

CHIMIE
Durée 3 heures

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

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.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

De nombreux particuliers possèdent des spas gonflables. Les produits d'entretien diffèrent de ceux des piscines car ils doivent être adaptés à la température plus élevée de l'eau (38°C).
Le traitement dit au brome est alors préféré à celui dit au chlore.

On se propose d'étudier dans ce sujet les caractéristiques chimiques du traitement au brome de l'eau d'un spa. Il contient 4 parties largement indépendantes.

Caractéristiques de l'eau du spa étudiée :

Taux d'alcalinité : TAC = 15 °F

pH = 7,2

Volume d'eau : 1,0 m³

Température : 38 °C

Partie A : Caractéristiques de l'eau

Avant de procéder à une désinfection, il est nécessaire de contrôler deux paramètres importants de l'eau : le pH et le taux d'alcalinité.

Le pH de l'eau des spas comme des piscines est assuré par les ions hydrogénocarbonate HCO₃⁻.

Le taux d'alcalinité ou TAC (Titre Alcalimétrique Complet) correspond au volume en mL de solution aqueuse d'acide chlorhydrique (H₃O⁺ ; Cl⁻) à la concentration de 0,020 mol.L⁻¹ qu'il faut ajouter à 100 mL d'eau en présence d'hélianthine pour observer un changement de coloration. Il s'exprime en °F.

A1. Tracer le domaine de prédominance des espèces CO_{2(aq)} / HCO₃⁻ / CO₃²⁻.

A2. Indiquer l'espèce qui prédomine dans l'eau étudiée.

A3. Écrire la réaction de dosage mise en jeu lors de la mesure du TAC.

A4. Expliquer comment l'équivalence du dosage est repérée.

A5. Déduire de la valeur du TAC la concentration de l'espèce prédominante.

Mode d'action des produits d'entretien pH⁺ et TAC⁺.

Avant de procéder à un changement de pH, il est obligatoire de fixer un TAC dans les normes. Le TAC renseigne sur la qualité de tampon de l'eau.

A6. Indiquer les deux caractéristiques d'une solution tampon.

A7. Expliquer ce qui peut faire fluctuer le pH de l'eau lors de l'utilisation prolongée d'un spa.

Les produits d'entretien appelés TAC+ permettent d'augmenter le TAC de l'eau. Ils se présentent sous forme d'une poudre d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 (sel considéré totalement soluble). Les notices indiquent que pour augmenter le TAC de 1°F , il faut introduire 17 g de produit par m^3 d'eau.

A8. Justifier l'exactitude de cette valeur.

Dans le cas où le TAC est trop élevé, il est conseillé de débâcher le spa et d'agiter fortement l'eau en allumant le système de bullage.

A9. Expliquer comment cela permet de faire diminuer le TAC de l'eau.

Les produits d'entretien appelés pH+ permettent d'augmenter le pH de l'eau. Il existe différentes compositions, l'une d'elles est constituée de carbonate de sodium Na_2CO_3 (sel considéré totalement soluble).

Les notices indiquent qu'il faut ajouter 10 g de carbonate de sodium par m^3 d'eau pour faire augmenter le pH de 0,1 unité.

On considère une eau dont le pH vaut 6,8 et que l'on souhaite remonter à 7,2 et pour laquelle le TAC initial vaut 15°F .

A10. Calculer les concentrations des espèces $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} présentes dans l'eau.

A11. Écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit lors de l'ajout des ions carbonate dans l'eau. Calculer sa constante thermodynamique K° et indiquer ce que l'on peut en conclure.

