

SESSION DE 1997**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés****section : sciences physiques****option : physique**

épreuve B : composition de chimie

Durée : 4 heures

L'usage de calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable et alphanumérique - à fonctionnement autonome, non imprimante, est autorisé conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.

Tout document est interdit.

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DES HALOGÈNES

On assimilera activité et concentration pour les espèces dissoutes.

Données

Constantes physiques :

Nombre d'Avogadro :	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday :	$F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Charge de l'électron :	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Planck :	$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Célérité de la lumière :	$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Élément chimique	B	C	N	F	P	S	Cl	Br	I
Numéro atomique Z	5	6	7	9	15	16	17	35	53

Élément chimique	Na	Cl
Rayon ionique (pm)	98	181
Masse atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	22,99	35,45

Énergie d'ionisation E_i ; Affinité électronique A_E ; Enthalpies de dissociation de la liaison A-A notée D_{A-A} et de la liaison H-A notée D_{H-A} ; Rayon covalent r d'un atome. (A représentant un halogène).

	E_i (eV)	A_E (eV)	D_{A-A} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	D_{H-A} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	r (pm)
F	17,4	3,40	158	570	71
Cl	13,0	3,62	243	432	99
Br	11,8	3,37	193	366	114
I	10,5	3,06	151	299	133

$$D_{H-H} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298 K.

Entropie molaire standard S° à 298 K.

On considérera que $\Delta_f H^\circ$ et S° sont indépendantes de la température.

	Cl_{2g}	O_{2g}	CuO_s	CuCl_{2s}	H_2O_g	HCl_g
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	0	-157	-220	-242	-92
S° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	223	205	43	108	189	187

Potentiel d'oxydoréduction standard E° .

Couple	$\text{Cl}_{2g} / \text{Cl}^-_{aq}$	$\text{O}_{2g} / \text{H}_2\text{O}_l$	$\text{HClO} / \text{Cl}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
E° (V)	1,36	1,23	1,50	0,09

Couple	$\text{I}_{2\text{ solide}} / \text{I}^-_{aq}$	$\text{I}_{2\text{ aq}} / \text{I}^-_{aq}$	$\text{I}_3^- / \text{I}^-_{aq}$	$\text{IO}_3^- / \text{I}_{2\text{ aq}}$
E° (V)	0,536	0,621	0,545	1,20

Potentiel chimique standard μ° (ou $\Delta_r G^\circ$) à 298 K.

	Br_{2l}	Br_{2g}	$\text{Br}_{2\text{ aq}}$	Br^-_{aq}	H_{2g}	H^+_{aq}
μ° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0,00	3,14	4,09	- 102,84	0,00	0,00

Couples acide - base $\text{HClO} / \text{ClO}^- : pK_a = 7,5$ $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^- : pK_a = 4,8$.

Produit de solubilité de AgCl à 298 K : $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

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 est amené à prendre.

Cl	Br	I
17	35	53

liaison A - A notée halogène).

r (pm)
71
99
114
133

HCl_g
- 92
187

A. ÉLÉMENTS, ATOMES, MOLÉCULES

I. Définitions.

1. Dans le tableau à dix-huit colonnes de la classification périodique des éléments, situer les halogènes.
2. Donner la structure électronique des atomes F, Cl, Br et I dans leur état fondamental.
3. Quelle explication usuelle donne-t-on à la stabilité des ions halogénures ?
4. Donner la définition de l'énergie de première ionisation E_I , de l'affinité électronique A_E et du rayon covalent r d'un atome X.
5. Donner la définition de l'énergie de liaison (E_X) de la molécule X_2 .
Calculer la longueur d'onde maximale de la radiation lumineuse qui permet de dissocier une molécule Cl_2 en deux atomes de chlore, en phase gazeuse.

