

CAPES de sciences physiques

Concours externe

SECTION PHYSIQUE ET CHIMIE

Composition de chimie avec applications - Session : 2000

PREMIERE PARTIE

ETUDE PHYSICO-CHEMIQUE DE DIVERS POLLUANTS

1. Phénomène des pluies acides.

1.1. **Cations acides**

De nombreux cations (tel Fe^{3+}) donnent dans l'eau des ions H_3O^+ ; ce sont des acides de Bronsted. Ils peuvent réagir avec des molécules comportant un doublet libre : ce sont des acides de Lewis.

1.2. **Cations basiques**

D'après le texte un cation "basique" est associé à un anion basique (tel CO_3^{2-})

1.3. **Isotopes d'un élément chimique**

Deux isotopes ont même numéro atomique (même nombre de protons) mais des nombres de masse différents (nombres de neutrons différents). On les dose par spectrométrie de masse.

1.4. **Le strontium**

Le strontium se trouve comme le calcium dans la deuxième colonne (alcalino-terreux) de la classification périodique. Les deux atomes possèdent le même nombre d'électrons externe, leur conférant le même comportement chimique.

1.5. **Densité de SO_2**

La densité relative, $d = \frac{\rho_{\text{SO}_2}}{\rho_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{air}}} = \frac{64}{29} = 2,2$, le rend plus lourd que l'air.

1.6. **Écosystème**

Un écosystème est formé d'un milieu et des populations biologiques qui y vivent et qui présentent des interactions entre elles.

1.7. **Percolation**

La percolation est le phénomène de transport d'un fluide dans un milieu poreux.

2. Structure de quelques gaz.

2.1. Structure moléculaire de quelques composés.

2.1.1. Structures de Lewis de CO_2 , SO_2 , CH_4 , H_2O .



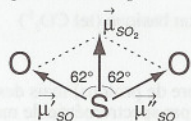
2.1.2. Géométrie selon Gillespie

Linéaire apolaire Coudée polaire Tétraédrique apolaire Coudée polaire
 Classement par angle décroissant : $\text{CO}_2 > \text{SO}_2 > \text{CH}_4 > \text{H}_2\text{O}$

2.1.3. Molécules polaires

Les molécules avec centre de symétrie sont apolaires. Les molécules coudées avec liaisons polaires (dues à des électronégativité différentes des atomes) sont polaires.

2.1.4. Moment dipolaire de SO_2 .



$$\mu_{\text{SO}} = \frac{\mu_{\text{SO}_2}}{2 \cos 62} = 1,73 \text{ D} = 5,8 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Proportion de caractère ionique :

$$\frac{\mu_{\text{SO}}}{e \cdot \text{longueur}} = 0,25 = 25 \%$$

2.2. Structure du monoxyde de carbone

2.2.1. Étude des atomes constitutifs de la molécule.

2.2.1.1. n : nombre quantique principal (> 0) lié à l'énergie
 ℓ : nombre quantique azimutal ($0 \leq \ell \leq n - 1$) lié au moment cinétique
 m : nombre quantique magnétique ($-\ell \leq m \leq \ell$) lié à une composante du moment cinétique (ou du moment magnétique orbital).

2.2.1.2. O : $1s^2 2s^2 2p^4$
 C : $1s^2 2s^2 2p^2$

2.2.1.3. Les électrons de cœur sont les électrons $1s^2$ et les électrons de valence sont les électrons $2s^2 2p^k$.

2.2.1.4. $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

2.2.1.5. $Z(\text{O}) > Z(\text{C})$ entraîne une attraction plus forte.

2.2.1.6. Les orbitales « s » ont une symétrie sphérique. Leur représentation plane est un cercle. L'orbitale « 2s » présente en outre un nœud de la fonction d'onde ψ .

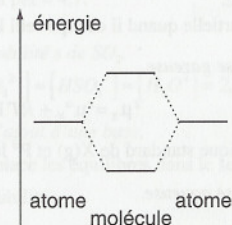
Il existe trois orbitales de base « 2p » : $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$, $|2p_z\rangle$, à symétrie axiales (de révolution respectivement autour de O_x , O_y , O_z), avec 2 nappes de signes différents de



2.2.2. Structure électronique de la molécule de CO

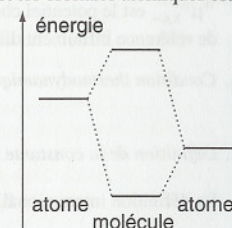
2.2.2.1. Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques

2.2.2.2.



2.2.2.3. L'écart énergétique entre les orbitales moléculaires et les orbitales atomiques est d'autant plus faible que les niveaux atomiques sont plus éloignés l'un de l'autre.

