

SESSION DE 2000**concours externe
de recrutement de professeurs certifiés
et concours d'accès à des listes d'aptitude (CAFEP)****section : physique et chimie**

composition de chimie avec applications

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est interdit.

Les candidats doivent indiquer sur leur copie, devant leurs réponses, la numération complète (chiffres et lettres) des questions de l'énoncé.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant la raison des initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.

Pour les calculs numériques demandés, on se limitera aux trois premiers chiffres significatifs. L'indication de l'unité employée devra être précisée pour chacun des résultats numériques.

Les deux parties de ce problème sont indépendantes.

Tournez la page S.V.P.

Le texte suivant comporte trois documents :

- l'ensemble des données ;
- l'énoncé du problème dont les questions exigent des réponses précises et concises ;
- des annexes qui comportent des documents nécessaires à la résolution du problème.

Les deux parties du problème sont indépendantes, ainsi que de nombreuses questions dans chacune d'entre elles.

DONNÉES

- Éléments chimiques :



- Caractéristiques de la molécule SO_2 :

moment dipolaire de la molécule : $\mu = 1,63 \text{ D}$

$1 \text{ D} = (1/3) 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$

angle de liaison : 124°

longueur de la liaison entre les atomes S et O : 145 pm

- Électronégativité de quelques éléments dans l'échelle de Pauling :

élément	C	O	H	S	N	Cl
électronégativité	2,55	3,44	2,20	2,58	3,04	3,16

- Charge élémentaire : $e = 1,6 10^{-19} \text{ C}$

- Constantes de Henry pour quelques espèces X, à 298 K.

La constante de Henry, k_X , exprime le rapport de la valeur de la concentration de X en solution aqueuse sur la valeur de la pression partielle de X gaz au-dessus de cette solution. Les pressions sont exprimées en bar et les concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

X	CO_2	O_3	SO_2
k_X	$33,3 10^{-3}$	$1,0 10^{-2}$	1,23

- Concentrations molaires volumiques de $\text{CO}_2(\text{aq})$ à différentes températures, pour une pression partielle de $\text{CO}_2(\text{g})$ égale à $3,1 10^{-4} \text{ bar}$:

Température / $^\circ\text{C}$	0	10	20	30
$[\text{CO}_2(\text{aq})] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$2,3 10^{-5}$	$1,6 10^{-5}$	$1,16 10^{-5}$	$8,6 10^{-6}$

- pK_a de couples acido-basiques à 298 K :

$\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-$ $\text{pK}_{a1} = 1,8$

$\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$ $\text{pK}_{a2} = 7,2$

$\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$ $\text{pK}_{a3} = 7,0$

$\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$ $\text{pK}_{a4} = 12,9$

$\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-$ $\text{pK}_{a5} = 6,3$

$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ $\text{pK}_{a6} = 10,3$

- Pour alléger les notations, on adoptera pour l'acide 2(2,4-dichlorophénoxy)éthanoïque, appelé encore 2,4 D, l'écriture HA



- Potentiels standard de couples rédox à 298 K :



- On utilisera, à 298 K, la valeur : $(RT/F) \ln 10 = 0,06$ volt par unité logarithmique.
- Énergies des orbitales de valence de C et de O en eV :

Atome	C	O
Orbitale atomique 2s	- 19,4	- 32,4
Orbitale atomique 2p	- 10,7	- 15,9

- Valeurs des masses molaires :



all ok

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE DIVERS POLLUANTS

1. Phénomène des pluies acides.

Extrait d'un article de la revue *Pour la Science*, mensuel n° 232, février 1997, titre de l'article : « Poussières atmosphériques et pluies acides ».

« Les spécialistes de l'atmosphère ont récemment découvert que le mécanisme des pluies acides était beaucoup plus complexe qu'ils ne le soupçonnaient : ils avaient notamment sous-estimé l'effet des polluants acides. Alors qu'on s'attachait à réduire les rejets de composés acides, on oubliait de tenir compte de la raréfaction simultanée des produits basiques : la diminution de la charge basique de l'atmosphère a aggravé les conséquences écologiques des pluies acides. Ainsi, paradoxalement, les mesures prises pour améliorer la qualité de l'air figurent parmi les principales causes des atteintes écologiques récentes. [...] »

Dans l'atmosphère, la plupart des composés basiques sont en suspension dans les particules de poussière, car ces dernières sont particulièrement riches en minéraux tels que le carbonate de calcium ou le carbonate de magnésium, qui se transforment en composés basiques lors de leur dissolution dans l'eau. [...]

Dans l'air, les particules de poussière neutralisent les pluies acides [...] : lorsqu'un acide et une base se rencontrent, ils réagissent et engendrent un sel plus neutre. Dans l'atmosphère, cette neutralisation se produit lorsque les particules de poussière se dissolvent dans les gouttelettes acides qui constituent les nuages ou lorsqu'elles se combinent directement avec les acides sous forme gazeuse, tels le dioxyde de soufre ou le dioxyde d'azote. Ces réactions libèrent des cations [...] (simultanément se forment des anions [...]).

Les cations basiques réduisent l'acidité des précipitations, et ils atténuent également les effets des pluies acides dans les sols : là, les petites particules d'argile et l'humus (composé de matière organique végétale en décomposition) contiennent des ions calcium ou magnésium. Ainsi, le sol est une réserve naturelle de cations basiques qui, lorsqu'il est exposé aux ions hydrogène des pluies acides, limite l'acidité de l'eau qui percole en échangeant les ions hydrogène de cette dernière contre ses cations basiques (dans certains sols, les pluies acides provoquent en outre la dissolution d'ions aluminium toxiques qui déplacent les cations basiques).

