

ÉPREUVE DE CHIMIE*Durée : 2 heures*

Rappel : l'usage de la calculatrice est autorisé.

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 expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

*Cette épreuve porte sur un thème commun : **le chlore - les composés chlorés - quelques utilisations**. Elle est constituée de cinq parties indépendantes et à l'intérieur de ces parties, certaines questions sont elles-mêmes indépendantes.*

Les données nécessaires à la résolution des différentes parties sont placées en fin de sujet.

Les correcteurs tiendront compte dans la notation, du respect des consignes, du soin, de la rédaction, de l'orthographe et de la présentation.

Le chlore - les composés chlorés - quelques utilisations**1. Étude générale du chlore et de quelques composés chlorés (1,5 points)**

En solution aqueuse, l'élément chlore se rencontre sous différentes formes : le dichlore Cl_2 , l'acide hypochloreux HClO , l'ion chlorure Cl^- et l'ion hypochlorite ClO^- .

1.1. La configuration électronique de l'atome de chlore dans l'état fondamental s'écrit sous la forme $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Écrire celle de l'ion chlorure.

1.2. Donner les représentations de Lewis des quatre formes citées ci-dessus.

2. Les solutions chlorées (1,5 points)

Les formes prédominantes de l'élément chlore en solution aqueuse sont données dans le diagramme potentiel-pH du chlore (**document 1**) pour une concentration totale des espèces dissoutes C_0 de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.1. Préciser la ou les formes prédominantes sous lesquelles on rencontre l'élément chlore en milieu basique.

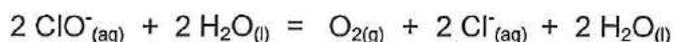
2.2. L'eau dite de Javel est fabriquée par absorption du dichlore gazeux dans une solution d'hydroxyde de sodium. Écrire l'équation de la réaction chimique correspondante.

2.3. Justifier que d'un point de vue thermodynamique l'espèce dichlore ne peut exister dans l'eau. En fait la cinétique de la réaction étant très lente, notamment en absence de lumière, l'eau de chlore peut se conserver dans un flacon approprié sous une forme métastable.

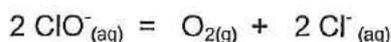
3. Conservation de l'eau de javel (3 points)

Un berlingot d'eau de javel concentrée de 48 °chl (degré chlorométrique) a une durée de validité de 3 mois à la température de 20 °C. En effet, l'ion hypochlorite ClO^- réagit avec l'eau et libère du dioxygène. Ce dégagement impose l'utilisation d'un emballage poreux afin d'éviter la montée en pression du contenu du berlingot et donc de prévenir les risques à l'ouverture. L'équilibre étant déplacé, le titre de l'eau de javel diminue.

L'équation de la réaction s'écrit :



Après simplification, elle devient :



À cette température, on procède au suivi de la concentration en ions hypochlorite d'une solution initialement à 48 °chl, au cours du temps. On obtient les résultats suivants :

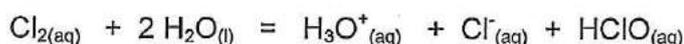
t (jours)	0	1	3,2	6,8	14,8	25	47	77,2
$[\text{ClO}^-]$ (mol.L ⁻¹)	2,146	2,134	2,103	2,071	2,002	1,921	1,764	1,583

- 3.1. Identifier les deux couples redox mis en jeu et écrire les deux demi-équations associées.
- 3.2. Montrer que la série de mesures de disparition de l'ion hypochlorite est compatible avec une cinétique d'ordre 2. En déduire la constante de vitesse à cette température.
- 3.3. Calculer le pourcentage de perte en ions hypochlorite au bout de 90 jours si le berlingot est conservé à une température de 20 °C.
- 3.4. Le contenu du berlingot dont le degré chlorométrique initial est de 48 °chl, est à diluer avec de l'eau. La solution obtenue titre 12 °chl. Calculer le délai de conservation de cette solution c'est-à-dire la durée qui s'écoule pour atteindre le même pourcentage de perte qu'en question 3.3. Conclure.