II. Électronégativité des éléments.

1. Donner une définition qualitative de l'électronégativité d'un élément chimique.
2. Comment varie l'électronégativité des éléments en fonction de la place qu'ils occupent dans le tableau périodique ? Quel est l'élément le plus électro-négatif ?
3. *Échelle d'Allred-Rochow.*
Ces auteurs font l'hypothèse que l'électronégativité d'un élément est d'autant plus grande que le champ électrostatique à la périphérie de l'atome est plus grand, et que ce champ est proportionnel à Z^*/r^2 , Z^* étant la charge nucléaire effective ressentie à la périphérie et r le rayon covalent de l'atome.
 - a. Expliquer brièvement la notion de charge nucléaire effective.
 - b. Calculer la charge nucléaire effective Z^* ressentie par les électrons périphériques des atomes F, Cl, Br et I, sachant que $Z^* = Z - \sigma$, la constante d'écran σ étant calculée d'après les règles suivantes :

Les électrons sont répartis en groupes selon le tableau :

groupe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
orbitale	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p	4d	4f	5s, 5p

La valeur de σ pour un électron donné est la somme de :

- 0 pour les électrons des groupes supérieurs ;
- 0,35 pour les électrons du même groupe ;
- 0,85 pour chaque électron de la couche $n - 1$ et 1 pour chaque électron des couches $n - 2, n - 3, \dots$, si l'électron considéré est du type s ou p ;
- 1 pour chaque électron des groupes inférieurs si l'électron étudié est du groupe d ou f .

- c. L'électronégativité χ_{AR} d'Allred-Rochow est donnée par :

$$\chi_{AR} = 3590 (Z^*/r^2) + 0,744 \text{ avec } r \text{ en pm.}$$

Calculer la valeur de l'électronégativité χ_{AR} des quatre halogènes étudiés.

4. *Échelle de Pauling.*

Dans cette échelle, la différence des électro-négativités ($\chi_A - \chi_B$) de deux éléments A et B est donnée par $(\chi_A - \chi_B)^2 = E_{AB} - (E_{AA} \cdot E_{BB})^{1/2}$, E_{AA} , E_{BB} et E_{AB} étant les énergies des liaisons A-A, B-B et A-B, exprimées en eV.

On donne l'électronégativité $\chi_H = 2,10$ pour l'hydrogène.

- a. Calculer les électro-négativités χ_{Cl} du chlore et χ_{Br} du brome.
- b. En déduire la valeur de l'énergie de la liaison dans la molécule de chlorure de brome. Comparer à la valeur expérimentale $D_{BrCl} = 218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- c. Pourquoi n'appelle-t-on pas cette molécule bromure de chlore ?

5. *Échelle de Mulliken.*

- a. Exprimer l'électronégativité $\chi_M(X)$ selon Mulliken en fonction de l'énergie d'ionisation E_I et de l'affinité électronique A_E de l'atome X.
- b. Calculer $\chi_M(X)$ pour les quatre halogènes étudiés.
- c. Déterminer la relation affine $\chi_M = a\chi + b$ qui existe entre les électro-négativités χ_M de Mulliken et χ de Pauling pour les quatre halogènes. On donne les électro-négativités de Pauling pour le fluor (3,98) et pour l'iode (2,66).
- d. Utiliser la relation précédente pour calculer la valeur de χ_M pour le carbone, dont l'électro-négativité de Pauling vaut 2,50. Comparer à la valeur de χ_M obtenue à partir de $E_I = 11,3 \text{ eV}$ et $A_E = 1,26 \text{ eV}$ pour le carbone.

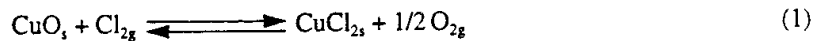
B. CORPS SIMPLES

I. Obtention.

1. Indiquer quelles sont les sources naturelles exploitées industriellement pour la préparation des quatre halogènes étudiés.
2. Décrire brièvement les trois procédés principaux de préparation industrielle du chlore par électrolyse de solutions aqueuses :
 - a. Procédé à diaphragme.
Quelle est la nature des électrodes ? Écrire les demi-réactions aux électrodes. À quoi sert le diaphragme ?
 - b. Procédé à membrane semi-perméable.
La membrane utilisée est-elle perméable aux cations ou aux anions ? Quel est l'intérêt de ce procédé par rapport au procédé à diaphragme ?
 - c. Procédé à cathode de mercure.
Écrire les demi-réactions aux électrodes. Quels sont les intérêts et les inconvénients de ce procédé ?
3. Préciser quel est l'état physique des quatre corps simples dans les conditions ordinaires de température et de pression.