L'orbitale liante est stabilisée (énergie plus faible) par un plus grand recouvrement entre orbitales atomiques.



2.2.2.4. Orbitale σ : axe de symétrie de révolution avec recouvrement selon l'axe.
 Orbitale π : plan de symétrie avec recouvrement de part et d'autre du plan.

2.2.3. Diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde de carbone.

2.2.3.1. Les dix électrons de valence (4 venant de C et 6 de O) se distribuent selon la structure :

$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (1\pi)^4 (3\sigma)^2$$

L'absence d'électron célibataire impose le diamagnétisme.

2.2.3.2. Les deux liaisons π correspondent aux deux orbitales 1π . La liaison σ correspond à l'orbitale liante 1σ . Les deux doublets non liants correspondent alors aux deux orbitales 2σ et 3σ .

2.2.4. Propriétés chimique de CO

2.2.4.1. 3σ est la HO (HOMO).

2.2.4.2. 2π sont les BV (LUMO)

2.2.4.3. La HO (3σ) explique les propriétés complexantes de CO avec les métaux de transition. Son niveau étant plus proche de l'orbitale atomique de C (cf. 2.2.1.5 et 2.2.2.3) sa fonction d'onde a un module plus élevé du côté de C, qui est donc l'atome réactif.

2.2.4.4. CO complexe irréversiblement l'ion Fe^{2+} de l'hémoglobine, ce qui empêche la complexation réversible par le dioxygène et son transport.

2.2.4.5. Une pression d'oxygène élevée déplace l'équilibre dans le sens du remplacement de CO par O_2 .

3. Dissolution d'un gaz dans l'eau.

3.1. Étude théorique

3.1.1. Pression partielle d'un gaz.

Le gaz est à sa pression partielle quand il occupe seul le même volume, à la même température.

3.1.2. Potentiel chimique en phase gazeuse.

$${}^g\mu_X = {}^g\mu_X^\circ + RT \ln \left(\frac{P_X}{P^\circ} \right)$$

${}^g\mu_X^\circ$ est le potentiel chimique standard de X(g) et P° la pression standard de 1 bar.

3.1.3. Potentiel chimique en phase aqueuse.

$${}^a\mu_X = {}^a\mu_{X,C^\circ} + RT \ln \left(\frac{C_X}{C^\circ} \right)$$

${}^a\mu_{X,C^\circ}$ est le potentiel chimique standard de X(aq) avec l'échelle des concentrations pour l'état de référence infiniment dilué et C° est la concentration standard de 1 mol.L⁻¹.

3.1.4. Condition thermodynamique d'équilibre.

$${}^g\mu_X = {}^a\mu_X$$

3.1.5. Définition de la constante d'équilibre

La définition international (UICPA) est $k_X = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{{}^g\mu_X - {}^a\mu_X}{RT} \right)$.

A l'équilibre elle est égale (cf. 3.1.4) à $k_X = \frac{C_X}{C^\circ} \frac{P^\circ}{P_X}$

3.2. Étude de l'effet thermique associé à la dissolution d'un gaz dans l'eau.

3.2.1. Détermination des $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$

Les données permettent le calcul de $k_X(T)$, d'où l'on déduit $\Delta_r H^\circ = -T^2 \frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} = R\hat{T} \frac{d \ln k_X}{dT}$ et

$\Delta_r S^\circ = -\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} = R \frac{d}{dT} (T \ln k_X)$. On obtient :

T (K)	273	283	293	298	303
ln k_X	-2,60	-2,96	-3,29	-3,40	-3,98
T ln k_X	-710	-838	-964	-1013	-1206

Une régression linéaire à la calculatrice donne : $\Delta_r H^\circ = -22,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = -103 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

3.2.2. Décarbonation de l'eau.

En chauffant l'eau, l'équilibre de la réaction de dissolution exothermique est déplacé vers le dégagement de CO₂.

3.3. Répartition d'une espèce entre phase gazeuse et phase aqueuse : solubilité de SO₂.3.3.1. Nomenclature des espèces H₂SO₃, HSO₃⁻, SO₃²⁻.

H₂SO₃ est l'acide sulfureux, HSO₃⁻ est l'ion hydrogénosulfite et SO₃²⁻ est l'ion sulfite.