Remarque : Le **degré chlorométrique** (°chl) est défini comme étant le volume de dichlore gazeux, exprimé en litres, utilisé pour fabriquer un litre de solution chlorée dans les conditions normales de température et de pression.

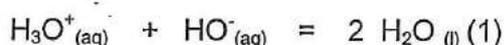
4. L'eau de chlore (4 points)

L'eau de chlore est le nom de la solution obtenue en faisant barboter du dichlore dans de l'eau. Le dichlore se dismute selon une réaction suivante :



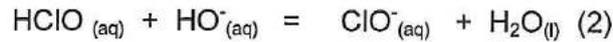
On titre un volume $V = 50$ mL d'eau de chlore par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,10$ mol.L⁻¹ à la température ambiante $T = 298$ K.

Les ions oxonium H_3O^+ provenant de la dismutation du dichlore dans l'eau sont d'abord dosés.

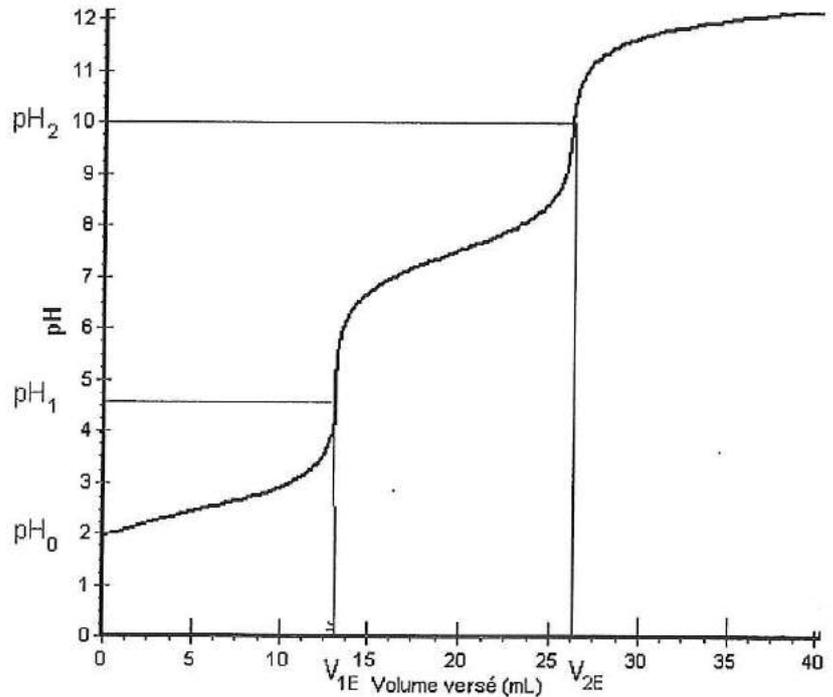


Au fur et à mesure que les ions oxonium H_3O^+ réagissent avec les ions hydroxyde HO^- , l'équilibre de dismutation du dichlore dans l'eau se déplace vers la droite.

Lorsque tout le dichlore a disparu, les ions hydroxyde HO^- dosent alors l'acide hypochloreux HClO selon l'équation de la réaction suivante :



La courbe de titrage obtenue présente deux sauts de pH.



Donnée : $\text{pH}_0 = 1,96$

- 4.1. Calculer la concentration initiale en ions oxonium ($V_B = 0 \text{ mL}$).
- 4.2. La première équivalence est obtenue pour un volume $V_{1E} = 13,1 \text{ mL}$ de soude versée.
 - 4.2.1. En déduire la concentration C_0 de dichlore total dissous dans l'eau.
 - 4.2.2. Calculer la valeur du coefficient de dismutation α du dichlore dans l'eau :

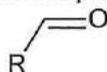
$$\alpha = \frac{\text{quantité de dichlore dismuté}}{\text{quantité de dichlore total}}$$