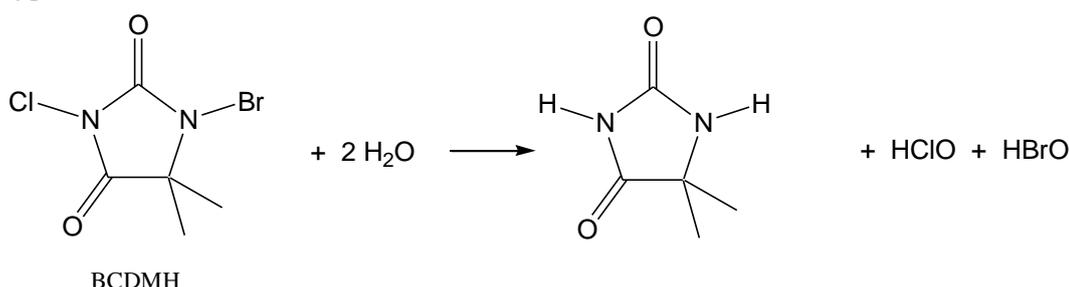
A12. Déterminer les concentrations des espèces $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} après l'ajout de la masse de carbonate de sodium préconisée par la notice afin de remonter le pH de 6,8 à 7,2.

A13. Calculer le pH de l'eau après l'ajout, commenter la valeur obtenue.

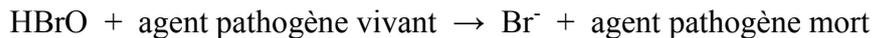
A14. En déduire le TAC de l'eau après l'ajout du carbonate de sodium.

Partie B : Étude de la désinfection

Lors du traitement dit au brome, des pastilles de BCDMH (1-bromo-3-chloro-5,5-diméthylhydantoïne) sont ajoutées dans le skimmer. Ces pastilles se dissolvent lentement. Le BCDMH réagit avec l'eau selon la réaction suivante qui forme de l'acide hypobromeux HBrO et de l'acide hypochloreux HClO :



L'acide hypobromeux HBrO libéré réagit sur les agents pathogènes selon la réaction suivante :



La molécule qui joue le rôle de désinfectant est l'acide hypobromeux HBrO.

B1. Donner la configuration électronique de l'atome de brome dans son état fondamental.

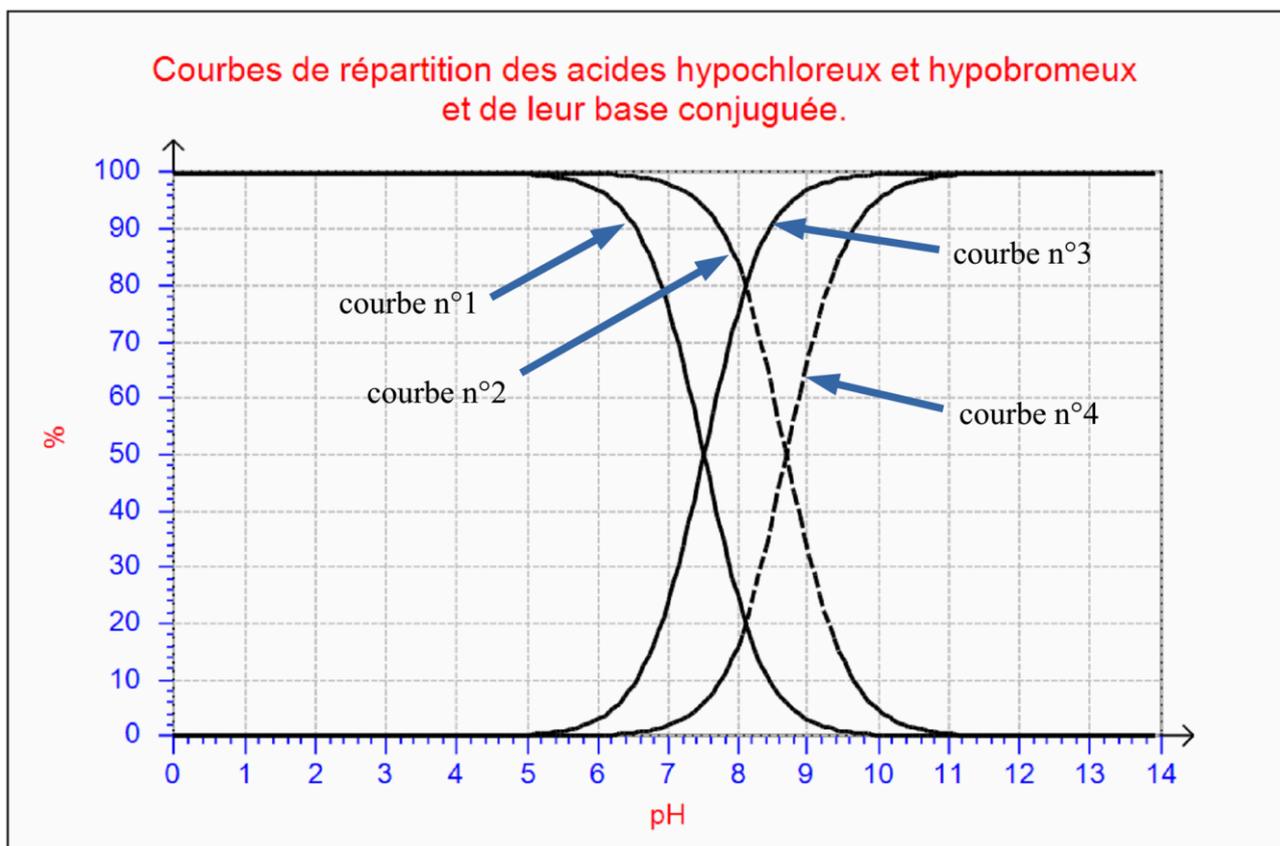
B2. Donner la formule de Lewis de la molécule d'acide hypobromeux HBrO (l'oxygène est central). Représenter cette molécule d'après le modèle VSEPR et préciser sa géométrie.