3.3.2. Expression des concentrations des espèces H₂SO₃, HSO₃⁻, SO₃²⁻.

$$[H_2SO_3] = k_{SO_2} C^\circ \frac{P_{SO_2}}{P^\circ}; [HSO_3^-] = K_{a1} k_{SO_2} \frac{C^\circ}{[H_3O^+]} \frac{P_{SO_2}}{P^\circ}; [SO_3^{2-}] = K_{a1} K_{a2} k_{SO_2} \frac{C^\circ}{[H_3O^+]^2} \frac{P_{SO_2}}{P^\circ}$$

3.3.3. Valeur du pH.

D'après la valeur des K_a, le premier équilibre est prépondérant et $[H_3O^+] \approx [HSO_3^-]$, d'où

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} k_{SO_2} C^\circ \frac{P_{SO_2}}{P^\circ}} \text{ et } \text{pH} = 4,7.$$

3.3.4. Définition et calcul de la solubilité s de SO₂.

$$s = [H_2SO_3] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}] \approx [HSO_3^-] \approx [H_3O^+] = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

3.3.5. Évolution de la solubilité à l'ajout d'une base.

Une augmentation de pH déplace les équilibres dans le sens d'augmentation de $[HSO_3^-]$ et $[SO_3^{2-}]$, ce qui accroît la solubilité.

4. Oxydation de l'élément soufre au degré d'oxydation +VI

4.1. Réaction (α)

4.1.1. Nombre d'électrons échangés : Deux électrons

4.1.2.

4.1.2.1. Relation entre $\Delta_r G^\circ_\alpha$ et E_1°

$$\Delta_r G^\circ_\alpha = -2\mathcal{F} \cdot E_1^\circ$$

4.1.2.2. Expression de K_α

$$K_\alpha = \exp \left(-\frac{-2\mathcal{F} \cdot E_1^\circ}{RT} \right) = 10^{69}. \text{ La réaction est totale.}$$

4.2. Réaction (β)

4.2.1. Degré d'oxydation du soufre.

Le soufre est au degré d'oxydation +VI

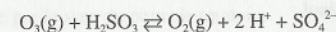
4.2.2. Caractéristique de la réaction β

SO₄²⁻ est l'oxydant et H₂ le réducteur.

4.2.3. Expression de K_β

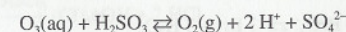
$$K_\alpha = \exp \left(-\frac{-2\mathcal{F} \cdot E_2^\circ}{RT} \right) = 4,6 \cdot 10^5$$

4.3. Réaction (γ)



$$K_\gamma = \frac{K_\alpha}{K_\beta} = 2 \cdot 10^{63}. \text{ La réaction est totale.}$$

4.4. Réaction (ν)



$$K_\nu = \frac{K_\gamma}{K_{O_3}} = 2 \cdot 10^{65}. \text{ La réaction est totale. En présence d'eau l'ozone oxyde tout le SO}_2 \text{ au degré VI.}$$

DEUXIEME PARTIE

LE PHENOL, INTERMEDIAIRE IMPORTANT DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

1. Étude physico-chimique du phénol.

1.1. Étude du spectre infrarouge.

1.1.1. La bande intense large 3200 - 3400 cm^{-1} correspond à O-H lié. On observe la présence des pics de C-H à 3080 cm^{-1} , de C = C à 1450-1600 cm^{-1} et de C-H aromatique monosubstitué à 690 et 750 cm^{-1} .

1.2. Étude du spectre RMN du phénol.

1.2.1. La référence

1.2.2. Pour $\delta = 5,7$ ppm, $I = 1$ correspond à un seul proton : le H de O-H. La valeur élevée est due à l'effet inductif attracteur de O.

1.2.3. A 6,8 ppm, $I = 2$ correspond à deux protons équivalents, pour les H en ortho ou en méta. Par suite de l'effet électronique de O, H en ortho est le plus blindé, d'où le doublet.

1.2.4. Les H en méta et le H en para sont susceptibles de générer des triplets selon les valeurs de J_{om} et J_{mp} .

A $\delta = 6,9$ ppm, $I = 1$: c'est le H en para

A $\delta = 7,2$ ppm, $I = 2$: c'est le H en méta.

1.3. Étude de l'équilibre liquide-liquide : phénol-eau.

1.3.1. Au point A apparaît seconde phase liquide plus concentrée en phénol dont la composition est celle de B. La variance est $v = 2 + 2 - 2 = 2$. A T et P données, les fractions molaires en phénol dans chaque phases sont complètement fixées.

1.3.2. Le point M donne la composition globale des deux phases : une solution (1) de phénol dans l'eau majoritaire de fraction molaire x_A en phénol et une solution (2) d'eau dans le phénol majoritaire de fraction molaire x_B en phénol.

De $n = n_1 + n_2$ et $nx_M = n_1x_A + n_2x_B$, on tire $n_1(x_M - x_A) = n_2(x_B - x_M)$ soit géométriquement, $\frac{n_1}{n_2} \overline{MA} = \overline{MB}$.

