intéresse à l'étude de quelques aspects de la chimie des halogènes. Il est constitué de 4 parties largement indépendantes entre elles et pouvant être traitées dans un ordre quelconque.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Données utiles

– Données générales

- Nombre d'AVOGADRO : $\mathcal{N}_a = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- Constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$;
- $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$ à 298 K, ln désignant le logarithme népérien ;

– pK_a du couple hypochloreux (HOCl)/ion hypochlorite (ClO^-) en solution aqueuse à 298 K :
 $pK_a = 7,5$

– Potentiels standard d'oxydoréduction de quelques couples rédox en solution aqueuse à 298 K :

Couple	$\text{Na}^+/\text{Na}_{(s)}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$	$\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})$
$E^\circ \text{ (V)}$	-2,71	0,08	0,62	1,23	1,36	1,63

– Tous les gaz rencontrés dans le problème seront considérés parfaits.

1^{ère} partie

Quelques propriétés structurales

Les halogènes occupent l'avant-dernière colonne de la table périodique des éléments. Ils possèdent donc tous la structure électronique externe $ns^2 np^5$ dans l'état fondamental.

1.1. Pourquoi les halogènes possèdent-ils tous le degré d'oxydation stable -I ?

1.2. Le premier élément de la série des halogènes est le fluor F.

1.2.1. Quel est le numéro atomique Z du fluor ? Donner sa configuration électronique complète dans l'état fondamental.

1.2.2. Donner une définition de l'électronégativité. Commenter son évolution dans la table périodique des éléments. Quel est l'élément le plus électronégatif de la table périodique ?

1.3. Le chlore est le deuxième élément de la série des halogènes.

1.3.1. Donner la configuration électronique du chlore dans l'état fondamental.

1.3.2. À l'état naturel, le chlore possède deux isotopes stables ^{35}Cl et ^{37}Cl . Déterminer leurs abondances respectives a_{35} et a_{37} sachant que la masse molaire du chlore est $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.3.3. Les deux éléments suivants de la série des halogènes sont le brome Br et l'iode I.

1.3.3.1. Dans quel état physique (solide, liquide ou gaz) se trouve, dans les conditions normales de température et de pression, chacun des éléments de la série des halogènes cités ci-dessus.

1.3.3.2. Citer pour chacun des quatre éléments précédents une application domestique ou au laboratoire en indiquant dans ce dernier cas la ou les réactions chimiques mises en jeu.

2^{ème} partie

À propos de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse équimolaire d'hypochlorite de sodium (Na^+ , ClO^-) et de chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-). Au laboratoire, une telle solution peut être préparée par dissolution du dichlore dans une solution aqueuse basique d'hydroxyde de sodium.

2.1. Dissolution du dichlore dans l'eau

2.1.1. Calculer la variance de l'équilibre : $\text{Cl}_2(\text{gaz}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{aqueux})$ et commenter le résultat obtenu.

2.1.2. Écrire la condition d'équilibre physique du dichlore entre la solution aqueuse et la phase gazeuse. On notera respectivement μ_g° et μ_{aq}° les potentiels chimiques standard du dichlore respectivement en phase gazeuse supposée parfaite et en solution aqueuse considérée idéale.

2.1.3. En déduire que la concentration $[\text{Cl}_2]$ du dichlore en solution aqueuse est proportionnelle à sa pression partielle p_{Cl_2} en phase gazeuse. Exprimer la constante de proportionnalité K à l'aide des potentiels chimiques du dichlore. De quel(s) paramètre(s) physique(s) dépend-elle ?

2.1.4. Montrer que l'on peut exprimer la constante K à l'aide des potentiels standard d'oxydo-réduction des couples rédox $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$ et $\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-$ en solution aqueuse. Déterminer la valeur numérique de la constante K à 298 K sachant qu'à cette température $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}$.

2.1.5. En déduire à 298 K, la valeur du potentiel standard d'oxydoréduction du couple $\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{aq})$ en solution aqueuse.

