

Concours d'admission session 2012

Filière universitaire : Second concours

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage des calculatrices de poche est autorisé, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques ou à écran graphique, à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante. (circulaire n° 99018 du 1^{er} février 1999).

La dernière page du sujet, portant la figure (1), sera à compléter et à rendre avec la copie. Elle sera numéroté, comme une page ordinaire mais on n'y notera aucun nom ni numéro de candidat.

★ ★ ★

Le brome

I Généralités sur le brome

I.A L'élément brome

I.A.1. Quelle est la configuration électronique du brome ?

I.A.2. À quel groupe appartient-il ?

I.A.3. Pourquoi sa masse molaire n'est-elle pas un nombre entier ? Justifier.

I.A.4. Représenter les niveaux d'énergie des orbitales atomiques de valence du brome selon un axe vertical en énergie ; représenter les orbitales correspondantes.

I.B Le dibrome

Le dibrome n'existe pas à l'état naturel. Il est synthétisé à partir de l'oxydation des ions bromure contenus dans les eaux de mer par le dichlore (III.A).

I.B.1. Dans les conditions normales de température et de pression, le dibrome est à l'état liquide. Rappeler dans quel état physique sont le dichlore et le diiode. A quoi cela est-il dû ?

I.B.2. On justifie plutôt, dans ce cas, cette tendance par la polarisabilité des nuages électroniques des éléments. Classer les halogènes par ordre de polarisabilité électronique croissante.

Cela expliquera, ensuite, la réactivité comparée des atomes d'halogène, tant en chimie minérale qu'en chimie organique (donnée utile dans les autres parties).

I.C Molécules bromées

I.C.1. Le brome existe sous divers degrés d'oxydation. Donner, sous forme d'un tableau, le degré d'oxydation du brome, la représentation de Lewis, la notation VSEPR et la représentation tridimensionnelle des espèces suivantes : BrO^- , BrF_5 , PBr_3 , BrO_4^- .

II Le brome en solution

II.A Diagramme E-pH

On cherche à tracer le diagramme potentiel-pH simplifié du brome où seuls les nombres d'oxydation -I, 0 et IV sont considérés. Toutes les espèces étudiées sont en phase aqueuse. Les courbes seront tracées avec une convention à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II.A.1. Par le calcul, retrouver l'équation de la frontière entre Br_2 et Br^- , puis entre Br_2 et BrO_3^- .

II.A.2. Conclure quand à la stabilité de Br_2 en solution aqueuse.

II.A.3. Déterminer l'équation de la frontière entre BrO_3^- et Br^- . Tracer le diagramme simplifié du brome.

II.A.4. En réalité, une autre espèce du brome peut se former en milieu basique. De quelle espèce s'agit-il ?

II.A.5. Comment sera modifié le diagramme potentiel-pH du brome, dans ce cas ?

II.A.6. Quelle(s) espèce(s) sera(ont) formée(s) lors d'un mélange de dibrome et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ? Écrire l'équation-bilan et justifier succinctement en utilisant les résultats précédents.

II.B Précipitation

Les ions bromure en solution précipitent en présence d'ions argent (I).

II.B.1. Donner le bilan de cette réaction.

II.B.2. A l'aide des données en annexe, déterminer la teneur en ions bromure d'une solution de 100 mL contenant, au départ, 0,500 mol de bromure de potassium et à laquelle on a ajouté 68,0 g de nitrate d'argent.

II.B.3. Quelle est l'utilité principale de cette réaction en chimie ?

On cherche à doser un mélange d'ions chlorure et d'ions bromure par une solution de nitrate d'argent à $1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On détermine deux volumes à l'équivalence de 3,43 mL et 6,02 mL avec une répétabilité de 3 pour mille pour une solution centimolaire en chaque ion et une prise d'essai de 3,00 mL.

II.B.4. Quels volumes à l'équivalence attend-on dans ces conditions ? Justifier par le calcul.

II.B.5. En présence d'acide chlorhydrique, les volumes à l'équivalence sont respectivement 2,98 mL et 6,04 mL. Commenter ce résultat.

II.B.6. Proposer une explication.

Une démarche ayant pour but de déterminer une valeur approximative de la limite minimale de détection pour un titrage au titrimètre automatique, par cette réaction de précipitation et par suivi potentiométrique a donné, pour une prise d'essai de 3,00 mL en solution centimolaire d'ions bromure, qu'une dilution par 200 mL d'eau conduit au volume à l'équivalence à 5 pour mille près. On estime qu'une dilution plus grande ne conduira pas à un résultat satisfaisant.

II.B.7. En déduire la concentration limite détectable par cette technique, en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.B.8. Proposer un système d'électrodes adapté au suivi de ce titrage, en justifiant succinctement ce choix.

III Le brome à l'état condensé

III.A Corps pur

Comme cela a été décrit dans la partie précédente, le dibrome est un liquide dans les conditions normales de température et de pression. Il est obtenu industriellement à partir de saumure. La première étape consiste à oxyder les chlorures contenus dans l'eau de mer concentrée (donc la saumure) par un processus électrolytique schématisé en annexe (document figure (1) qui sera à compléter et à rendre avec la copie).