Ce mécanisme d'échanges d'ions protège normalement les forêts contre les effets néfastes des pluies acides, mais il n'agit plus lorsque les réserves en cations s'épuisent, parce que le sol a été excessivement arrosé par les pluies acides. Ainsi, dans certaines régions d'Europe et d'Amérique du Nord, les ions hydrogène et aluminium ont déplacé une grande partie des cations basiques, augmenté la concentration en aluminium et acidifié le sol. De surcroît, les sols acides ne protègent plus des ruissellements acides les écosystèmes situés en aval : l'eau qui les traverse se charge d'ions hydrogène et aluminium, qui empoisonnent les rivières, les lacs et les fleuves.

Les particules de poussière ont un autre rôle important, car elles contiennent des éléments comme le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium, qui sont des éléments nutritifs essentiels pour de nombreuses plantes. Non seulement les pluies acides arrachent ces éléments aux argiles et aux humus, mais elles les entraînent dans les lacs et les rivières, appauvrissant ainsi l'écosystème. [...]

Les chimistes savent aujourd'hui déterminer l'origine des cations basiques et suivre leurs déplacements dans les écosystèmes forestiers en mesurant l'abondance des isotopes naturels du strontium [...]. Cet élément est un bon marqueur du calcium, car il se comporte chimiquement comme lui. Or la composition isotopique du strontium est différente, selon que le strontium provient de l'atmosphère ou du sous-sol. Par des dosages des isotopes du strontium, on a établi le rôle prépondérant de la poussière atmosphérique comme source importante d'ions pour les écosystèmes forestiers. En outre, ces dosages ont montré que, dans les régions où les sols ont été dégradés par les pluies acides ou dans les sols naturellement pauvres en ions basiques, la majeure partie du calcium semble provenir de l'atmosphère plutôt que des roches. [...]

Ces observations montrent comment l'atmosphère contribue à l'alimentation des forêts et comment l'appauvrissement de l'atmosphère en cations basiques a ralenti la régénération des sols. [...] »

Ce texte comporte un certain nombre de termes et de notions qu'il convient de préciser.

- 1.1. De manière générale, un cation est-il une espèce acide ou basique au sens de Bronsted ? acide ou basique au sens de Lewis ? Justifier.
- 1.2. On parle, dans le texte, de « cations basiques ». Expliquer ce que signifie cette expression.
- 1.3. Par quoi se distinguent les isotopes d'un même élément chimique ? Citer une technique permettant de doser des isotopes.
- 1.4. Pourquoi le strontium se comporte-t-il chimiquement comme le calcium ?
- 1.5. Calculer la valeur de la densité relative du dioxyde de soufre gazeux par rapport à l'air. Quelle est la conséquence ?
- 1.6. Qu'est-ce-qu'un écosystème ?
- 1.7. Définir le mot « percolation ».

2. Structure de quelques gaz.

La pollution atmosphérique résulte de la teneur trop élevée en gaz tels que CO_2 , CO , SO_2 , CH_4 , NO ..., dans l'air.

2.1. Structure moléculaire de quelques composés.

- 2.1.1. Représenter les structures de Lewis des molécules suivantes: CO_2 , SO_2 , CH_4 , H_2O .
- 2.1.2. Indiquer, en utilisant la méthode dite de Gillespie ou encore V.S.E.P.R. (Valence Shell Electron Pair Repulsion), la géométrie des molécules CO_2 , SO_2 , CH_4 et H_2O . Classer ces molécules par ordre décroissant des angles de liaison.
- 2.1.3. Parmi les quatre molécules CO_2 , SO_2 , CH_4 et H_2O , indiquer celles qui sont polaires. Justifier.
- 2.1.4. Pour la molécule SO_2 , calculer la valeur du moment dipolaire de la liaison entre les atomes S et O. Donner, en outre, la valeur du pourcentage de caractère ionique de cette liaison.

2.2. Structure du monoxyde de carbone.

2.2.1. Étude des atomes constitutifs de la molécule.

- 2.2.1.1. De manière générale, une orbitale est caractérisée par trois nombres quantiques. Définir ces trois nombres; préciser leurs noms et les différentes valeurs qu'ils peuvent prendre.
- 2.2.1.2. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène puis celle de l'atome de carbone.
- 2.2.1.3. Préciser, pour ces deux atomes, les électrons de cœur et les électrons de valence.
- 2.2.1.4. Les énergies des orbitales atomiques sont données en eV. Que vaut 1 eV dans le système international ?
- 2.2.1.5. On constate, dans les données, que les énergies des orbitales 2s et 2p sont plus basses pour l'atome d'oxygène que pour l'atome de carbone. Comment peut-on le justifier ?
- 2.2.1.6. Quelle est la symétrie d'une orbitale de type s ? Donner la représentation bidimensionnelle conventionnelle correspondant à une orbitale atomique 2s.
- 2.2.1.7. Combien existe-t-il d'orbitales atomiques 2p ? Quelles sont leurs propriétés de symétrie ? Donner les représentations conventionnelles de ces orbitales atomiques.

2.2.2. Structure électronique de la molécule CO.

- 2.2.2.1. Pour décrire une molécule en chimie, on introduit certaines hypothèses simplificatrices permettant d'aboutir à une description approchée : on limite l'étude à la fonction d'onde électronique de la molécule et on utilise les orbitales moléculaires que l'on exprime par la théorie L.C.A.O. ou C.L.O.A.
Que désigne ce sigle ?
- 2.2.2.2. On envisage l'interaction entre deux orbitales atomiques identiques mais centrées en deux points différents de l'espace (sur 2 atomes identiques). À l'aide d'un schéma, préciser les positions énergétiques des orbitales moléculaires par rapport au niveau énergétique des orbitales atomiques. Indiquer le caractère liant, non liant ou antiliant de chaque orbitale moléculaire.