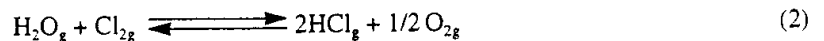
II. Réactivité en phase sèche : comparaison des pouvoirs oxydants de Cl₂ et de O₂.

1. Pour comparer le pouvoir oxydant des deux gaz dioxygène et dichlore vis-à-vis du cuivre, on étudie la réaction :



- a. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ(T)$.
- b. En déduire dans quel domaine de température le dichlore est plus oxydant que le dioxygène vis-à-vis du cuivre.

2. On s'intéresse à la réaction :



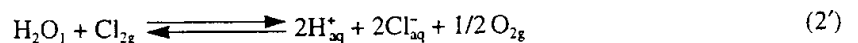
- a. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^\circ$ de cette réaction à 298 K et à 700 K.
- b. On place une mole d'eau et une mole de dichlore à 700 K. À quelle pression faut-il opérer pour que, à l'équilibre, 0,1 mole de dichlore ait réagi ?
- c. Pour obtenir davantage de dioxygène et de chlorure d'hydrogène, indiquer, en justifiant les réponses, comment l'on doit modifier la température, et/ou la pression.

III. Réactions en milieu aqueux.

Tous les systèmes étudiés dans cette partie sont maintenus à 298 K. Toutes les valeurs numériques demandées sont à calculer à cette température.

1. Dichlore.

- a. Écrire l'expression du potentiel d'oxydoréduction des deux couples Cl_{2g}/Cl_{aq}⁻ et O_{2g}/H₂O_l en fonction des concentrations et des pressions partielles des espèces impliquées.
- b. On étudie la réaction :



- α. Exprimer sa constante d'équilibre K en fonction des potentiels standard des deux couples précédents. En déduire la valeur numérique de K.
- β. On maintient les pressions partielles à 0,1 bar pour Cl₂ et 0,2 bar pour O₂ ; calculer la concentration en acide chlorhydrique à l'équilibre (on suppose négligeables les concentrations initiales de H_{aq}⁺ et Cl_{aq}⁻).
- γ. Pourquoi ne peut-on pas conserver longtemps de l'eau de chlore ?
- c. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^\circ(298)$ de la réaction (2') à 298 K. Quelle est l'origine de la différence entre $\Delta_r G_2^\circ$ et $\Delta_r G_1^\circ$?

2. Dibrome.

- a. À partir des potentiels chimiques standard du dibrome sous ses différentes formes, calculer :
- la valeur $P_{Br_2}^*$ de la pression de vapeur saturante du dibrome à 298 K ;
 - la solubilité du dibrome dans l'eau ;
 - le potentiel standard du couple $Br_{2(aq)}/Br_{(aq)}^-$.
- b. Pour détruire le brome, on peut utiliser de la soude : écrire l'équation de la réaction qui se produit. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

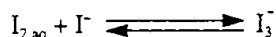
3. Diode.

- a. Solubilité dans l'eau.

En utilisant les valeurs des potentiels standard d'oxydoréduction des diverses formes de l'iode, calculer la solubilité de I_2 dans l'eau.

- b. Complexation par l'iodure.

Le diiode est peu soluble dans l'eau. On peut cependant dissoudre du diiode en quantité relativement importante dans l'eau grâce à la formation d'un complexe I_3^- , soluble dans l'eau, selon la réaction :



En utilisant les valeurs des potentiels standard d'oxydoréduction des diverses formes de l'iode, calculer la constante de stabilité du complexe I_3^- . En déduire la solubilité du diiode dans une solution d'iodure de potassium KI à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- c. Dismutation.

