

A 2000 Chimie PSI

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES,
 ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
 DE TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,
 DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
 DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE
 ECOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2000

CHIMIE

Filière : PSI

(Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes)

Sujet mis à disposition des concours :
 ENSTIM, INT, TPE-EIVP

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 2000 - Filière PSI

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PSI, comporte 6 pages.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si, au cours de l'épreuve, le 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 est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

A - L'EAU OXYGENEE

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène, est un produit industriel important en raison notamment de son pouvoir oxydant.

On l'utilise dans le blanchiment de la pâte à papier, des textiles mais aussi dans beaucoup d'autres secteurs :

- traitement des eaux,
- antiseptique,
- stérilisation de matériel et emballage agro-alimentaire,
- synthèse de dérivés peroxydés et en général de composés oxygénés en Chimie Organique.

On se propose d'étudier successivement la structure de la molécule d'eau oxygénée (partie AI), deux procédés de préparation (partie AII), l'eau oxygénée en solution aqueuse (en AIII) et une cinétique d'oxydation (en AIV).

Données :

- numéros atomiques : H : Z=1 ; O : Z=8
- masses molaires atomiques/ g mol^{-1} : H=1 ; C=12 ; O=16
- données thermodynamiques à 298 K et pour 1 bar :

	propan-2-ol(g)	O ₂ (g)	propanone(g)	H ₂ O ₂ (l)
$\Delta H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-272	0	-216	-188
$C_p^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	75	29	88	89

Tournez la page S.V.P.

- potentiels standard à 298 K et pH = 0 des espèces en solution aqueuse (aq) :

couple	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
E° / V	1.78	0.68	1.50

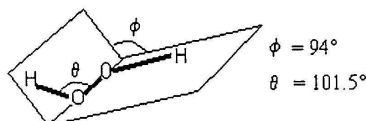
- on prendra pour les calculs $(RT/F \cdot \ln 10) = 0,06 \text{ V}$
- produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14} (\text{mol/l})^2$
- pKa du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ à 298 K : 12
- table donnant les logarithmes décimaux de 2 à 9 :

x	2	3	4	5	6	7	8	9
log (x)	0.30	0.48	0.60	0.70	0.78	0.85	0.90	0.95

A - I Structure

1. Donner la configuration électronique dans l'état fondamental des atomes d'hydrogène et d'oxygène.
2. L'eau oxygénée a pour formule H_2O_2 .
 - Donner le schéma de Lewis de cette molécule ;

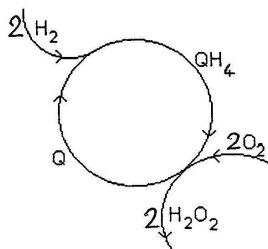
La conformation exacte est donnée ci-dessous :

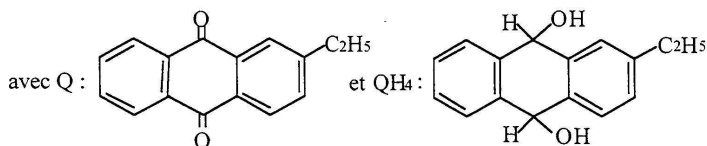


- En appliquant la théorie VSEPR à chaque oxygène, montrer qu'il existe une série de possibilités de conformation pour cette molécule correspondant à des angles ϕ différents.
- En considérant les interactions électrostatiques entre les deux oxygènes, exprimer quelles sont, à votre avis, les raisons qui imposent cette conformation .

A-II Préparations

3. C'est Thénard, en 1818, qui découvre l'eau oxygénée par acidification d'une solution de peroxyde de baryum BaO_2 . Ecrire l'équation de cette réaction.
4. Actuellement plusieurs procédés sont utilisés pour préparer l'eau oxygénée. Le procédé à la 2-éthylanthraquinone, produit noté Q, est le plus utilisé ; il peut être schématisé comme suit :



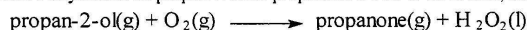


Ecrire le bilan de ce procédé.

5. L'eau oxygénée est séparée de la phase organique par extraction à l'eau ; la fraction massique dans l'eau atteint alors 0.5 (50% en masse).

Quelle est la concentration, en mol.L⁻¹, de cette solution aqueuse d'eau oxygénée sachant que la densité de la solution est de 1,20 ?

6. Un autre procédé utilise l'oxydation du propan-2-ol en propanone à 100°C et 20 bars, selon la réaction :



On constate que la variance de ce système est égale à 3. Expliquer. Doit-on fixer d'autres paramètres que la température et la pression pour définir ce système à l'équilibre ?

7. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K après avoir donné l'expression littérale correspondante.

La réaction est-elle exo ou endothermique ?