2.2.2.3. On envisage l'interaction entre deux orbitales atomiques différentes d'un point de vue énergétique (et centrés sur 2 atomes différents). Positionner les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires obtenues à partir de ces orbitales atomiques. Préciser les caractéristiques de chaque orbitale moléculaire. Quels sont les facteurs intervenant sur la stabilisation de l'orbitale moléculaire la plus basse en énergie ?

2.2.2.4. On distingue les orbitales moléculaires π des orbitales moléculaires σ . Quelle est la signification de ces deux termes ?

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

Le diagramme d'orbitales moléculaires de CO est fourni en annexe 1. La représentation des orbitales moléculaires de CO est donnée en annexe 2.

2.2.3.1. Calculer le nombre d'électrons de valence dans la molécule CO. En déduire la structure électronique de CO. La molécule CO est-elle paramagnétique ou diamagnétique? Justifier.

2.2.3.2. La structure de Lewis de la molécule CO est la suivante : $-|C \equiv O|+$. On désire établir une analogie entre cette description et celle utilisant les orbitales moléculaires. Pour cela, on peut faire correspondre les différents doublets de liaison et les doublets libres de la structure de Lewis aux orbitales moléculaires décrites précédemment. Préciser à quelles orbitales moléculaires correspondraient les deux liaisons π de la structure de Lewis. Quelle est l'orbitale moléculaire associée à la liaison σ entre les atomes C et O? Quelles seraient les orbitales moléculaires qui décriraient le mieux les doublets non liants? Justifier.

2.2.4. Propriétés chimiques de CO.

2.2.4.1. Quelle est, pour la molécule CO, l'orbitale moléculaire la plus haute occupée ?

2.2.4.2. Préciser, de même, les orbitales moléculaires vacantes les plus basses en énergie.

2.2.4.3. Ces caractéristiques sont responsables des propriétés chimiques intéressantes du monoxyde de carbone. Expliquer notamment la réactivité de CO vis-à-vis des métaux de transition. Par quel atome (C ou O) intervient cette réactivité ?

2.2.4.4. Le monoxyde de carbone, même à des teneurs très faibles, provoque l'asphyxie. Expliquer cette forte toxicité du monoxyde de carbone gazeux.

2.2.4.5.

Extrait de la fiche toxicologique de CO (fiche n° 47, édition 1987, I.N.R.S.) :

« *Recommandations [..]. Au point de vue médical*

– *En cas d'intoxication avec arrêt respiratoire, retirer le sujet de l'atmosphère viciée en évitant d'inhaler soi-même le toxique et en se mettant à l'abri de tout risque d'explosion; dégager les vêtements gênants; éviter le refroidissement.*

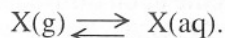
– *Commencer d'extrême urgence la respiration artificielle en y associant aussitôt que possible oxygénothérapie ou carbogénothérapie. L'oxygénothérapie hyperbare a apporté un progrès important. »*

En quoi consiste « l'oxygénothérapie hyperbare » ? Sur quel phénomène repose son efficacité ?

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

3.1. Étude théorique.

Soit X une espèce chimique quelconque pouvant exister sous forme gazeuse : X(g), ou solubilisée dans l'eau : X(aq). On considère l'équilibre de X entre la phase gazeuse et la phase aqueuse, à la température T :



La pression totale P du système est supposée constante et égale à un bar. On note P_X la pression partielle de X(g) dans la phase gazeuse. On considérera que les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

3.1.1. Définir la pression partielle d'un gaz.

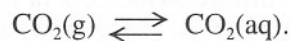
3.1.2. Soit $g_{\mu X}$ le potentiel chimique de X dans la phase gazeuse. Proposer une expression de $g_{\mu X}$ faisant intervenir P_X . Préciser la signification de tous les termes.

- 3.1.3. On note μ_X le potentiel chimique de X dans la phase aqueuse. Soit C_X la concentration molaire volumique de X dans la phase aqueuse (en mol · L⁻¹). On suppose que l'espèce X se comporte comme un soluté en solution infiniment diluée. Donner l'expression de μ_X à la température T et sous la pression totale P. Préciser la signification de chaque terme.
- 3.1.4. Exprimer la condition thermodynamique d'équilibre de X entre la phase gazeuse et la phase aqueuse.
- 3.1.5. Définir la constante d'équilibre associée à la réaction : $X(g) \rightleftharpoons X(aq)$. Cette constante notée k_X est la constante de Henry du soluté X. Exprimer k_X en fonction des grandeurs thermodynamiques introduites précédemment.

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

Le dioxyde de carbone gazeux, malgré sa faible concentration dans l'air, intervient dans de nombreux phénomènes naturels (formation des stalactites et stalagmites, caractère acide naturel de l'eau de pluie...).

On s'intéresse à l'équilibre :



La pression totale est supposée constante, égale à un bar, et la pression partielle de CO₂(g) vaut constamment : $P_{CO_2} = 3,1 \cdot 10^{-4}$ bar.

On trouve, dans les données, les valeurs de la solubilité de CO₂(g) à différentes températures.

- 3.2.1. Soient $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de dissolution de CO₂(g) et $\Delta_r S^\circ$ l'entropie standard de dissolution de CO₂(g). Calculer leurs valeurs en justifiant la démarche suivie.
- 3.2.2. Comment procède-t-on, au laboratoire, pour décarbonater une eau? Justifier en utilisant les résultats de la question précédente.