III.A.1. D'un côté, on introduit la saumure, de l'autre, une solution diluée d'hydroxyde de sodium (cellule chlore/soude). Donner les deux demi-équations aux électrodes (anode et cathode, figure (1)).

III.A.2. Compléter alors les quatre cases vides du schéma (deux liquides et deux gaz).

III.A.3. Pourquoi utilise-t-on une membrane perméable aux cations ?

III.A.4. Le dichlore ainsi formé permet d'oxyder une saumure riche en ions bromures. Donner l'équation correspondante.

III.A.5. Selon quels arguments une oxydation par le dioxygène ne peut pas être menée ?

III.B Cristal de bromure d'argent

Le bromure d'argent formé lors de la précipitation des ions bromures en présence d'argent (I) est un cristal de type NaCl, nommé bromargyrite.

III.B.1. Représenter la maille de ce cristal.

III.B.2. Quelle est la coordinence et la population (appartenance) des ions Ag^+ et Br^- dans une maille ?

III.B.3. A l'aide de données en annexe, déterminer le paramètre de maille pour ce réseau.

III.B.4. Que doit vérifier le rapport des rayons ioniques dans ce cas d'empilement ?

III.B.5. Les valeurs de rayons atomiques données en annexe sont-elles en accord avec le résultat précédent ? Conclure.

III.B.6. En fait, la structure NaCl du bromure d'argent n'est pas stable. Les ions argent peuvent migrer de leur position vers des sites tétraédriques. De quel type de défaut s'agit-il ? Représenter cette migration.

III.B.7. Cette migration est un processus endothermique. Expliquer ce terme.

III.B.8. Exprimer l'enthalpie libre de formation de ce défaut en fonction des grandeurs thermodynamiques "classiques".

III.B.9. Exprimer le nombre de défauts n_D selon une loi statistique de type Boltzmann (l'énergie intervenant est l'enthalpie de formation du défaut).

III.B.10. Une approche statistique de l'entropie permet de déterminer l'expression :

$$\Delta_f S^0 = 2k[N \log N - (N - n_D) \log(N - n_D) - n_D \log(n_D)]$$

où n est le nombre total de sites (n anions et N cations). Que doit vérifier l'enthalpie libre à l'équilibre, par rapport au nombre n_D de défauts ?

III.B.11. En déduire la relation $n_D \approx N \exp \frac{-\Delta_f H^0}{2kT}$.

III.B.12. En déduire la proportion de défauts dans un cristal à température ambiante (25 ° C) sachant que l'enthalpie de formation des défauts vaut 1,2 eV dans ces conditions.

III.B.13. En fait, les défauts peuvent également être créés par irradiation lumineuse, les ions argent se regroupant sous forme de "clusters" en surface du cristal. Quelle est l'application de ce phénomène ?

IV En chimie organique

IV.A Réactions de bromation

Bromation des alcanes

IV.A.1. Rappeler le bilan de la bromation du 2-méthylpropane par le dibrome, sous irradiation lumineuse.

IV.A.2. Représenter le mécanisme de cette réaction.

IV.A.3. Quel est le rôle de l'irradiation lumineuse ? Que doit vérifier la longueur d'onde utilisée ?

IV.A.4. Quel est le produit majoritaire ? Justifier à l'aide du mécanisme.

IV.A.5. Le carbone réagissant en majorité est en fait 1700 fois plus réactif que les autres carbones pouvant réagir. En déduire les proportions des différents régioisomères obtenus.

IV.A.6. La réaction étant menée en phase gaz à 150 ° C, en déduire l'écart d'énergie entre les états de transition menant à ces deux régioisomères.

IV.A.7. La réaction effectuée sur un alcane secondaire (le propane, par exemple) conduit avec une sélectivité relative par hydrogène de 80 :1 au dérivé bromé secondaire. Comparer quantitativement la stabilité des radicaux intermédiaires en fonction de leur substitution.

Bromation des alcènes

IV.A.8. Écrire le bilan de la bromation du pent-1-ène.

IV.A.9. Représenter le mécanisme de cette réaction.

IV.A.10. Quel est le produit obtenu avec le Z-but-2-ène en tant que substrat ? Quelle est la stéréosélectivité observée ?

IV.A.11. L'intermédiaire de réaction peut être piégé par un autre nucléophile qu'un ion bromure. Ainsi, en solution aqueuse, on observe une hydroxylation en deuxième étape. Donner

alors le bilan de la bromation en milieu aqueux, donc de l'hydroxybromation, du 2-méthylpropène.

IV.A.12. On obtient dans ce cas exclusivement le 1-bromo-2-méthyl-propan-2-ol. Justifier ce résultat à l'aide de considérations sur le mécanisme.

IV.B Réactions des dérivés bromés

Les dérivés synthétisés sont ensuite mis à réagir dans des réactions permettant la formation de liaisons carbone-carbone, élément indispensable dans l'élaboration de composés organiques complexes, utilisables aussi bien en cosmétologie, pharmacologie, etc ou en tant que produit finaux (lutte incendie, intérêt thérapeutique, additifs d'essences...).