- 4.3. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de dismutation du dichlore dans l'eau à la température T .
- 4.4. Justifier que les volumes des deux points d'équivalence vérifient la relation : $V_{2E} = 2 V_{1E}$.
- 4.5. Calculer le pH de ces deux points d'équivalence. Justifier les hypothèses éventuelles.
- 4.6. On se place au point de demi-équivalence du dosage de l'acide hypochloreux HClO .
 - 4.6.1. Montrer que le volume de soude $V_{B/2}$ versé vérifie $V_{B/2} = \frac{V_{1E} + V_{2E}}{2}$.
 - 4.6.2. Calculer les concentrations en ions hypochlorite ClO^- et en acide hypochloreux.
 - 4.6.3. En déduire la valeur du pH en ce point.

5. Composés halogénés en chimie organique (10 points)

Le tolan se présente sous la forme d'un composé cristallisé incolore. Il est souvent utilisé comme intermédiaire de synthèse en chimie organique ou comme ligand en chimie organométallique. Le schéma d'une synthèse de ce composé est donné dans le **document 2**.

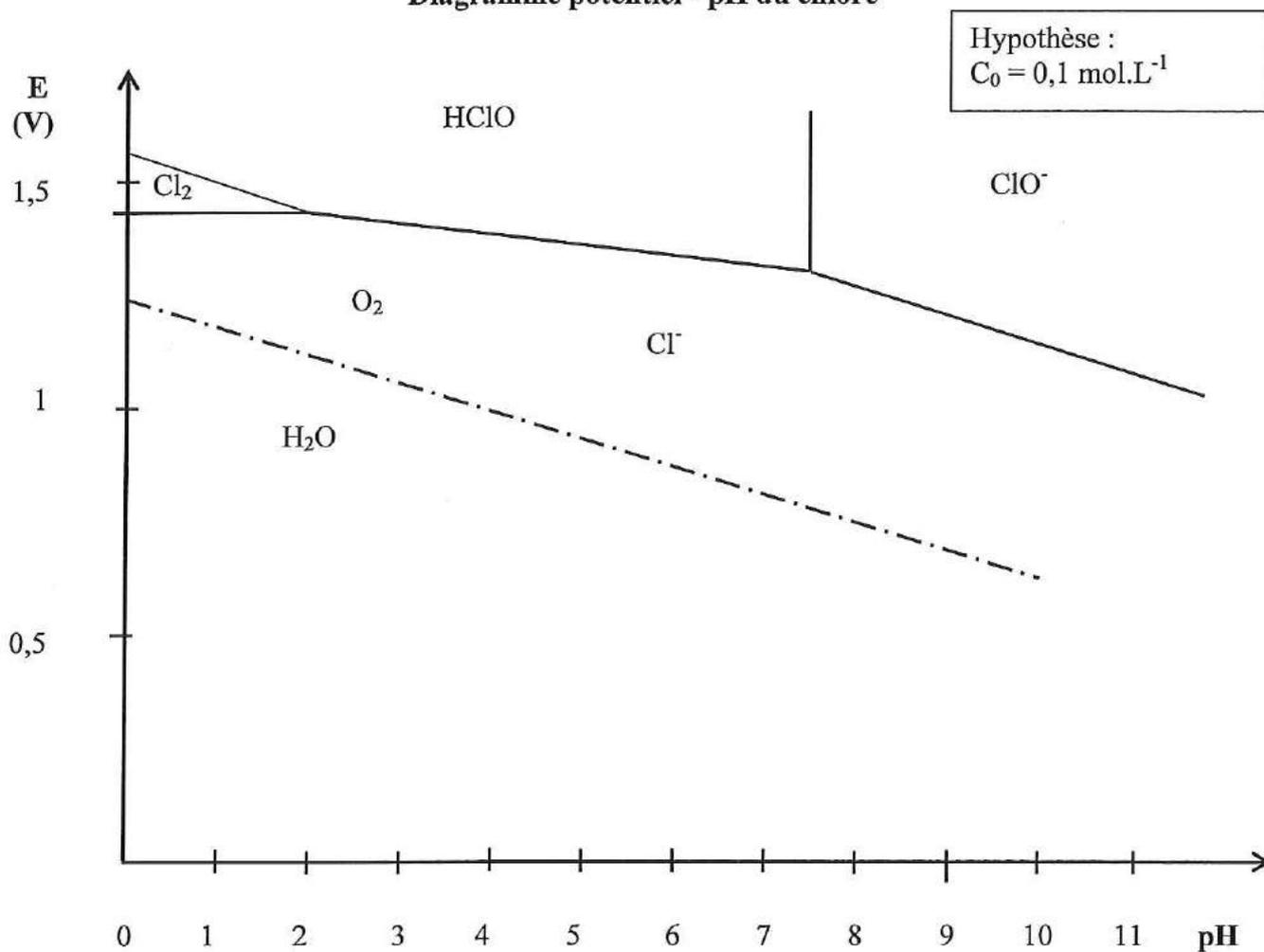
- 5.1. Écrire la formule topologique du composé **A**. Donner son nom en nomenclature officielle.
- 5.2. Dans l'étape 2, le composé **A** réagit directement avec le métal magnésium dans un solvant éthoxyéthane (ou éther) en milieu rigoureusement anhydre, pour former le composé **B**.
- 5.2.1. Représenter la formule topologique de **B**.
- 5.2.2. Indiquer la famille chimique à laquelle appartient **B**.
- 5.3. Sur le composé **B** on fait réagir le produit **C** en milieu éther anhydre. Le composé **D** obtenu est ensuite hydrolysé en milieu acide dilué pour donner le composé **E**.
- 5.3.1. Nommer la molécule **C**.
- 5.3.2. Le **document 3** donne le spectre infrarouge du composé **C** ainsi que la table associée. Identifier les bandes d'absorption 1, 2 et 3 repérées dans le spectre.
- 5.3.3. Écrire le mécanisme réactionnel mis en jeu dans la synthèse du composé **D**. On pourra noter la molécule **C** de manière simplifiée :