3.3. **Répartition d'une espèce entre la phase gazeuse et la phase aqueuse : solubilité de SO₂.**

En milieu naturel non souterrain, l'eau est en contact avec l'atmosphère que l'on peut considérer comme une quantité de gaz illimitée (le système est dit ouvert). Dans ces conditions, on peut considérer que la pression partielle d'un gaz est constante et n'est pas modifiée par la quantité de gaz qui se dissout dans l'eau. On s'intéresse, dans cette partie, à la dissolution en solution aqueuse du dioxyde de soufre gazeux, principal responsable de l'acidification des pluies (voir la question 4). En système ouvert, la valeur de la pression partielle de SO₂(g) (notée P_{SO_2}) est supposée constante et égale à $2 \cdot 10^{-8}$ bar. La dissolution du gaz SO₂ en solution aqueuse permet d'obtenir SO₂(aq). On conviendra, pour représenter cette espèce en solution aqueuse, d'utiliser la notation : H₂SO₃. La température est égale à 298 K.

- 3.3.1. Nommer les espèces H₂SO₃, HSO₃⁻, SO₃²⁻.
- 3.3.2. Exprimer les concentrations des espèces H₂SO₃, HSO₃⁻, SO₃²⁻ en fonction de la pression partielle du gaz SO₂, de la concentration en ions H₃O⁺ en solution aqueuse et des constantes thermodynamiques nécessaires.
- 3.3.3. Calculer la valeur du pH de la solution.
- 3.3.4. Définir la solubilité s de SO₂ dans la solution aqueuse; calculer la valeur de s à 298 K.
- 3.3.5. Si l'on ajoute, à température constante, une base dans la solution aqueuse précédente, comment évolue la solubilité de SO₂?

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

L'oxydation du soufre au degré d'oxydation +IV, en phase aqueuse ou en phase gazeuse, conduit à la formation d'acide sulfurique, d'où l'acidification des eaux de pluie. En phase aqueuse, après dissolution de SO₂(g) dans les gouttes d'eau de l'atmosphère, l'oxydation en H₂SO₄ est effectuée par différents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, également dissous dans l'eau.

- 4.1. On considère la réaction d'oxydoréduction suivante notée (α) :



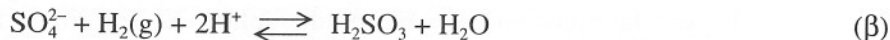
- 4.1.1. Quel est le nombre d'électrons échangés entre l'oxydant O₃ et le réducteur H₂?

4.1.2. Soit $\Delta_r G_\alpha^\circ$ l'enthalpie libre standard associée à la réaction (α). E_1° est le potentiel standard du couple $O_3(g)/O_2(g)$.

4.1.2.1. Quelle est la relation qui existe entre $\Delta_r G_\alpha^\circ$ et E_1° ?

4.1.2.2. En déduire l'expression de la constante d'équilibre K_α de la réaction (α). Calculer sa valeur à 25 °C.

4.2. Soit la réaction notée (β):



4.2.1. Quel est le degré d'oxydation du soufre dans SO_4^{2-} ?

4.2.2. Dans la réaction (β), quel est l'oxydant ? Quel est le réducteur ? Indiquer le nombre d'électrons échangés entre ces deux espèces.

4.2.3. Exprimer K_β , constante d'équilibre associée à la réaction (β), en fonction de E_2° , potentiel standard du couple rédox SO_4^{2-}/H_2SO_3 . Calculer la valeur de K_β .

4.3. Écrire l'équation-bilan de la réaction notée (γ) entre $O_3(g)$ et H_2SO_3 .

Soit K_γ la constante d'équilibre associée à cette réaction.

Donner la relation entre K_γ , K_β et K_α . Calculer la valeur de K_γ .

4.4. Écrire l'équation-bilan de la réaction notée (ν) entre $O_3(aq)$ et H_2SO_3 .

Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_ν associée à cette réaction. Que peut-on conclure ?

all ok

DEUXIÈME PARTIE

LE PHÉNOL, INTERMÉDIAIRE IMPORTANT DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

Le phénol constitue un intermédiaire important de l'industrie chimique. Sa production mondiale annuelle est de l'ordre de 3,5 Mt. Les solutions aqueuses de phénol sont toxiques et corrosives. Administré par voie orale, sa dose létale DL50 est de $0,4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. La concentration maximale autorisée dans l'atmosphère des lieux de travail est de $20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Compte tenu de son influence néfaste sur l'environnement, il est nécessaire de le doser dans les rejets aqueux et de l'éliminer.

Le phénol est particulièrement toxique pour les poissons, à partir de concentrations de l'ordre de $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Il les rend impropres à la consommation et provoque leur mort pour des concentrations entre 5 et $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ selon les espèces. Le bon fonctionnement des stations d'épuration est altéré lorsque l'eau traitée contient du phénol car il inhibe l'action des bactéries.

1. Étude physico-chimique du phénol.

1.1. Étude du spectre infrarouge.

1.1.1. Comment, à partir du spectre infrarouge du phénol donné en annexe 3 et du tableau en annexe 4, peut-on mettre en évidence la fonction alcool et le noyau benzénique du phénol ?

1.2. Étude du spectre R.M.N. du phénol.

1.2.1. Le spectre R.M.N. du phénol est donné en annexe 5. Que représente le signal pour un déplacement chimique = 0 ppm ?

1.2.2. Préciser la nature et le nombre de protons responsables du signal à 5,7 ppm. Justifier la valeur élevée du déplacement chimique.