B3. Indiquer, en le justifiant, la nature de la réaction de l'acide hypobromeux sur les agents pathogènes vivants.

Un des intérêts de ce procédé est que les ions bromure Br^- formés peuvent réagir avec l'acide hypochloreux afin de reformer l'acide hypobromeux.

B4. Écrire l'équation bilan de cette réaction et calculer sa constante thermodynamique, conclure.

On souhaite comparer les deux traitements. Dans le traitement au chlore, l'espèce active est HClO (ClO^- est inactif) ; dans le traitement au brome, l'espèce active est HBrO (BrO^- est inactif).



B5. Attribuer les courbes de distribution numérotées 1 à 4 aux espèces HClO , ClO^- , HBrO et BrO^- .

B6. Expliquer l'intérêt du traitement au brome par rapport à celui au chlore pour l'eau du spa étudiée.

On s'intéresse à l'influence de la température sur l'équilibre : $\text{HBrO} + \text{H}_2\text{O} = \text{BrO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

On appelle réaction de neutralisation l'action d'un acide sur une base qui est thermodynamiquement favorisée. Ces réactions de neutralisation sont également exothermiques.

B7. A l'aide d'une échelle de pK_a , déterminer si l'équilibre étudié est thermodynamiquement favorisé ou non. Quelle information cela donne sur cet équilibre ?

B8. Rappeler la loi de Van't Hoff et en déduire l'influence d'une augmentation de température sur le pK_a du couple HBrO/BrO^- .

L'ordre de grandeur des enthalpies standards des réactions de neutralisation à 298 K est $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

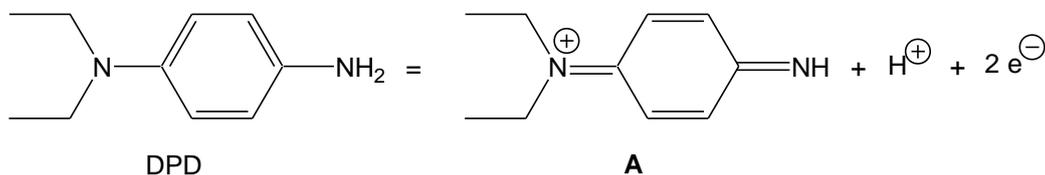
B9. Calculer la valeur du pK_a du couple HBrO/BrO^- à 38°C , en précisant les éventuelles approximations réalisées.

B10. Expliquer pourquoi le traitement au brome est particulièrement adapté au spa, plutôt que celui au chlore.