2.2. Dismutation du dichlore

2.2.1. Quelle est la valeur du degré d'oxydation du chlore dans l'acide hypochloreux HOCl ?

2.2.2. Quelle est, selon le modèle VSEPR, la géométrie de la molécule d'acide hypochloreux ?

2.2.3. Écrire l'équation bilan de la réaction de dismutation du dichlore. Dans cette écriture, on fera figurer l'élément chlore au degré d'oxydation +I sous forme d'acide hypochloreux.

2.2.4. Calculer la constante K_D de l'équilibre de dismutation lorsque la réaction bilan est écrite pour une mole de Cl_2 .

2.2.5. Montrer que l'on peut écrire $K_D = \beta [\text{H}_3\text{O}^+]$ et donner l'expression de β . Que représente le cas $\beta = 1$? Calculer la valeur pH_D du pH pour laquelle $\beta = 1$. Dans quel domaine de pH y a-t-il

dismutation du dichlore en solution aqueuse ?

2.2.6. Pour quelles raisons l'eau de Javel doit-elle être basique ? Que se passe-t-il lorsque l'on ajoute de l'acide chlorhydrique dans de l'eau de Javel ? Est-ce dangereux ?

2.3. Dosage d'une eau de Javel

2.3.1. Mode opératoire

Le dosage d'une solution commerciale d'eau de Javel a pour but de déterminer son degré chlorométrique D° défini comme étant le volume de dichlore gazeux qui peut être dégagé, dans les conditions normale de température et de pression par litre de solution commerciale. Le mode opératoire proposé pour déterminer D° se déroule en plusieurs étapes :

- i) on prélève 20 mL de la solution commerciale et on complète à 200 mL à l'aide d'eau distillée pour constituer une solution S_1 ;
- ii) on prélève un échantillon de 10 mL de S_1 et on y ajoute 50 mL d'eau distillée, 2 g d'iodure de potassium et 2 mL d'acide chlorhydrique concentré ;
- iii) on dose ensuite le diiode ainsi libéré par une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.3.2. Pourquoi opère-t-on en milieu acide ?

2.3.3. Donner le schéma du montage expérimental utilisé au laboratoire pour un tel dosage en rappelant les noms des différents matériels utilisés.

2.3.4. Quel est le dispositif qui permet d'assurer l'homogénéisation de la solution au cours du dosage.

2.3.5. Écrire la réaction prépondérante traduisant l'étape ii).

2.3.6. Écrire de même la réaction de dosage et dire comment on peut repérer le point d'équivalence.

2.3.7. Exprimer la quantité de matière n_{Cl_2} que peut libérer un litre de solution commerciale en fonction du volume v_e de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

2.3.8. En déduire le degré chlorométrique de la solution commerciale d'eau de Javel sachant que $v_e = 16,5 \text{ mL}$.

2.3.9. Montrer que les ions iodures ajoutés dans l'étape ii) constituaient bien un excès. Pourquoi est-ce nécessaire ? On donne les masses molaires atomiques du potassium $M(\text{K}) = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$ et de l'iode $M(\text{I}) = 127 \text{ g.mol}^{-1}$.

3^{ème} partie

Les halogènes en chimie organique

3.1. Compétition entre substitution et élimination

3.1.1. On mélange 0,4 mole de 2-méthylbutan-2-ol et 140 mL d'acide chlorhydrique de concentration 11 mol.L^{-1} . Après réaction et élimination de l'acide en excès, on effectue une chromatographie en phase gazeuse qui montre qu'il s'est formé trois produits.

3.1.1.1. Nommer et donner la structure des trois produits formés. Par quels mécanismes ont-ils été obtenus ?

3.1.1.2. Quel est le produit majoritaire ?

3.1.2. On considère le (2S,3S)-2-chloro-3-phénylbutane noté A.

3.1.2.1. Donner les représentations de CRAM, de NEWMAN et de FISHER de A.

3.1.2.2. Le traitement à 25 °C de A par l'hydroxyde de sodium dilué dans un solvant polaire aprotique donne lieu à une cinétique d'ordre deux. Quel est le mécanisme de la réaction ? Quel est le produit majoritaire ? Quelle est sa stéréochimie ? En donner une représentation selon CRAM, et NEWMAN.