1.2.3. Donner la nature et le nombre de protons responsables du signal à 6,8 ppm. Justifier la multiplicité du signal.

1.2.4. On observe des triplets à 6,9 ppm et à 7,2 ppm. Quels sont les protons du phénol susceptibles d'engendrer des triplets ? Attribuer chaque déplacement chimique aux protons correspondants.

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

L'allure de la courbe de démixtion isobare du mélange eau-phénol est donnée en annexe 6. On porte l'eau pure à la température $T_M = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. On ajoute, à température constante et pression constante, des quantités croissantes de phénol.

1.3.1. Que se passe-t-il au point A ? Calculer la valeur de la variance du système correspondant et l'interpréter.

1.3.2. Décrire le système représenté par le point M. Exprimer le rapport des quantités de matières n_1 et n_2 dans chacune des phases en fonction des fractions molaires en phénol x_A , x_B et x_M . Une démonstration est exigée.

1.3.3. Comment varie la composition du système lorsque l'on passe du point A au point B en ajoutant du phénol à la solution ?

1.3.4. On porte l'eau à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ et on effectue la même opération que précédemment. Que se passe-t-il ?

2. Dosage du phénol dans un rejet industriel avant épuration.

Le protocole suivant (très légèrement modifié) a été proposé à des élèves de terminale dans le cadre du concours national des Olympiades de la chimie⁽¹⁾. *Le texte en italique correspond au texte original.* La numérotation attribuée aux questions a été modifiée pour assurer la cohérence du sujet. Répondre aux questions posées.

... Le rejet aqueux contenant des phénols a été préalablement concentré pour que la concentration en phénol permette un dosage facile. Une suite d'extractions a permis d'obtenir une solution aqueuse ne contenant que des phénols.

Soit S_0 cette solution concentrée qui vous est donnée. Il sera considéré ici que la solution S_0 contient le seul phénol de formule C_6H_5OH . [...]

2.1. Dosage de la solution de bromate de potassium.

Dans un erlenmeyer de 500 cm³, mettre un volume de 100 cm³ d'eau distillée, ajouter 25 cm³ de solution de bromure de potassium (environ 2 mol · L⁻¹), puis 10 cm³ d'acide chlorhydrique (5 mol · L⁻¹). Ajouter alors exactement 20,0 cm³ de la solution de bromate de potassium. Mélanger par agitation vigoureuse et laisser reposer pendant 30 minutes, en agitant plusieurs fois.

2.1.1. *Rappeler ici l'équation-bilan de la réaction qui a lieu dans le milieu réactionnel.*

2.1.2. *Calculer les quantités de matière des différents réactifs mis en œuvre dans cette réaction (pour la solution de bromate ajoutée, adopter ici une valeur approchée de 2,0 · 10⁻² mol · L⁻¹). Quel est le réactif en défaut par rapport aux autres ? Que pouvez-vous en déduire sur la précision des mesures de volumes des autres solutions employées ? Quels instruments de mesure de volumes les mieux adaptés retenir-vous ?*

Introduire dans la solution 25 cm³ d'une solution d'iodure de potassium (environ 1,2 mol · L⁻¹). Mélanger et laisser reposer 15 minutes en agitant deux ou trois fois.

2.1.3. *Rappeler l'équation-bilan de la réaction ayant lieu lors de l'addition d'ions iodure.*

2.1.4. *Calculer la quantité de matière d'ions iodure ajoutée. Commenter la valeur trouvée.*

2.1.5. *Quel instrument de mesure du volume de la solution le mieux adapté pouvez-vous en déduire ? Doser la solution dans l'erlenmeyer par une solution 0,100 mol · L⁻¹ de thiosulfate de sodium. Soit V_2 le volume versé à l'équivalence. [...].*

2.1.6. *Écrire l'équation-bilan de la réaction des ions thiosulfate.*

2.1.7. *Proposer un indicateur permettant de repérer précisément la fin de la réaction.*

2.1.8. *Soit $V_2 = 21,50$ cm³ la valeur du volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence. Calculer la concentration molaire C de la solution de bromate.*

2.2. Dosage de la solution contenant le phénol.

Opérer comme ci-dessus en remplaçant les 100 cm³ d'eau distillée par un volume $V_0 = 25,0$ cm³ de solution S_0 auquel est ajouté un volume de 75 cm³ d'eau distillée. Soit $V_1 = 6,75$ cm³ le volume versé à l'équivalence.

2.2.1. *Écrire l'équation-bilan de la réaction globale à laquelle participe le phénol, sachant qu'il se forme du 2,4,6-tribromophénol.*

2.2.2. *Calculer la valeur de la concentration massique en phénol dans la solution S_0 .*



⁽¹⁾ Recueil d'épreuves des Olympiades nationales de la chimie publié en 1990 avec le concours de l'Union des physiciens, du Ministère de l'Éducation nationale, de la Jeunesse et des Sports et de la Société française de chimie.

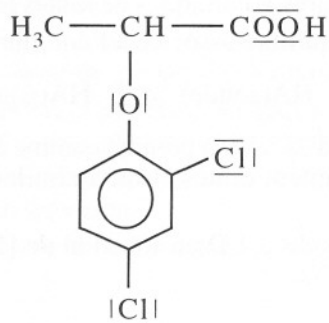
3. À propos de deux herbicides préparés à partir du phénol.

Les acides phénoxyalcanoïques sont des herbicides systémiques sélectifs détruisant les plantes à larges feuilles. Leurs synthèses industrielles sont réalisées à partir du phénol.