Partie C : Dosage du brome

Pour doser le brome (c'est à dire HBrO), on utilise des pastilles contenant de la DPD (N,N-diéthyl-*p*-phénylènediamine). On prélève environ 10 mL d'eau à analyser et on ajoute une pastille de DPD. Il se produit une réaction qui donne l'espèce **A** colorée.

La DPD s'oxyde en **A** selon :



Tous les spectres sont réalisés dans une cuve de 1,0 cm de largeur.

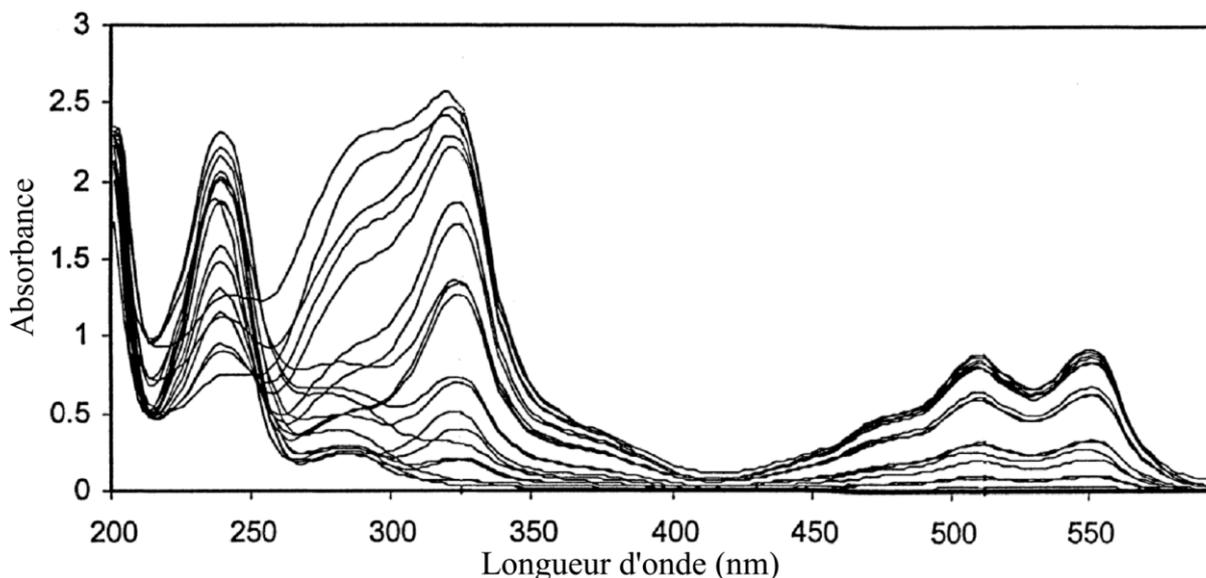


Figure 1 : Spectre UV-visible de l'espèce **A** pour différentes concentrations

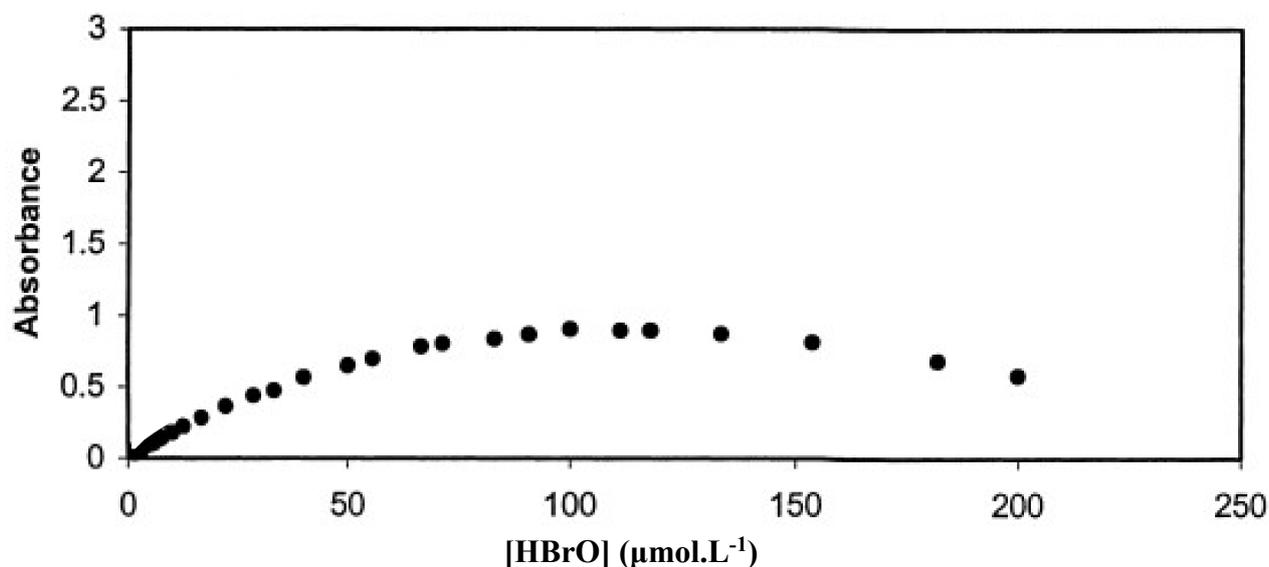


Figure 2 : Absorbance à 516 nm en fonction de la concentration en HBrO (gamme 0-200 $\mu\text{mol.L}^{-1}$)

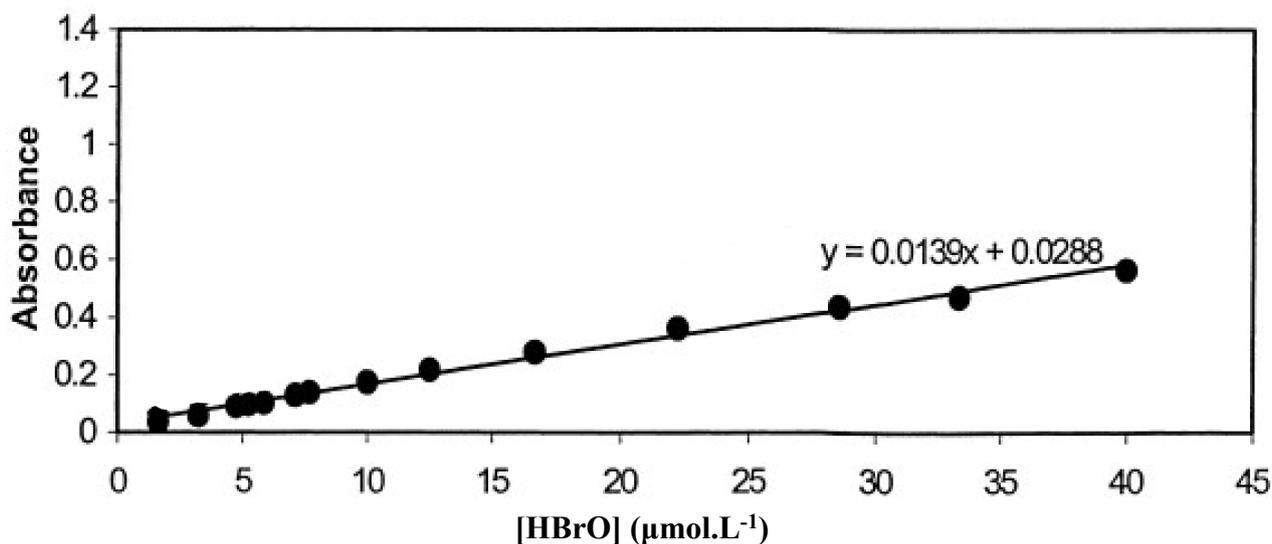
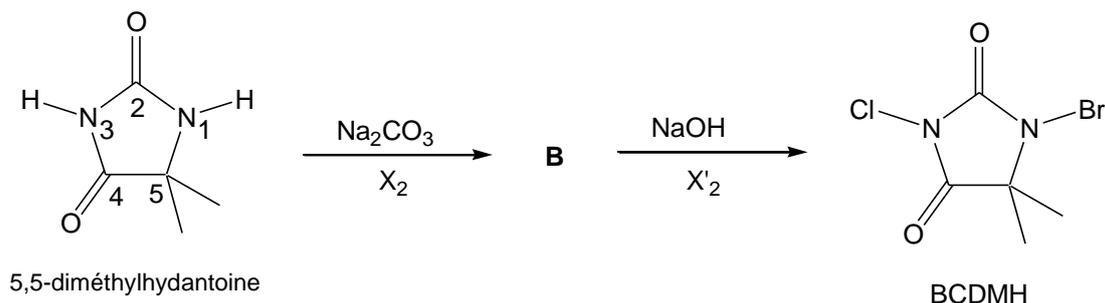


