

SCIENCES PHYSIQUES

Durée : 4 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

CHIMIE

Ce problème est constitué de quatre parties indépendantes, traitant des propriétés des quatre éléments les plus courants de la colonne des halogènes : fluor, chlore, brome et iode.

1. STRUCTURE DE QUELQUES MOLÉCULES HALOGÉNÉES

Numéros atomiques (Z) :

H : 1 ; F : 9 ; Cl : 17 ; Br : 35 ; I : 53

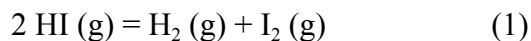
1.1. Proposer des formules de LEWIS pour les molécules suivantes : HF, Br₂, I₃⁻ (molécule non cyclique), ClF₃ (atome de chlore central, relié aux trois atomes de fluor).

1.2. Représenter les différents isomères envisageables pour la molécule de trifluorure de chlore ClF₃ dans le cadre de la méthode VSEPR.

2. THERMODYNAMIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'IODURE D'HYDROGÈNE

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

On considère l'équilibre de décomposition de l'iodure d'hydrogène en dihydrogène et diiode, en phase gaz, traduit par l'équation-bilan (1) :



On donne les enthalpies et entropies standard de cette réaction, indépendantes de la température :

$$\Delta_r H_1^\circ = 9,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_r S_1^\circ = -21,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

2.1. Calculer la variance d'un système physicochimique contenant HI (g), H₂ (g) et I₂ (g) à l'équilibre. Cette valeur est-elle modifiée si le système initial est constitué de HI (g) seul ? Justifier.

2.2. Calculer $\Delta_r G_1^\circ$ (400 K), enthalpie libre standard de la réaction (1) à $T = 400 \text{ K}$.

2.3. Calculer K_1° (400 K), constante de la réaction (1) à $T = 400 \text{ K}$.

2.4. La réaction (1) est effectuée dans un réacteur thermostaté à $T = 400$ K, sous pression constante $p^\circ = 1$ bar. On introduit initialement une quantité n_0 d'iodure d'hydrogène pur dans le réacteur. On note τ le taux d'avancement à l'équilibre (c'est-à-dire le rapport de la quantité d'iodure d'hydrogène ayant réagi à la quantité initiale d'iodure d'hydrogène n_0).

2.4.1. Exprimer les quantités de chaque constituant à l'équilibre en fonction de n_0 et τ .

2.4.2. Exprimer la constante d'équilibre K_1° (400 K) en fonction des pressions partielles de chaque constituant à l'équilibre.

2.4.3. En déduire une relation entre K_1° (400 K) et τ . Calculer τ .

3. PRÉCIPITATION SÉLECTIVE DES IONS FLUORURE EN SOLUTION AQUEUSE

Dans toute cette partie **3.**, la pression est fixée à $p^\circ = 1,00$ bar, la température à $T = 298$ K et les activités des espèces dissoutes sont assimilées aux valeurs numériques des concentrations exprimées en mol.L^{-1} .

La très grande toxicité des ions fluorure s'explique par la formation d'un composé très stable avec le calcium, la fluorine CaF_2 .

$$pK_{S1}(\text{CaF}_2) = 10,5 \qquad pK_{S2}(\text{BaF}_2) = 6,0$$

On ne tiendra pas compte des propriétés basiques de l'ion fluorure dans cette partie **3.**.

3.1. Calculer la solubilité du fluorure de calcium CaF_2 dans l'eau pure.

3.2. Dans une solution contenant initialement $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions calcium Ca^{2+} , on introduit $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions fluorure F^- . Calculer les concentrations en ions Ca^{2+} et F^- à l'équilibre.

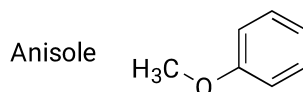
3.3. Dans une solution contenant initialement $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions calcium Ca^{2+} et $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions baryum Ba^{2+} , on introduit $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions fluorure F^- . Montrer qu'il ne se forme pas de fluorure de baryum solide BaF_2 .

4. UTILISATION DU CHLORE ET DU BROME EN CHIMIE ORGANIQUE

La question **4.8.** est indépendante des précédentes.

4.1. L'acide acétique (éthanoïque) réagit avec du chlorure de thionyle SOCl_2 pour donner un composé organique que l'on notera **A**. Donner la formule semi-développée de **A** et rappeler l'équation-bilan de cette réaction.

4.2. L'anisole (de structure indiquée ci-dessous) réagit avec **A** en présence de chlorure d'aluminium anhydre pour conduire après hydrolyse du mélange réactionnel à un composé majoritaire que l'on notera **B**, de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$.

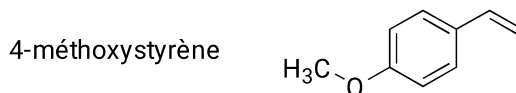


4.2.1. Donner la formule semi-développée du composé **B**.

4.2.2. Justifier la régiosélectivité de cette réaction à l'aide de formules mésomères de l'intermédiaire réactionnel conduisant à **B**.

4.2.3. En quelles proportions faut-il introduire de chlorure d'aluminium anhydre ? Pourquoi ?

4.3. Proposer une suite de réactions permettant d'obtenir le 4-méthoxystyrène à partir du composé **B** : pour chaque étape, on indiquera les réactifs utilisés sans préciser les mécanismes réactionnels.



4.4. Traité par le chlorure d'hydrogène à l'abri de la lumière, le 4-méthoxystyrène conduit à un mélange de produits de formule brute $C_9H_{11}ClO$. Identifier ces produits (sans détailler les différents stéréoisomères de configuration possibles) et justifier à l'aide d'un mécanisme quel produit, que l'on notera **C**, est majoritaire.

4.5. Le composé **C** réagit, en solution dans l'éther anhydre, avec des copeaux de magnésium pour conduire au composé que l'on notera **D**.

4.5.1. Donner la formule semi-développée de **D**.

4.5.2. Pourquoi est-il nécessaire d'effectuer cette étape dans des conditions anhydres ?

4.5.3. Dessiner un schéma du montage expérimental pour effectuer cette opération.

4.6. Le composé **B** réagit avec **D** dans l'éther anhydre. Après hydrolyse, on isole le composé **E** de formule brute $C_{18}H_{22}O_3$. Donner la formule semi-développée de ce produit **E**.

4.7. En présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique, **E** conduit essentiellement à deux stéréoisomères de configuration que l'on notera **F** et **G**, de formule brute $C_{18}H_{20}O_2$. Donner la formule semi-développée de ces deux produits, préciser lequel est formé majoritairement.

4.8. On adopte la notation abrégée suivante pour les produits **F** et **G** :



où le substituant noté R^1 est prioritaire sur le substituant R^2 dans les règles de préséance de CAHN, INGOLD et PRELOG.

On traite séparément les produits **F** et **G** par du dibrome en l'absence de catalyseur : on obtient des produits de formule brute $C_{18}H_{20}Br_2O_2$.

4.8.1. Détailler le mécanisme de cette réaction dans le cas de la réaction entre le dibrome et **F**.

4.8.2. Combien obtient-on d'isomères dans le cas de la réaction entre **F** et le dibrome ? Le(s) représenter de façon claire. Quel est le lien stéréochimique entre eux ?

4.8.3. Combien obtient-on d'isomères dans le cas de la réaction entre **G** et le dibrome ? Le(s) représenter de façon claire. Quel est le lien stéréochimique entre ce(s) produit(s) et ceux obtenus à partir de **F** ?

Fin de l'épreuve