On s'intéressera plus particulièrement à deux d'entre eux, le 2,4 DP et le 2,4 D

3.1. Le 2,4 DP.

Le 2,4 DP est un herbicide dont la formule est reportée ci-dessous :



3.1.1. La molécule de 2,4 DP.

- 3.1.1.1. Le 2,4 DP est un composé polyfonctionnel; inventorier les fonctions organiques présentes dans la molécule.
- 3.1.1.2. Le 2,4 DP est-elle une molécule chirale? Justifier.
- 3.1.1.3. En utilisant la projection de Cram, représenter les stéréoisomères de configuration du 2,4 DP. Donner les configurations absolues des carbones asymétriques, en précisant l'ordre de priorité adopté pour le classement des groupes.
- 3.1.1.4. Indiquer la relation de stéréoisomérisie existant entre les composés précédemment représentés.
- 3.1.1.5. Par quelles propriétés physiques et/ou chimiques ces stéréoisomères de configuration peuvent-ils différer?

3.1.2. Synthèse du 2,4 DP.

3.1.2.1. Chloration du phénol en présence de AlCl_3 .

- 3.1.2.1.1. Écrire l'équation-bilan de synthèse du 2,4-dichlorophénol à partir du phénol et du dichlore.
- 3.1.2.1.2. Donner la structure de Lewis de AlCl_3 et préciser brièvement de quelle manière il agit.
- 3.1.2.1.3. Écrire le mécanisme réactionnel de la monochloration du phénol. Quel(s) sont le(s) produit(s) obtenu(s) majoritairement.
- 3.1.2.1.4. Ce type de réaction dans les conditions usuelles est réalisé sous « contrôle cinétique ». Expliquer cette expression et préciser l'étape cinétiquement limitante.
- 3.1.2.1.5. La monochloration est plus rapide sur le phénol que sur le benzène. Justifier.
- 3.1.2.1.6. Justifier, lors de la dichloration du phénol, l'obtention majoritaire du 2,4-dichlorophénol plutôt que du 2,6-dichlorophénol.

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

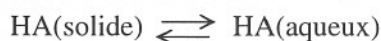
- 3.1.2.2.1. La synthèse du 2,4 DP est réalisée en faisant réagir le 2,4-dichlorophénate de sodium avec le 2-chloropropanoate de sodium de configuration S, en solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 90 °C. Écrire l'équation-bilan de la réaction.
- 3.1.2.2.2. La réaction est stéréospécifique. Proposer un mécanisme mettant en évidence la stéréospécificité de la réaction.
- 3.1.2.2.3. Que peut-on conclure quant à la mesure du pouvoir rotatoire de la solution obtenue?

3.1.2.2.4. Donner la relation existant entre le pouvoir rotatoire exprimé en degré d'une solution et son pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20}$. Expliciter tous les termes en précisant les unités choisies. Que signifient les symboles D et 20 dans $[\alpha]_D^{20}$.

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

3.2.1. Dans cette partie le 2,4 D est noté HA. La solubilité du 2,4 D dans l'eau pure est $s_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25 °C. Calculer la valeur du pH d'une solution saturée de 2,4 D. Donner les concentrations molaires volumiques de toutes les espèces.

3.2.2. Soit K la constante d'équilibre associée à l'équilibre de dissolution de HA dans l'eau :



Calculer la valeur de K à 25°C. On prendra comme comportement de référence pour HA(aqueux) celui des solutés infiniment dilués et on assimilera l'activité des espèces à la valeur de leur concentration.

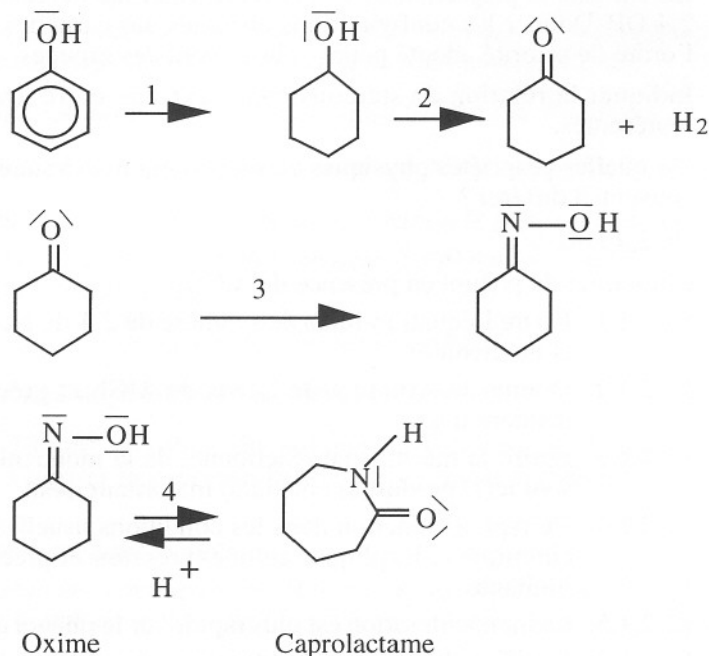
3.2.3. Exprimer la solubilité s du 2,4 D en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K, Ka, constante d'acidité du couple HA/ A⁻ dans l'eau à 25°C.

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

Une autre application du phénol est la synthèse du caprolactame.

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

On soumet le phénol à la suite de réactions suivantes :



4.1.1. Proposer des conditions opératoires permettant de réaliser les étapes (1) et (2) de la synthèse. Écrire les équations-bilan correspondantes. Préciser en le justifiant le type de réaction chimique à laquelle est associée l'étape 2.

4.1.2. Comment peut-on mettre en évidence expérimentalement par réaction chimique la présence d'une fonction carbonyle ? Préciser les conditions opératoires et l'équation-bilan.