α. Écrire l'équation de la réaction de dismutation du diiode aqueux en iodure I^- et iodate IO_3^- .

β. Calculer sa constante d'équilibre K_1 .

γ. On peut définir une « constante apparente » K_2 telle que $K_1 = K_2 [H^+]^6$. Calculer la valeur de pH correspondant à $K_2 = 1$.

δ. Calculer la valeur de K_2 à $\text{pH} = 0$, et à $\text{pH} = 10$. Que peut-on déduire de ces résultats quant à la stabilité du diiode en solution aqueuse ? Calculer le potentiel standard d'oxydoréduction du couple IO_3^-/I^- à $\text{pH} = 0$.

- d. Dosage d'une eau de Javel.

L'eau de Javel contient l'oxydant ClO^- (ion hypochlorite, couple ClO^-/Cl^-). Son dosage peut s'effectuer en ajoutant un excès d'ions iodure à la solution, puis en dosant le diiode apparu lors de la réaction de ClO^- sur I^- .

α. Écrire l'équation de la réaction entre ClO^- et I^- .

β. Pour réaliser ce dosage, il est indispensable d'amener le pH de la solution (initialement basique dans l'eau de Javel) à $\text{pH} = 5$ environ. Quel inconvénient y aurait-il à travailler en milieu basique ? Quel inconvénient y aurait-il à travailler en milieu très acide ?

γ. L'ajustement du pH à 5 se fait généralement par ajout d'acide éthanique pur. Quel est l'intérêt de cet acide par rapport à l'acide chlorhydrique ?

δ. On dilue une eau de Javel concentrée commerciale d'un facteur 20. À 10 cm^3 de la solution résultante, après acidification, on ajoute un volume suffisant d'une solution d'iodure de potassium de concentration $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et l'on dose par une solution de thiosulfate de potassium de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La décoloration est observée après ajout de 18 cm^3 de cette dernière solution. Écrire l'équation des deux réactions mises en jeu. Déterminer la concentration en ClO^- de l'eau de Javel commerciale.

C. HALOGÉNURES

I. Caractère ionique ou covalent.

1. Indiquer comment évolue le caractère ionique de la liaison dans un composé binaire MX_n (X étant un halogène) en fonction de la position de l'élément M dans le tableau périodique.
2. À l'aide du modèle VSEPR, indiquer la géométrie des molécules suivantes : BF_3 , CCl_4 , NF_3 , PCl_3 , PCl_5 , SF_6 .
3. Cristal de chlorure de sodium.
 - a. Indiquer la structure du cristal. Faire un schéma de la maille conventionnelle.
 - b. Dans le modèle des sphères rigides, quels sont les ions en contact ?
 - c. Quelle relation existe-t-il entre l'arête de la maille et les rayons ioniques ?
 - d. Calculer la compacité ζ du cristal.
 - e. Calculer la masse volumique ρ du chlorure de sodium.

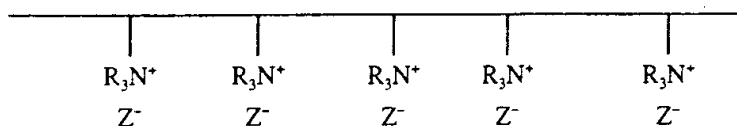
II. Dosages des halogénures en solution par argentimétrie.

1. Écrire l'équation de la réaction de précipitation de l'halogénure d'argent obtenue par addition d'une solution de nitrate d'argent à une solution contenant l'ion halogénure X^- .
Donner l'expression du produit de solubilité de l'halogénure d'argent.
2. Calculer, à 298 K, la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure, puis dans une solution de chlorure de sodium de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. Indiquer le principe (réactifs, indicateurs, méthode) des dosages de l'ion chlorure :
 - a. par la méthode de Mohr,
 - b. par la méthode de Charpentier Volhard.