IV.B.1. En termes de réactivité, de quelle nature est le carbone lié à un atome de brome ? Justifier.

IV.B.2. Proposer une méthode permettant d'inverser cette nature.

IV.B.3. Indiquer alors comment il serait possible de "coupler" le bromobenzène et le 2-bromopropane, afin d'obtenir du cumène.

IV.B.4. Donner le mécanisme de la réaction de couplage.

IV.B.5. Ce type de réaction a été optimisé en utilisant d'autres métaux, puis des groupes partants autres que le brome, tels les triflates, les tosylates ou encore des acides boroniques. Ces travaux récents ont été récompensés en 2010 par un prix Nobel en Chimie. Rappeler les trois lauréats.

IV.B.6. Représenter les groupements tosylate (*para*-toulènesulfonate) et triflate (trifluorométhanesulfonate) et expliquer en quoi ils sont d'excellents groupes partants (nucléofuges).

Annexe.

- Constante de Boltzmann : $k = 1,38 \cdot 10^{23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
- Brome : numéro atomique 35 ; masse molaire $79,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Rayons atomiques : $\text{Ag}^+ = 1,55 \text{ \AA}$; $\text{Br}^- = 1,95 \text{ \AA}$.
- Masse volumique de AgBr : $\rho(\text{AgBr}) = 6,473 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Constantes de solubilité :

- $K_S(\text{AgBr}) = 5,35 \cdot 10^{-13}$ à 298 K et $K_S(\text{AgBr}) = 9,93 \cdot 10^{-14}$ à 313 K
- $K_S(\text{AgCl}) = 1,60 \cdot 10^{-10}$ à 298 K

Couple	Br_2/Br^-	HBrO/Br_2	$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$	$\text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-$
Potentiel standard (V) (ESH)	1,08	1,6	1,5	1,76

★ ★
★

– Document à rendre avec la copie –

Ce document est à compléter et à rendre avec la copie. Il sera numéroté, comme une page de copie mais on n'y notera aucun nom ni numéro de candidat.

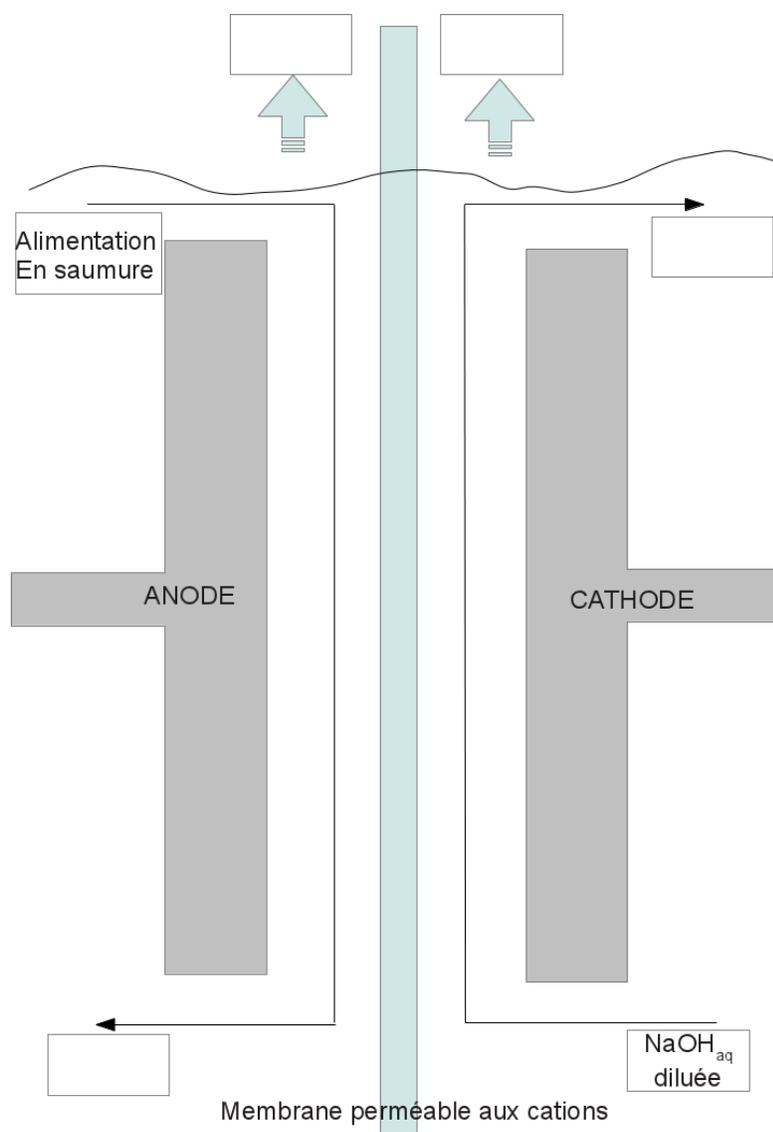


Figure 1 – Cellule à électrolyse.