- 5.3.4. Représenter la formule topologique de **E**.
- 5.3.5. Préciser si cette molécule est chirale. Justifier.
- 5.3.6. Indiquer comment mettre en évidence la formation de la molécule **E** à l'aide de la spectroscopie infrarouge.
- 5.3.7. On peut qualifier l'étape 3 de réduction alkylante. Justifier.
- 5.4. Par chauffage en milieu acide sulfurique concentré, le composé **E** se transforme en deux composés stéréoisomères **F** et **F'**. Ces isomères, nommés stilbène ont pour formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$.
- 5.4.1. Nommer cette réaction et indiquer le type de réaction à laquelle elle appartient.
- 5.4.2. Écrire le mécanisme réactionnel correspondant.
- 5.4.3. **F** et **F'** sont stéréoisomères. Indiquer la relation d'isomérisie qui les relie de la façon la plus précise possible.
- 5.4.4. **F** est majoritaire en raison de son moindre encombrement stérique. Donner la représentation de **F'**, composé minoritaire. Nommer ce composé en nomenclature officielle.
- 5.5. Par une méthode appropriée, on isole le composé minoritaire **F'**. À une solution refroidie, on ajoute du dibrome en présence de pyridine. Le mélange est ensuite chauffé. Le produit obtenu **G** est un mélange racémique formé de :
(1*R*, 2*R*)-1,2-dibromo-1,2-diphényléthane et (1*S*, 2*S*)-1,2-dibromo-1,2-diphényléthane.
Représenter le (1*R*, 2*R*)-1,2-dibromo-1,2-diphényléthane.
- 5.6. On chauffe à reflux un mélange de **G** et d'hydroxyde de potassium solide auquel on a rajouté suffisamment de triéthylène glycol pour recouvrir entièrement les solides. Il se produit une réaction d'élimination. Le ballon est refroidi dans un bain de glace. Le tolan, composé **H**, cristallise. Il peut être recristallisé dans de l'éthanol à 95% et filtré sous vide.
- 5.6.1. A l'aide d'un schéma annoté, présenter le montage d'un chauffage à reflux.
- 5.6.2. Indiquer le but de la recristallisation.
- 5.6.3. Donner la formule topologique du produit **H**.