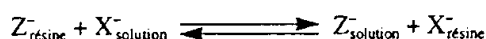
III. Dosage des halogénures par chromatographie d'échange d'ions.

1. Résine échangeuse d'anions.

On considère une résine échangeuse d'anions, solide macromoléculaire à chaîne polymérique comportant des groupements ammonium quaternaire dont les charges sont compensées par la présence d'anions. Elle peut être représentée schématiquement ainsi :



Lorsqu'un tel solide est placé au contact d'une solution contenant des anions X^- , il se produit une réaction d'échange entre des anions X^- de la solution et des anions Z^- de la résine, que l'on peut symboliser par :



On suppose que l'on peut appliquer la loi d'action de masse à cet équilibre dont la constante peut s'écrire :

$$K_{\text{RZX}} = \frac{[\text{Z}^-]_{\text{solution}} [\text{X}^-]_{\text{résine}}}{[\text{Z}^-]_{\text{résine}} [\text{X}^-]_{\text{solution}}}$$

- a. On place un volume V_R de résine, de concentration initiale C_{ZR}^0 en Z^- dans un volume V_S de solution de concentration initiale C_{XS}^0 en X^- . Soit n la quantité d'anions échangée entre les deux phases. Écrire les équations qui traduisent la conservation de la matière et le maintien de l'électroneutralité de chaque phase.
- b. En déduire l'équation qui permet de calculer n .
- c. Application : $K_{\text{RZX}} = 1$, $C_{\text{ZR}}^0 = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_R = 2 \text{ cm}^3$, $C_{\text{XS}}^0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_S = 50 \text{ cm}^3$.
Calculer n .

2. Analyse chromatographique.

Les réactions d'échange d'ions entre une solution et une résine peuvent être mises en œuvre pour effectuer des séparations d'ions par chromatographie dans un but analytique : la résine est contenue dans une colonne, une petite quantité de la solution à analyser est injectée en tête de colonne et l'on fait passer une solution ionique qui va entraîner vers la sortie de colonne les ions à analyser. La vitesse d'entraînement des ions est fonction de leur affinité pour la résine et l'on peut recueillir successivement les ions à analyser : la durée du séjour dans la colonne, appelée temps de rétention, est caractéristique de chaque ion. Un détecteur placé en sortie de colonne fournit un signal au passage des ions, il permet de tracer le chromatogramme : la position de chaque pic est caractéristique d'un ion et sa surface peut être proportionnelle à la quantité d'ions injectée.

a. Étalonnage : on injecte un volume donné de plusieurs solutions étalon contenant un mélange de chlorure, bromure et fluorure de sodium : les chromatogrammes présentent trois pics à des temps de rétention de 1 minute, 2 minutes et 4 minutes, de surfaces respectives A_1 , A_2 et A_3 (en unités arbitraires).

Déduire du tableau suivant l'attribution des pics.

$[\text{Br}^-]$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{Cl}^-]$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{F}^-]$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	A_1	A_2	A_3
10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}	50	40	400
$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$	250	40	200
10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	500	80	40
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	250	200	200

Calculer le facteur de proportionnalité $k_x = A/[X^-]$ pour chacun des ions.

b. L'injection d'un volume identique d'une solution inconnue donne un chromatogramme dont les surfaces de pic sont les suivantes :

A_1	A_2	A_3
20	40	50

En déduire la concentration de chaque anion dans la solution.

Aurait-il été possible d'effectuer ces dosages par l'une des méthodes envisagées au paragraphe II ?

IV. Dessalement industriel de l'eau de mer.

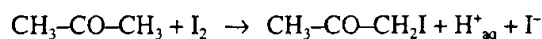
Donner le principe physicochimique de l'osmose inverse sur lequel repose le fonctionnement d'usines de préparation d'eau douce à partir d'eaux salées.

D. LES HALOGÈNES EN CHIMIE ORGANIQUE

I. Étude de mécanismes réactionnels.

1. Étude cinétique de l'iodation de l'acétone en milieu acide aqueux.