Figure 3 : Absorbance à 516 nm en fonction de la concentration en HBrO (gamme 0-40 $\mu\text{mol.L}^{-1}$)

- C1.** Écrire l'équation bilan de la réaction qui produit l'espèce **A**. On supposera cette réaction quantitative.
- C2.** À l'aide du cercle chromatique donné en page 9 et du spectre d'absorption de **A**, prévoir la couleur de cette espèce. D'un point de vue structurel, justifier que **A** soit une molécule colorée.
- C3.** Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant la signification et l'unité de chaque terme. Déduire des figures 2 et 3 le coefficient d'absorption molaire de l'espèce **A**.
- C4.** Expliquer le principe de fonctionnement du dosage. Préciser son domaine de validité et calculer la masse minimale de DPD contenue dans une pastille.

Partie D : Synthèse du BCDMH

La BCDMH est obtenue à partir de la 5,5-diméthylhydantoïne suivant la suite de réactions suivantes :



Les H en position N₁ et N₃ sont acides et de pK_a respectifs 14 et 9.
X₂ et X'₂ sont des dihalogènes.

D1. Expliquer le caractère acide de ces deux hydrogènes et justifier leur force relative.

D2. Indiquer l'intérêt de se placer en milieu basique lors des deux étapes.

Afin de réaliser les deux halogénations, on utilise comme source d'halogène le dibrome Br₂ et le dichlore Cl₂ (l'ordre proposé ici est alphabétique et ne présuppose rien de l'ordre réel).

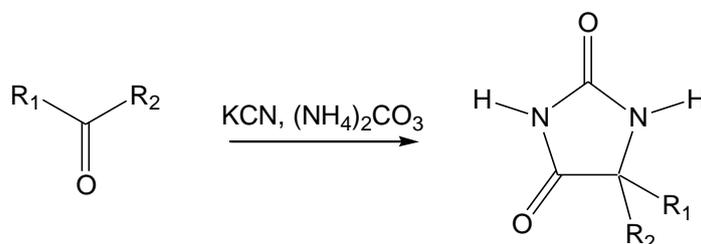
D3. En raisonnant sur le choix des bases utilisées (Na₂CO₃ lors de la première étape et NaOH lors de la seconde), expliquer dans quel ordre doivent être ajoutés les dihalogènes Br₂ et Cl₂ et représenter le composé intermédiaire **B**.

En milieu basique, Br₂ et Cl₂ se dismutent.

D4. Dans le cas de Br₂, indiquer les deux espèces obtenues par dismutation en milieu basique et justifier le terme « dismutation » en calculant le nombre d'oxydation de l'élément brome dans les trois espèces mises en jeu.