Document 1

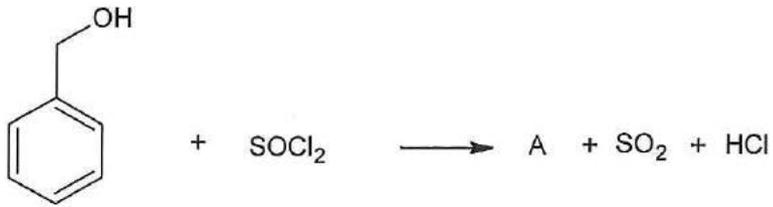
Diagramme potentiel - pH du chlore



Document 2

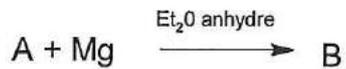
Résumé des différentes étapes de la synthèse du tolan

Etape 1 :

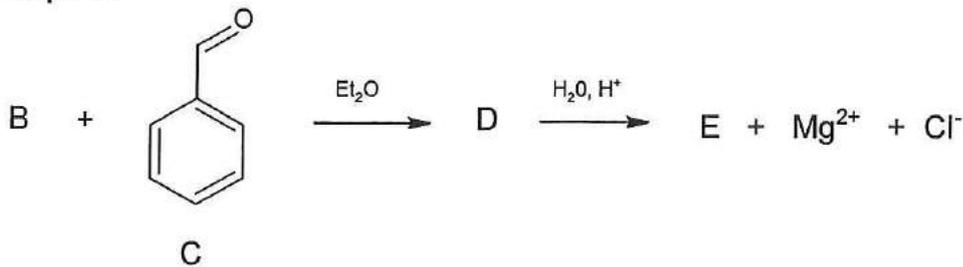


(l'action du chlorure de thionyle SOCl_2 substitue un groupe hydroxyle par un atome de chlore)

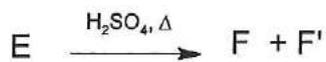
Etape 2 :



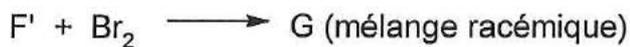
Etape 3 :



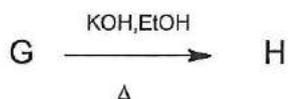
Etape 4 :



Etape 5 :



Etape 6 :



Tolan ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)