3.1.2.3. Le traitement de A par l'hydroxyde de sodium concentré, en milieu peu polaire donne, en plus du produit précédent, un composé qui présente en absorption infrarouge une bande vers 1625 cm^{-1} . Donner la formule développée de ce nouveau composé. Justifier sa géométrie.

3.2. Addition du dibrome sur les alcènes

3.2.1. On fait réagir du (E) but-2-ène avec le dibrome en solution dans le tétrachlorométhane.

3.2.1.1. Quels produits obtient-on ?

3.2.1.2. Quel est le mécanisme de la réaction ?

3.2.1.3. Quels isomères obtient-on ?

3.2.1.4. En donner une représentation spatiale.

3.2.1.5. Quelle est la configuration absolue des carbones asymétriques ?

3.2.2. Que donnerait dans les mêmes conditions le (Z) but-2-ène ?

3.3. Synthèse magnésienne

3.3.1. On effectue la réaction du 2-chloropropane sur le magnésium dans l'éther anhydre.

3.3.1.1. Quels produits obtient-on ? Les nommer. Pourquoi l'éther doit-il être anhydre ? Quel autre solvant pourrait-on utiliser ?

3.3.1.2. On ajoute ensuite au mélange réactionnel de la butan-2-one en solution dans de l'éther anhydre, puis on effectue une hydrolyse. Écrire les équations des deux réactions successives. Quelle est la stéréochimie des produits formés ?

3.3.1.3. Après séparation, on traite le résultat par l'acide sulfurique concentré. Quel est le produit majoritaire obtenu ? Quelle est sa stéréochimie ?

3.3.2. On effectue la réaction de l'iodure de méthyl-magnésium sur le cyclohexa-2-ène-1-one dans de l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse. Préciser les produits obtenus.

4^{ème} partie

Cinétique d'hydrolyse d'un iodoalcane

On se propose d'étudier la réaction de substitution nucléophile des ions iodures I^- du 2-iodo-2-méthylpropane par les ions hydroxydes OH^- provenant de l'eau. Dans la suite le 2-iodo-2-méthylpropane sera noté $R-I$.

4.1. Étude théorique

4.1.1. Écrire la réaction bilan correspondante.

4.1.2. Quels mécanismes limites peut-on envisager ?

4.1.3. Si l'on ajoute de l'hydroxyde de sodium au milieu réactionnel, on constate que la vitesse initiale de la réaction ne varie pas. Quel est le mécanisme réellement suivi par cette réaction ? Ceci est-il en accord avec la structure des espèces mises en jeu ?

4.1.4. Soit a la concentration initiale en $R-I$ et $a - x(t)$ sa concentration à l'instant t .

4.1.4.1. Exprimer $x(t)$ en fonction de t , a et de la constante de vitesse k de la réaction d'hydrolyse.

4.1.4.2. Montrer que si l'on mesure la concentration x à intervalle de temps constant $t_{i+1} - t_i = \Delta t$, alors le rapport

$$b = \frac{a - x_i}{a - x_{i+1}}$$

où $x_i = x(t_i)$ et $x_{i+1} = x(t_{i+1})$, est constant. Exprimer x_i en fonction de a , b et x_{i+1} . Montrer que b s'exprime uniquement en fonction de k et Δt .

4.2. Mesures expérimentales

L'évolution du système est suivi par conductimétrie. Les conditions opératoires sont telles que la conductance C de la solution est proportionnelle à la concentration $x(t)$ des ions I^- . Le tableau 1 résume les résultats expérimentaux obtenus. Le temps t y est exprimé en minute et la conductance C en microsiemens.

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	15	16	18	20	22	24
C (μS)	5,5	13,0	20,0	26,0	31,0	36,0	39,0	43,5	44,8	46,0	48,0	51,0	51,0	54

Tableau 1: Évolution de la conductance du milieu réactionnel au cours du temps.

4.2.1. Représenter le montage expérimental permettant de suivre l'évolution de la conductance du milieu réactionnel au cours du temps.

4.2.2. Tracer la courbe $C_i = f(C_{i+1})$ pour des intervalles de temps constants et en déduire la constante de vitesse k de la réaction d'hydrolyse du 2-iodo-2-méthylpropane.

FIN DE L'ÉPREUVE