4.1.3. La réaction (3) s'effectue en présence de chlorure d'hydroxylammonium (+NH₃OH, Cl⁻) et d'éthanoate de sodium en milieu aqueux. Elle a lieu en deux étapes. Sachant qu'au pH considéré, il existe dans le milieu réactionnel des molécules d'hydroxylamine (NH₂OH), proposer un mécanisme réactionnel en deux étapes.

4.1.4. L'oxime $RR'C=N-OH$, où R et R' sont des groupes alkyles, possède-t-elle des stéréoisomères ? Si oui, expliciter le type d'isomérisation.

4.1.5. L'étape (4) de la synthèse qui permet de passer de l'oxime au lactame est un réarrangement catalysé par l'acide sulfurique. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction.

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

4.2.1. Écrire l'équation-bilan de l'hydrolyse du caprolactame. Quelle différence existe-t-il entre une réaction d'hydrolyse et une hydratation ?

4.2.2. Le composé obtenu, après hydrolyse du caprolactame noté A possède plusieurs fonctions chimiques. À quelle grande classe de composés chimiques appartient-il ?

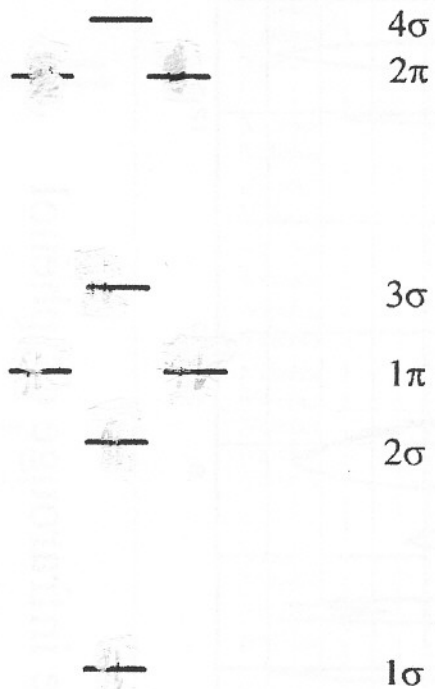
4.2.3. Écrire l'équation-bilan de formation du Nylon 6 à partir de n molécules du composé A. Préciser le monomère, le motif du polymère, et la famille de polymère à laquelle appartient le Nylon 6.

4.2.4. Indiquer en le justifiant si la réaction de formation du Nylon 6 est une réaction de polyaddition, polymérisation ou de polycondensation.

4.2.5. Quelle différence existe-t-il entre le Nylon 6,6 et le Nylon 6 ?

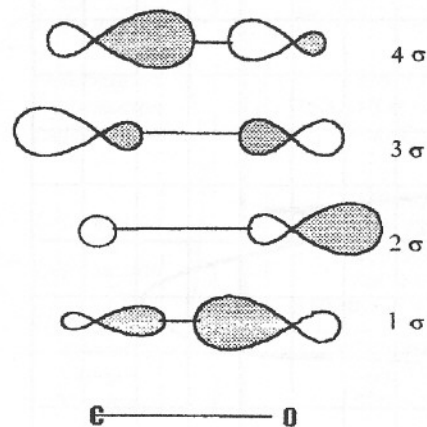
Annexe 1

Diagramme des orbitales moléculaires de CO
(construites à partir des orbitales atomiques de valence des atomes C et O)

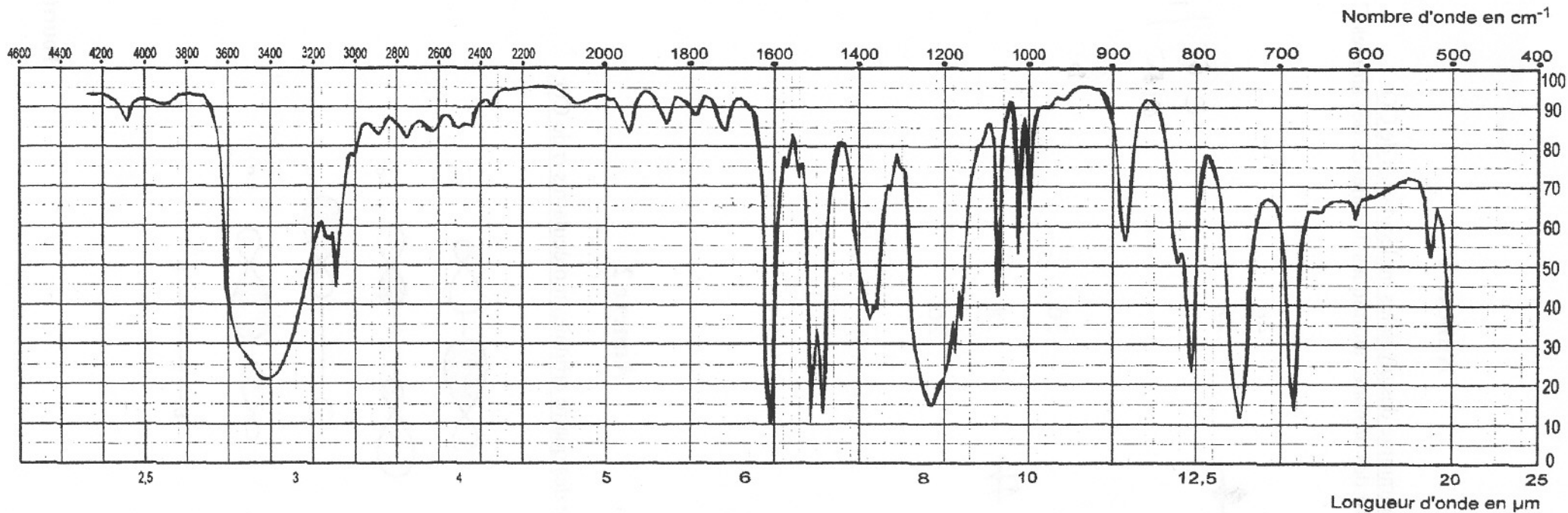


Annexe 2

Forme des quatre orbitales moléculaires σ de CO:



Tournez la page S.V.P.