1.3.3. La fraction molaire du phénol dans le liquide (1) est constante et égale à x_A , de même que dans le liquide (2) ou elle vaut x_B .

1.3.4. Au dessus de la température du sommet de la courbe, il n'existe qu'une seule phase et la solution enrichie en phénol.

2. Dosage du phénol dans un rejet industriel.

2.1. Dosage de la solution de bromate de potassium.

2.1.1. $6\text{H}^+ + 5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- \rightleftharpoons 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

2.1.2. $n_{\text{Br}^-} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $n_{\text{H}^+} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $n_{\text{BrO}_3^-} = 4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Le réactif en défaut est BrO_3^- . Une précision faible sur H^+ et Br^- est suffisante : on utilise une éprouvette graduée. En revanche, une grande précision sur BrO_3^- exige l'emploi d'une pipette jaugée (20 cm^3)

2.1.3. $\text{Br}_2 + 3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{Br}^-$

2.1.4. On a ajouté $n_{\text{I}^-} = 25.10^{-3} \times 1,2 = 3.10^{-2} \text{ mol}$, pour doser Br_2 à $3 \times 0,4.10^{-3} \times 3 = 3,6.10^{-3} \text{ mol}$. I^- est donc en très large excès.

2.1.5. L'éprouvette graduée.

2.1.6. $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_3^- \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{I}^-$

2.1.7. L'empois d'amidon ou le thiodène

2.1.8. On obtient successivement : $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2n_{\text{I}_3^-}$, $n_{\text{I}_3^-} = n_{\text{Br}_2}$, $n_{\text{Br}_2} = 3n_{\text{BrO}_3^-}$, $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 6n_{\text{BrO}_3^-}$, d'où

$$c = \frac{1,01 \times 21,5}{6 \times 20} = 0,0179 \text{ mol.L}^{-1}$$

2.2. Dosage de la solution contenant le phénol.

2.2.1. $\phi\text{-OH} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 3\text{H}^+ + 3\text{Br}^- + \text{Br}_3\text{-}\phi\text{-OH}$

2.2.2. On dose Br_2 en excès : $c_{\phi\text{-OH}} = \frac{V_2 - V_1}{V_0} \times \frac{0,1}{6} \text{ mol.L}^{-1}$. D'où

$$\rho = c_{\phi\text{-OH}} \cdot M = 1,567 \left(\frac{V_2 - V_1}{V_0} \right) = 0,924 \text{ g.L}^{-1}$$

3. A propos de deux herbicides préparés à partir du phénol.

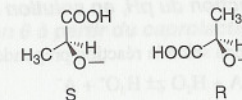
3.1. Le 2,4 DP

3.1.1. La molécule de 2,4 DP

3.1.1.1. Une fonction acide et une fonction éther

3.1.1.2. Le carbone tétraédrique de la fonction éther est chiral.

3.1.1.3.



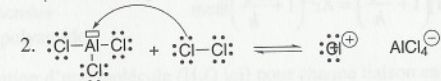
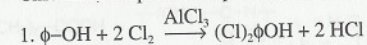
Ordre de priorité $\text{O} > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{H}$

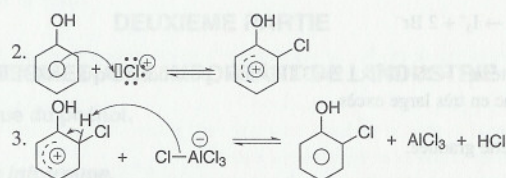
3.1.1.4. Ce sont des énantiomères.

3.1.1.5. Ils ne diffèrent que par le sens du pouvoir rotatoire.

3.1.2. Synthèse du 2,4 DP

3.1.2.1. Chloration du phénol en présence d' AlCl_3





On obtient majoritairement les isomères ortho et para, dont l'état intermédiaire de Wheeland est plus stable par mésomérie que celui de l'isomère méta.

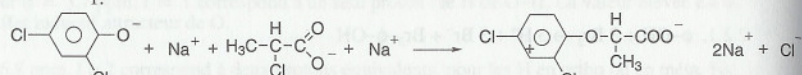
4. Dans le mécanisme précédent, l'étape limitante est la formation de l'intermédiaire de Wheeland. Dans le contrôle cinétique, l'équilibre chimique n'est pas atteint : le produit majoritaire obtenu est celui qui se forme le plus vite.