Indiquer qualitativement pourquoi la valeur de ce $\Delta_r H^\circ$ serait différente à 373 K. Quel serait l'ordre de grandeur de $\Delta_r H^\circ_{373}$?

A - III Solutions aqueuses

Oxydoréduction

8. L'eau oxygénée participe à 2 couples rédox : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$.

Ecrire les demi - équations rédox de ces deux couples ; quel est celui où l'eau oxygénée joue le rôle d'oxydant et celui où elle joue le rôle de réducteur ?

9. L'eau oxygénée peut être dosée de diverses façons . Nous proposons d'étudier ci-dessous le dosage direct par une solution de permanganate de potassium :

mode opératoire : dans un bêcher, on introduit 20,0 mL d'eau, $V_1 = 10,0$ mL de solution diluée d'eau oxygénée et 20,0 mL de solution d'acide sulfurique à 0,1 mol.L⁻¹. Puis on verse la solution de permanganate de potassium de concentration $C_2 = 0,020$ mol.L⁻¹ jusqu'à persistance de la coloration rose violacée.
Soit V_2 le volume versé : $V_2 = 15,6$ mL.

Justifier que la réaction mise en jeu permet bien un dosage. Pourquoi ajoute-t-on de l'acide ?

Exprimer la concentration C_1 , en mol.L⁻¹, de la solution d'eau oxygénée en fonction de V_1 , C_2 et V_2 , après avoir écrit le bilan de la réaction.

Application numérique : calculer C_1 .

10. Définir le terme de dismutation d'une espèce. Ecrire la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.

11. Calculer la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction. Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ?

Acidité

L'eau oxygénée est en solution aqueuse un monoacide : couple $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{HO}_2^-(\text{aq})$, dont le pKa vaut 12.

12. Ecrire la réaction de dissociation acido-basique de l'eau oxygénée en solution aqueuse, ainsi que l'expression de la constante d'acidité.

13. Estimer, par un raisonnement qualitatif, le pH d'une solution fabriquée par dissolution d'eau oxygénée dans l'eau pure. (N'effectuer aucun calcul)

Oxydoréduction et acidité

14. Calculer le potentiel standard des couples $\text{HO}_2^- (\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2 (\text{g}) / \text{HO}_2^- (\text{aq})$.

15. Le graphe potentiel - pH ($E = f(\text{pH})$) est donné figure 1. Le graphe est tracé à 298 K en prenant :

- la concentration de 1 mol.L^{-1} pour l'eau oxygénée sous toutes ses formes ;
- la pression de 1 bar pour le dioxygène.

A quels couples correspondent les droites 1, 2, 3 et 4 ?

Vérifier par le calcul la valeur de la pente des droites représentatives de la fonction potentiel d'électrode E en fonction du pH pour les couples : $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{HO}_2^- / \text{H}_2\text{O}$

16. Préciser l'influence du pH sur la dismutation.

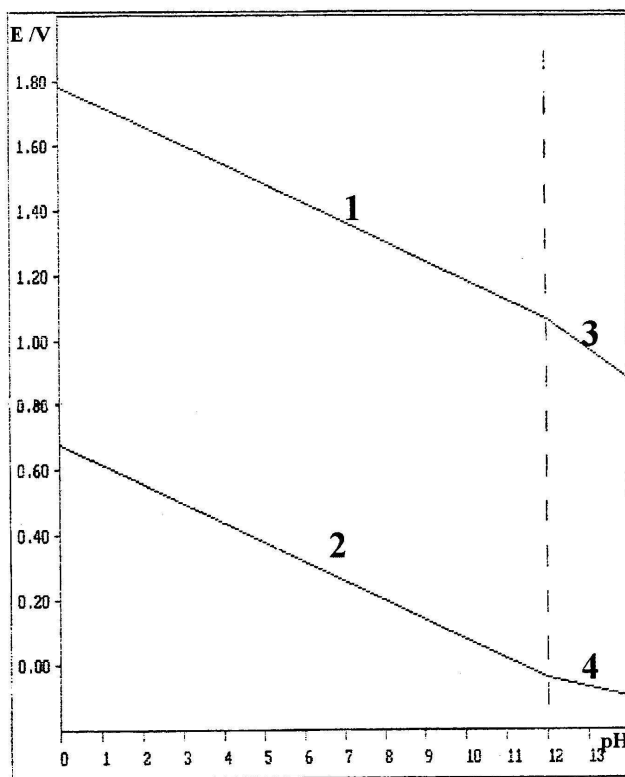
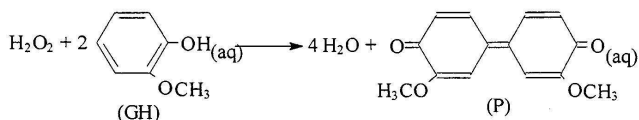


Figure 1 : Diagramme potentiel - pH de l'eau oxygénée.