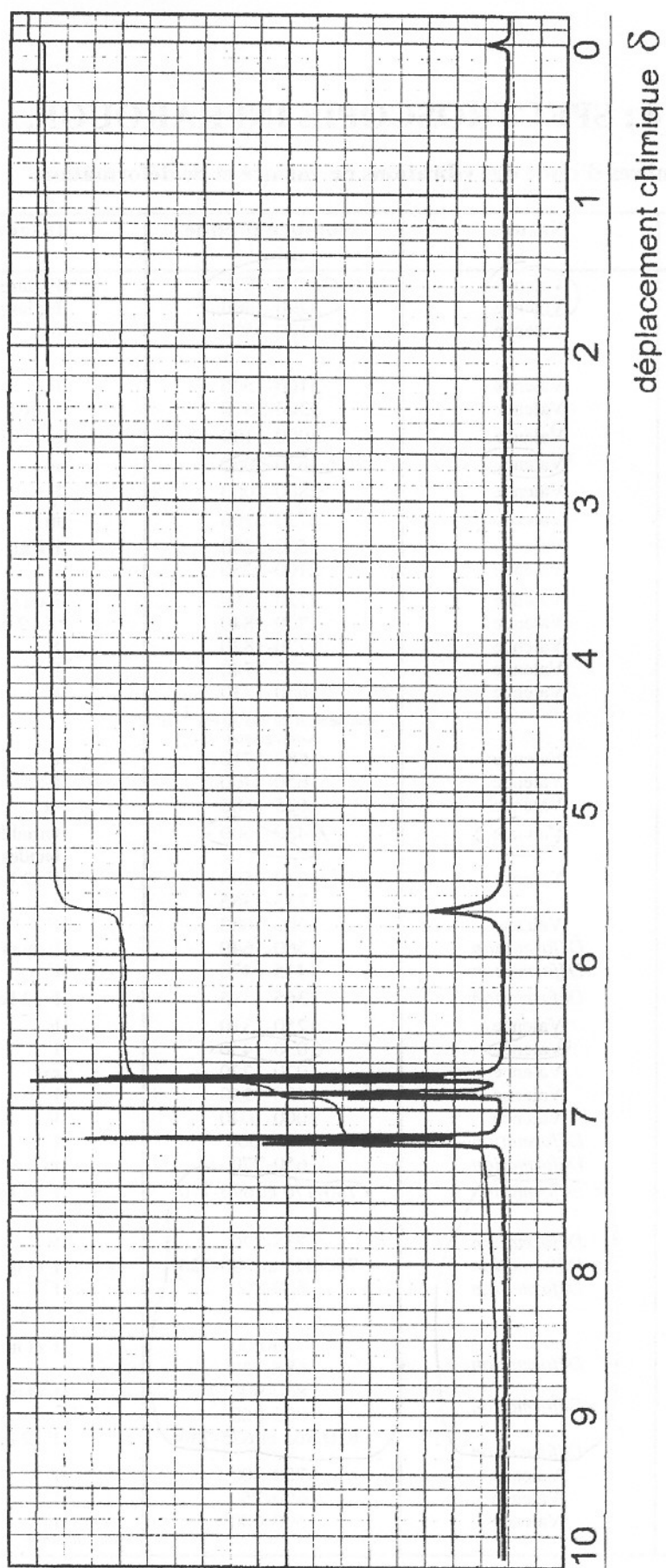
Annexe 3 : Spectre infrarouge du phénol

Annexe 4 : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité
X O-H alcool libre	Valence	3580-3670	F ; large
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F ; large
N-H amine primaire: 2 bandes secondaire: 1 bande imine	Valence	3100-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{sp} -H	Valence	3300-3310	m ou f
C _{sp2} -H	Valence	3000-3100	m
X C _{sp2} -H aromatique	Valence	3030-3080	m
C _{sp3} -H	Valence	2800-3000	F
C _{sp2} -H aldéhyde	Valence	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2250	f
CN	Valence	2120-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700-1840	F ; 2 bandes
C=O Chlorure d'acide	Valence	1770-1820	F
C=O ester	Valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide	Valence	1680-1710	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1625-1685	m
X C=C aromatique	Valence	1450-1600	variable; 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510-1580	F ; 2 bandes
		1325-1365	
C=N	Valence	1600-1680	F
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{sp3} -H	Déformation	1415-1470	F
C _{sp3} -H (CH ₃)	Déformation	1365-1385	F ; 2 bandes
P=O	Valence	1250-1310	F
X C-O	Valence	1050-1450	F
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
X C _{sp2} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	950-1000 650-770	F m
X C _{sp2} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 690-770	F ; 2 bandes
X C _{sp2} -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
X m-disubstitué	Déformation	750-810 et 680-725	F et m ; 2 bandes
X p-disubstitué	Déformation	800-860	F
X C _{sp2} -H aromatique trisubstitué		770-800	F et m ; 2 bandes
X 1.2.3	Déformation	685-720	
X 1.2.4	Déformation	860-900	F et m ; 2 bandes
X 1.3.5	Déformation	800-860 810-865 et 675-730	F ; 2 bandes
C-Cl	Valence	700-800	F
C-Br	Valence	600-750	F
C-I	Valence	500-600	F

F: fort; m: moyen; f: faible



Annexe 5 : Spectre RMN du phénol

Annexe 6