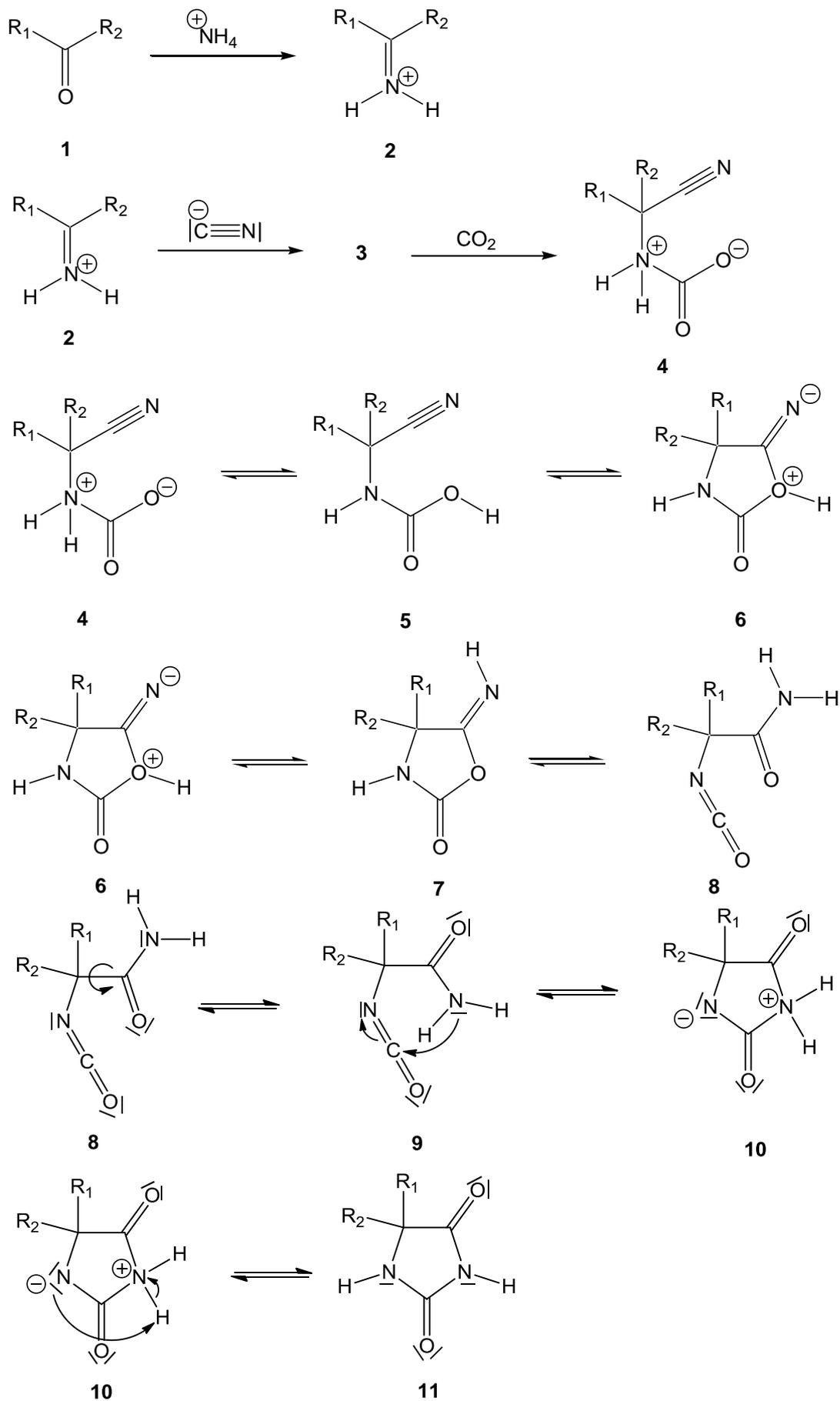
D5. Parmi les deux espèces formées, indiquer et justifier laquelle est réactive vis à vis de l'ion intermédiaire formé par action de la base.

La 5,5-diméthylhydantoïne peut être préparée par la réaction de Bucherer-Bergs. Cette réaction permet de synthétiser des molécules de la famille des hydantoïnes suivant le schéma réactionnel suivant :



D6. Nommer le réactif devant être utilisé pour mener à la 5,5-diméthylhydantoïne et le représenter en formule topologique.

Une partie du mécanisme est représentée ci-dessous :



Le passage de **1** à **2** est constitué de quatre actes élémentaires :

- a) protonation de la fonction cétone
- b) addition nucléophile de l'ammoniac
- c) réaction acido-basique intramoléculaire
- d) élimination d'une petite molécule et formation de **2**

D7. Représenter minutieusement les différentes étapes a) à d) de ce mécanisme.