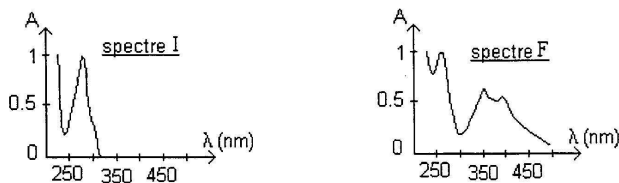
A - IV- Cinétique d'oxydation

On étudie l'oxydation d'un composé, le gaïcol (GH) par l'eau oxygénée en milieu aqueux, tamponné par des phosphates de telle sorte que le pH soit égal à 7. On obtient le produit (P) selon la réaction :



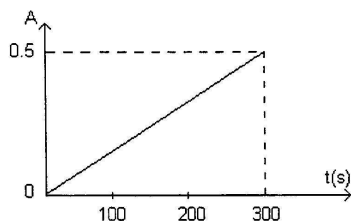
La vitesse de cette réaction, très lente à la température ordinaire, peut-être augmentée par la présence d'un catalyseur.

On suit la cinétique de la réaction par spectroscopie U.V. Pour cela on mesure l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . On enregistre au temps de réaction $t=0$ le spectre I du mélange initial, puis en fin de réaction le spectre F du mélange final.



17. Dans quel domaine de longueur d'onde doit-on se placer pour suivre au mieux la cinétique de la réaction ? Justifier.

En se plaçant à une longueur d'onde convenable on suit l'apparition du produit (P) en mesurant l'absorbance A en fonction du temps. En partant de concentrations voisines en GH et H_2O_2 , on obtient la courbe ci-dessous :



18. Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant la signification des différents termes et leurs unités.

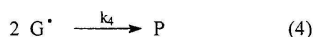
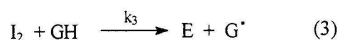
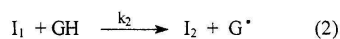
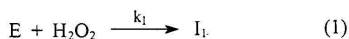
19. Donner l'ordre de la réaction par rapport au gaïcol (GH) et à l'eau oxygénée, ainsi que l'expression de la vitesse.

20. Calculer la vitesse d'apparition de (P) en indiquant l'unité choisie.

On donne :

- $\epsilon_{\text{max}} = 2500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
- $l = 1 \text{ cm}$ (trajet optique de la cuve).

Le catalyseur utilisé dans la réaction est une enzyme, appelée E ; Son mécanisme de fonctionnement est le suivant, décomposé en étapes élémentaires faisant intervenir des intermédiaires réactionnels I_1, I_2 (les espèces participant aux réactions sont toutes en solution aqueuse) :



avec E : enzyme ; GH : gaïcol ; P : produit.

21. Ce mécanisme est-il un mécanisme par stade (ou en séquence ouverte) ou un mécanisme en chaîne (ou en séquence fermée) ?

B - ALCOOL ET COMPOSES HALOGENES

On s'intéresse maintenant à quelques réactions d'un alcool avec des composés halogénés.

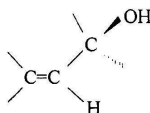
L'alcool éthylénique étudié est : $CH_3-CH=CH-CHOH-CH_3$.

22. Quel est le nom de cet alcool en nomenclature systématique ?

23. Combien existe-t-il d'isomères de cet alcool ? Préciser leur différences de nomenclature.

On s'intéresse au composé de stéréochimie Z pour la double liaison et R pour le carbone asymétrique.

24. Compléter le schéma suivant en explicitant votre réponse :



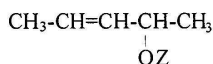
25. Dans un solvant polaire, on fait réagir du dibrome, Br_2 , sur l'alcool précédent.

Proposer quelques solvants convenables.

Détailler le mécanisme de cette réaction et donner le (ou les) produit(s) obtenu(s) avec leur(s) stéréochimie(s).

26. Que donne l'action du tribromure de phosphore, PBr_3 , sur l'alcool éthylénique ? Ecrire une équation stoechiométrique équilibrée.

27. On protège la fonction alcool de l'alcool éthylénique de façon à ce que celle-ci soit inactive ; on obtient un composé de formule :



où Z est le groupe protecteur.

On additionne alors HBr, bromure d'hydrogène, dissous dans l'acide éthanoïque, à l'abri de la lumière et en présence d'inhibiteurs de radicaux.

Donner les deux isomères de constitution obtenus. Peut-on préciser celui qui est majoritaire.

Justifier ces résultats par le détail du mécanisme.

FIN DE L'ENONCE.

FIN DE L'EPREUVE.