On se propose de suivre la cinétique de la réaction :



catalysée par les ions H^+ , en mesurant la consommation de I_2 au cours du temps. Une étude expérimentale complète montre que cette réaction admet un ordre. On va ici déterminer les ordres partiels α , h et i par rapport à l'acétone, aux ions H^+ , et à l'iode dans l'équation de vitesse :

$$v = k (\text{acétone})^\alpha (\text{H}^+)^h (\text{I}_2)^i$$

On travaille en présence d'un excès d'acétone et d'acide sulfurique par rapport à I_2 . L'évolution de la réaction est suivie par dosage volumétrique de I_2 par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Mode opératoire :

Dans trois fioles jaugées de 200 cm^3 , on prépare respectivement les solutions suivantes :

- n° 1 : 25 cm^3 d'acétone, 10 cm^3 de H_2SO_4 à 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, complétée à 200 cm^3 par de l'eau ;
- n° 2 : 10 cm^3 d'acétone, 10 cm^3 de H_2SO_4 à 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, complétée à 200 cm^3 par de l'eau ;
- n° 3 : 5 cm^3 d'acétone, 25 cm^3 de H_2SO_4 à 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, complétée à 200 cm^3 par de l'eau.

On maintient les trois solutions et ensuite le mélange réactionnel à température constante $T = 25^\circ\text{C}$, dans un bain thermostaté.

Au temps $t = 0$, on mélange 25 cm^3 d'une solution de I_2 à 0,05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la solution n° 1 en déclenchant le chronomètre.

On effectue à intervalles de temps réguliers des prélèvements de 10 cm^3 du mélange à la pipette jaugée, et on dose le diiode contenu dans cet échantillon par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration 0,01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On répète l'expérience en utilisant les solutions n° 2 et 3.

Résultats expérimentaux :

On rassemble dans un tableau les valeurs des volumes de thiosulfate versés à l'équivalence pour le dosage de chaque échantillon, en fonction du temps auquel a été effectué le dosage de l'échantillon.

Solution 1 :

temps (minutes) :	1,4	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
$v \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$ (cm^3) :	10,7	9,8	8,9	7,9	7,0	6,0

Solution 2 :

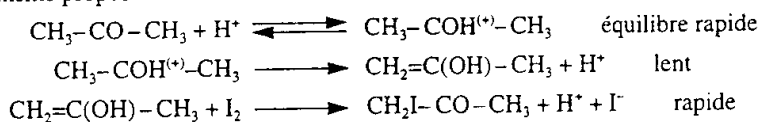
temps (minutes) :	1,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
$v \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$ (cm^3) :	10,9	10,5	10,1	9,7	9,4	9,0

Solution 3 :

temps (minutes) :	1,0	5,0	10,0	15,0	25,0
$v \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$ (cm^3) :	10,8	10,4	9,9	9,4	8,4

Exploitation des résultats :

- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- Tracer le graphe donnant la concentration du diiode en fonction du temps : $(I_2) = f(\text{temps})$ pour chaque série d'expériences. Conclusion ?
- Calculer les ordres de la réaction par rapport à l'acétone, à H^+ , et à I_2 .
- Le mécanisme proposé en milieu acide est le suivant :



Établir la loi de vitesse découlant de ce mécanisme. Est-elle en accord avec la loi expérimentale ?

2. Iodation de l'acétone en milieu basique.

Le mécanisme de la réaction est différent en milieu basique. L'intermédiaire réactionnel est alors un anion.

- Écrire sa structure et expliquer sa relative stabilité.
- En milieu basique, la réaction se poursuit avec polyhalogénéation. Expliquer pourquoi.
- Cette réaction peut être utilisée comme réaction test de mise en évidence du groupement $CH_3C=O$ (dit des cétones méthylées) dans une molécule organique.
 - Expliquer comment se pratique ce test.
 - Écrire le mécanisme de la réaction, ainsi que son bilan.