D8. Expliquer le rôle des étapes a) et c).

2 réagit ensuite avec un ion cyanure CN^- pour donner l'intermédiaire **3**, puis celui-ci réagit avec une molécule de dioxyde de carbone pour donner **4**.

D9. Représenter l'intermédiaire **3** et écrire son mécanisme de formation.

D10. Justifier la présence de dioxyde de carbone dans le milieu et écrire le mécanisme de formation de **4**.

4 mène à l'espèce cyclique **7** qui s'isomérisé en **11**.

D11. Hormis pour le passage de **8** à **9**, indiquer pour chacun des actes élémentaires menant de **4** à **11** la nature de la réaction (AB acide-base ; SN substitution nucléophile ; SE substitution électrophile ; AN addition nucléophile ; AE addition électrophile ; E élimination).

D12. Recopier le mécanisme proposé pour passer de **5** à **8** en ajoutant, pour chaque étape, les doublets non liants utiles et les flèches de déplacement des doublets.

D13. Préciser la nature de l'équilibre entre **8** et **9**.

D14. Justifier que l'équilibre d'isomérisation **7** = **11** est en faveur de **11** en estimant les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ pour en déduire une valeur de K° à 298 K. Afin d'évaluer $\Delta_r H^\circ$, on admettra l'approximation suivante : l'enthalpie de réaction est égale à la somme des enthalpies de dissociation de toutes les liaisons formées et rompues, avec $\alpha_i = +1$ pour une liaison rompue et $\alpha_i = -1$ pour une liaison formée.

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \alpha_i \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{liaison n}^\circ i)$$

Fin de l'épreuve

Données :

Numéros atomiques

H	C	N	O	Cl	Br
1	6	7	8	17	35

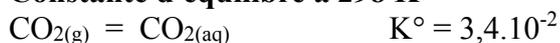
Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

H	C	N	O	Na
1	12	14	16	23

Valeur de pK_a à 298 K

$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	$\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	HClO/OCl^-	HBrO/BrO^-
0	14	6,4	10,3	7,5	8,7

Constante d'équilibre à 298 K



Potentiels standard à 298 K et $\text{pH} = 0$

$$E^\circ(\text{HBrO}/\text{Br}^-) = 1,33 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,49 \text{ V}$$

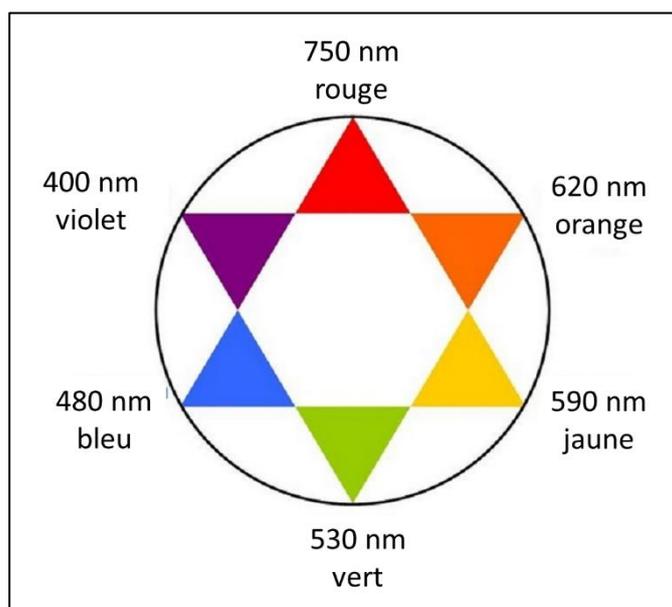
Zone de virage de l'hélianthine :

rouge pour $\text{pH} < 3,1$ jaune pour $\text{pH} > 4,4$

Enthalpies de dissociation de liaison $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ à 298 K (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

C=O	C-O	C=N	C-N
745	358	615	305

Cercle chromatique :



Divers :

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

Rappel mathématique sur les logarithmes : $\ln x = \log x \times \ln 10$