5. Pour le phénol, OH est un groupe activant +M, ce qui augmente la vitesse de l'étape limitante.

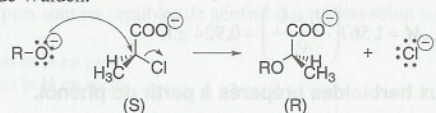
6. L'encombrement stérique est plus important pour l'isomère 2,6.

3.1.2.2. Synthèse du 2,4 DP sous forme de carboxylate de sodium.

1.



2. La stéréospécificité s'explique par un mécanisme concerté S_N2 , aboutissant à l'inversion de Walden.



Ici la substitution ne modifie pas l'ordre de priorité et on obtient l'énantiomère (R).

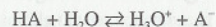
3. La solution de l'énantiomère (R) est douée de pouvoir rotatoire mais la connaissance de la configuration absolue ne permet pas d'en déduire le sens.

4. $\alpha_D^{20} = [\alpha]_D^{20} \cdot l \cdot c$. D est relatif à la raie jaune du sodium (589 nm) et 20 à la température (en °C).

La loi de Biot s'écrit $\alpha_D^{20} = [\alpha]_D^{20} \cdot l \cdot c$ où α est l'angle de rotation (en °), l est l'épaisseur traversée (en dm), c est la concentration (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et $[\alpha]_D^{20}$ est en $^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$.

3.2. Étude de la solubilité du 2,4 D en fonction du pH, en solution aqueuse.

3.2.1. L'acide HA est moyen et réagit avec l'eau selon la réaction prépondérante :



De la loi de l'équilibre $\frac{h^2}{s_0 - h} = K_a = 10^{-2.6}$, avec $s_0 = 4.10^{-3}$, on tire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = h = [\text{A}^-] = 10^{-2.67} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{HA}] = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{OH}^-] = 10^{-11.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Le pH vaut donc 2,7.

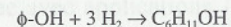
3.2.2. $K = \frac{[\text{HA}]}{c^0} = 1.8 \cdot 10^{-3}$. K est la constante non dimensionnée.

$$3.2.3. s = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] \left(1 + \frac{K_a}{h} \right) = Kc^0 \left(1 + \frac{K_a}{h} \right)$$

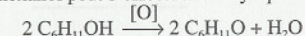
4. La caprolactame, matière première de la production du Nylon 6.

4.1. Synthèse du caprolactame (hexano-4-lactame)

4.1.1. (1) : L'hydrogénation du phénol s'effectue par catalyse hétérogène (avec un catalyseur au nickel par exemple) :

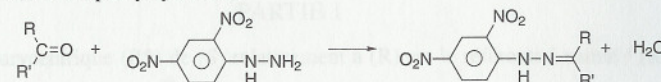


(2) : La cétonisation du cyclohexanol peut s'effectuer catalytiquement avec un oxydant :

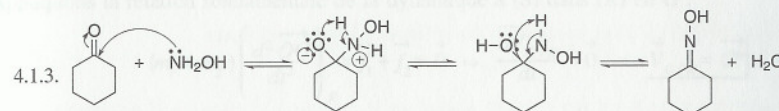


C'est une oxydation.

4.1.2. Un dérivé carbonylé donne, par réaction avec la 2,4 dinitrophénylhydrazine (DNPH) un précipité jaune de 2,4 dinitrophénylhydrazone :

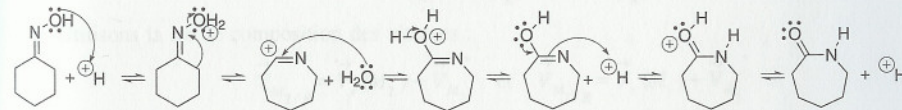


On opère en milieu acide. Le précipité est filtré et séché, peut servir à la caractérisation du dérivé carbonylé.

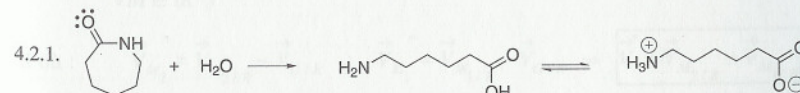


4.1.4. Les deux stéréoisomères $\left(\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix} \text{C}=\text{N} \cdot \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \right)$ correspondent à une isomérie (Z,E).

4.1.5.

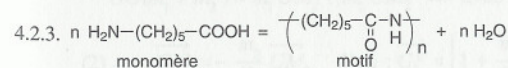


4.2. Synthèse du Nylon 6 à partir du caprolactame (hexano-4-lactame)



Une hydrolyse est une coupure par action de l'eau
Une hydratation est une addition d'eau

4.2.2. On obtient un acide aminé



C'est un polyamide.

4.2.4. L'élimination d'une molécule (H_2O ici) pour chaque liaison entre monomères correspond à une polycondensation.