Document 3

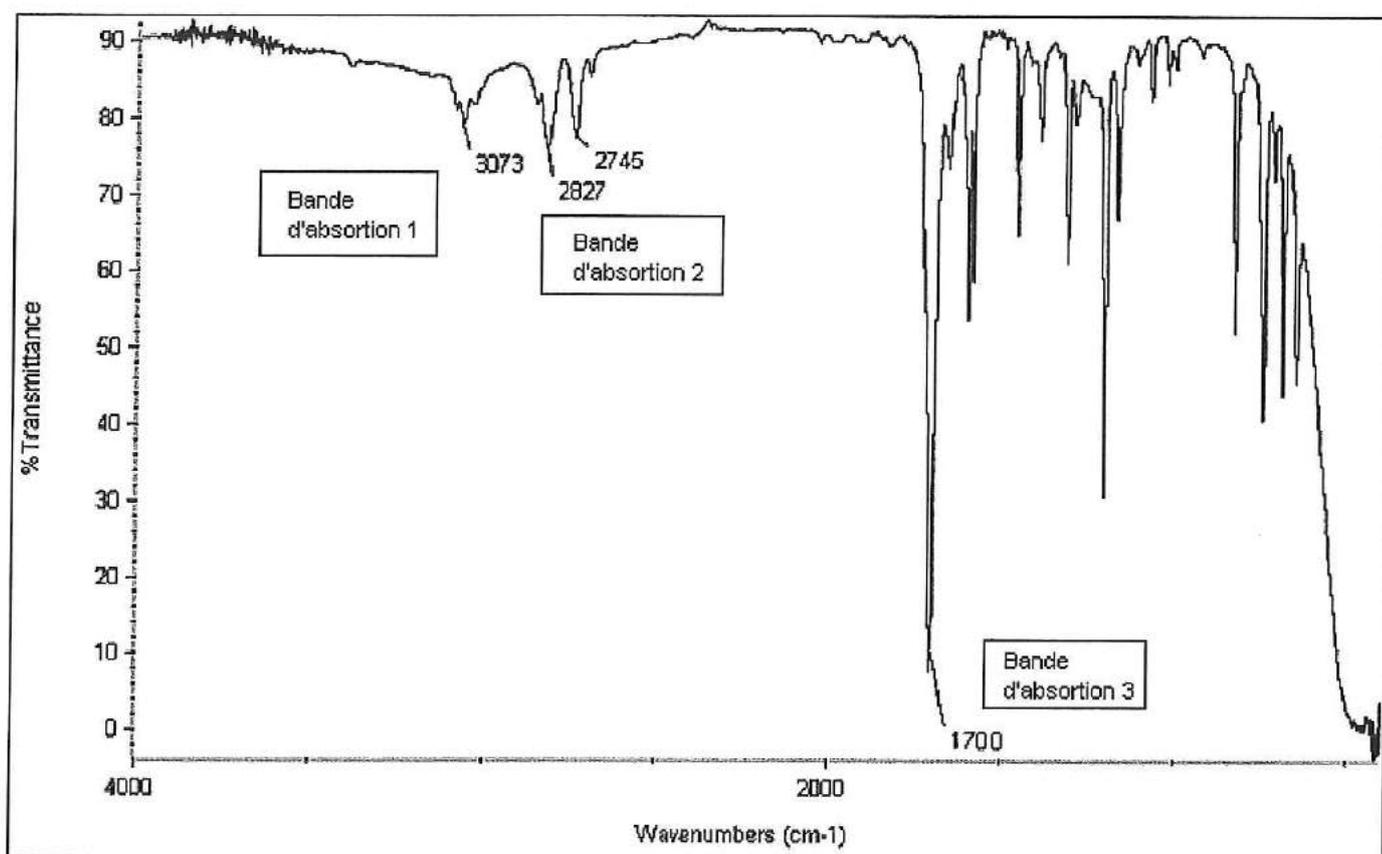


Table IR

Liaison	Gamme de nombre d'onde (cm ⁻¹)	Forme de la bande	Type de bandes				
			Intense	Moyenne	Faible	Large	Fine
O-H alcool libre*	3 590-3 650	Moyenne et fine					
O-H alcool lié**	3 200-3 600	Intense/moyenne et large					
N-H amine	3 300-3 500	Moyenne					
N-H amide	3 100-3 500	Intense					
C-H alcène et aromatique	3 030-3 100	Moyenne					
C-H alcane	2 850-2 970	Moyenne					
C-H aldéhyde	2 700-2 900	Moyenne					
O-H acide carboxylique	2 500-3 200	Intense et large					
C=O ester	1 735-1 750	Intense					
C=O aldéhyde et cétone	1 700-1 740	Intense					
C=O acide carboxylique	1 700-1 725	Intense					
C=O amide	1 650-1 700	Intense					
C=C alcène	1 620-1 690	Moyenne					
C=C aromatique	1 450-1 600	Moyenne					
N-H amine ou amide	1 560-1 640	Moyenne					
C-O-C	1 050-1 300	Intense					

* En absence de liaison hydrogène

** En présence de liaison hydrogène

DONNÉES VALABLES POUR L'ENSEMBLE DU SUJET

Élément	H	C	O	Cl	Br
Numéro atomique	1	6	8	17	35

Couples acide/base	$\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{ClO}^{-}_{(\text{aq})}$
pK_a à 25 °C	7,5

Couples rédox	$\text{Cl}_{2(\text{aq})} / \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$	$\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{Cl}_{2(\text{aq})}$
E° (V) à 25 °C	1,39	1,63