II. Chimie industrielle.

Un grand nombre de composés organochlorés trouvent une application en agrochimie comme pesticides : ainsi le lindane (insecticide), le DDT (insecticide) et le 2,4-D (herbicide sélectif). On utilise aussi certains monomères chlorés insaturés pour fabriquer des polymères présentant une résistance particulière à la lumière : ils vieillissent bien malgré leur exposition aux rayonnements ultraviolets. C'est le cas du chloroprène.

1. Chloration du benzène.

La chloration du benzène peut se faire suivant un processus ionique ou suivant un processus radicalaire.

- Quel catalyseur peut-on employer pour obtenir une chloration ionique ?
 - Quel(s) produit(s) de chloration obtient-on ?
 - Écrire le mécanisme généralement admis pour cette chloration.
 - Par chloration radicalaire, sous l'action de rayonnement ultraviolet, on obtient un mélange de plusieurs isomères d'hexachlorocyclohexanes. S'agit-il d'isomères de constitution ou de stéréoisomères ? Justifier en rappelant la définition de ces deux classes d'isomères.
 - Le lindane est un de ces isomères : c'est celui dans lequel trois atomes de chlore vicinaux (c'est-à-dire consécutifs sur la chaîne carbonée) sont équatoriaux, et les trois autres chlores vicinaux sont axiaux.
 - Représenter en perspective la conformation la plus stable de la molécule de cyclohexane.
 - Représenter en perspective la molécule de lindane.
 - Représenter la molécule de lindane en projection de Newman, en indiquant l'axe de visée choisi sur la représentation en perspective.
 - Le lindane est-il chiral ?
2. Synthèse de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique ou 2,4-D (herbicide sélectif).
Formule : $(Cl)_2C_6H_4-OCH_2COOH$.
- Le phénol est traité par le dichlore à 75 °C en solution dans un solvant polaire tel que l'eau ou l'acide acétique. On isole le 2,4-dichlorophénol.
 - S'agit-il d'une réaction radicalaire ou ionique ?
 - Écrire le bilan de la réaction.

- b. L'acide éthanoïque, traité par le dichlore en phase liquide à 85 °C, conduit à l'acide monochloroéthanoïque. Écrire le bilan de la réaction.
- c. On réalise un mélange équimolaire de 2,4-dichlorophénol et d'acide monochloroacétique en présence de soude (deux moles de soude pour une de 2,4-dichlorophénol).
- α. La soude transforme le phénol et l'acide carboxylique en leur base conjuguée respective. Écrire leur structure.
- β. Le mélange, porté à 100 °C, conduit au sel de sodium de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique et à un sous-produit minéral.
- Écrire le bilan de la réaction.
 - Quel est le mécanisme réactionnel vraisemblable de cette réaction ? Préciser si nécessaire le caractère électrophile, radicalaire, ou nucléophile des espèces concernées.
 - Écrire les étapes élémentaires de la réaction, en précisant les déplacements d'électrons sous forme de flèches.
- γ. Pourquoi réalise-t-on cette réaction en présence de soude ?
- δ. Enfin l'herbicide 2,4-D est produit, à partir de son sel de sodium, par action de chlorure d'hydrogène. Écrire le bilan de cette dernière réaction.
- d. Les réactions de chloration organique donnent généralement comme sous-produit du chlorure d'hydrogène qu'il faut essayer de valoriser. Dans la synthèse précédente, combien de HCl produit-on finalement par mole de 2,4-D ?

3. Le DDT.

Le DDT est le 2,2-di(parachlorophényl), 1,1,1-trichloroéthane.

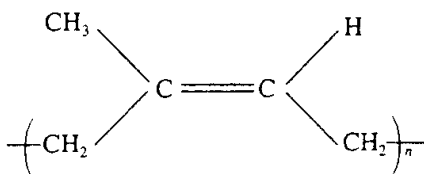
Nous allons examiner les différentes étapes de sa synthèse industrielle, cette molécule, utilisée à partir de l'année 1940, étant l'un des plus efficaces pesticides produits par l'homme.

Les molécules de départ sont le chlorobenzène et le trichloroéthanal (ou chloral), traités en milieu très acide.

- a. Écrire la formule développée du DDT.
- b. En présence d'acide sulfurique, le chloral engendre un électrophile. Écrire sa structure.
- c. Le chlorobenzène subit une substitution électrophile aromatique ; on isole l'isomère para (molécule A). Écrire le bilan de la réaction.
- d. Toujours en présence d'acide sulfurique, la molécule A peut engendrer un électrophile, qui peut réagir avec une deuxième molécule de chlorobenzène. Écrire les étapes élémentaires de cette deuxième substitution électrophile.
- e. Écrire la formule développée des deux isomères majoritaires attendus après cette deuxième substitution.
- f. Cet insecticide, bien que non toxique pour les mammifères, n'est plus utilisé de nos jours. Pour quelle raison essentielle ?

4. Caoutchouc naturel et synthétique.

- a. Le caoutchouc naturel est constitué essentiellement de *cis* polyisoprène, qu'on peut représenter de la façon suivante :



- α. Écrire la formule développée du monomère isoprène.
- β. Indiquer par des flèches ou demi-flèches électroniques le mode de formation radicalaire du polymère à partir du monomère.
- γ. Écrire la formule du *trans* polyisoprène, qui est le composant majoritaire du caoutchouc synthétique, plus dur et plus cassant que le caoutchouc naturel.

b. Chloration du buta-1,3-diène.

La chloration radicalaire du buta-1,3-diène, à 300 °C sous la pression atmosphérique, conduit à deux produits d'addition dits 1,2 : le 3,4-dichlorobut-1-ène (molécule B) et 1,4 : le 1,4-dichlorobut-2-ène (molécule C).

Cette addition suit un mécanisme radicalaire en chaîne. Écrire ce mécanisme.

c. Le produit d'addition 1,4 n'est pas utilisé pour la production de polymère. Il peut être valorisé en butan-1,4-diol HOCH₂CH₂CH₂CH₂OH. Le procédé Toyo Soda consiste à hydrolyser le dichlorobutène (C) à 110 °C en présence d'une assez grande quantité de méthanoate de sodium.

On obtient ainsi le but-2-ène 1,4-diol (molécule D) avec un rendement de plus de 90 %.

α. Écrire le bilan de cette réaction.

β. L'hydrolyse en présence de soude (au lieu de méthanoate) de ce même 1,4-dichlorobut-2-ène (C) conduirait à une moins bonne sélectivité : on obtiendrait, à côté du but-2-ène 1,4-diol (D), une quantité importante de but-1-ène 3,4-diol (molécule E).

Écrire un mécanisme plausible d'obtention de E.

γ. La solution aqueuse de but-2-ène 1,4-diol est hydrogénée en butan-1,4-diol à 100 °C et 270 bars, en présence d'un catalyseur. Citer différents catalyseurs envisageables pour cette réaction.

δ. Le 3,4-dichlorobut-1-ène (B) est déshydrohalogéné par la soude en 2-chlorobut-1,3-diène (F) ou chloroprène. Écrire la formule développée du chloroprène F.

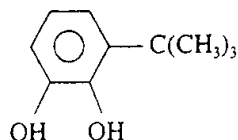
d. Polymère du chloroprène (nom commercial : Néoprène).

La présence d'un atome de chlore sur la chaîne assure à ce polymère une bonne résistance aux intempéries, à l'ozone, au rayonnement UV et aux huiles aliphatiques. Il est de plus auto-extinguible. Le caoutchouc de polychloroprène est obtenu par polymérisation radicalaire en émulsion du chloroprène.

α. Écrire le motif de la chaîne polymérique.

β. L'amorçage de la réaction est assuré par l'ion peroxodisulfate S₂O₈²⁻. Quel est le rôle de cet additif (on ne demande pas l'écriture d'un mécanisme réactionnel complet) ?

γ. La réaction est arrêtée par addition de tertiobutylpyrocatechol de formule :



Indiquer schématiquement le mode d'action de ce réactif.