

CONCOURS G2E

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées. Les téléphones portables, "smartphones" et tout autre objet connecté doivent être éteints au cours de l'épreuve et ne doivent en aucun cas être utilisés même à titre de montre.

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

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

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

La rédaction se fera uniquement à l'encre bleue ou noire et l'utilisation du blanc correcteur et effaceur est interdite. Les découpages et collages sur la copie sont interdits.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas si nécessaire.

Données de chimie générale

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

Constante de FARADAY : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$ à 298 K

Masses molaires :

espèce	phénol	tert-butanol	2,4,6-tribromophénol
formule moléculaire	C ₆ H ₆ O	C ₄ H ₁₀ O	C ₆ H ₃ Br ₃ O
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	94,1	74,1	330,8

Température d'ébullition à la pression atmosphérique :

$T_{\text{eb}}(\text{phénol}) = 181,8^\circ\text{C}$. $T_{\text{eb}}(\text{acétone}) = 56^\circ\text{C}$

Données thermodynamiques à 298 K :

couple	phénol/phénolate	tert-butanol/tert-butolate	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻
pK_a	9,9	16,5	10,3

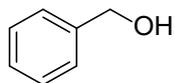
couple	S ₄ O ₆ ²⁻ (aq)/S ₂ O ₃ ²⁻ (aq)	I ₂ (aq)/I _(aq) ⁻	Br ₂ (aq)/Br _(aq) ⁻	IO ₃ ⁻ (aq)/I ₂ (aq)	BrO ₃ ⁻ (aq)/Br ₂ (aq)
E° / V	0,09	0,54	1,08	1,20	1,50

espèce	benzène (ℓ)	propène (g)	cumène (ℓ)	acide phosphorique (ℓ)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	49,1	20,0	?	-1267
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	173,3	270,3	287,7	110,5

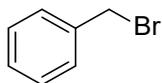
L'empois d'amidon est un indicateur coloré incolore qui devient violet en présence de diode.

Données de chimie organique

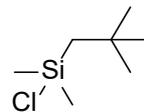
Structures :



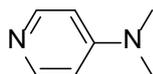
alcool benzylique
BnOH



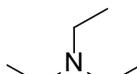
bromure de benzyle
BnBr



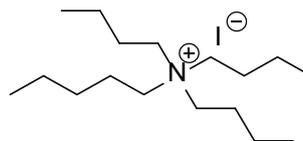
chlorure de
tert-butyl diméthylsilyle
TBSCl



4-diméthylaminopyridine
DMAP



triéthylamine
Et₃N



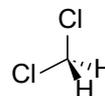
iodure de tétrabutylammonium
TBAI



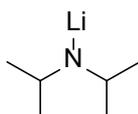
éthanal
C₂H₄O



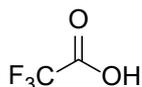
tétrahydrofurane
THF



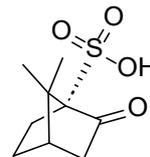
dichlorométhane
DCM



diisopropylamide
de lithium
LDA



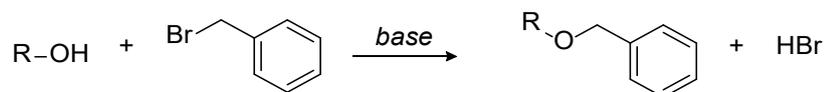
acide trifluoroacétique
TFA



acide camphosulfonique
(acide fort)
CSA

Banque de réactions :

Réaction de protection d'un alcool par un groupement benzyle (Bn)



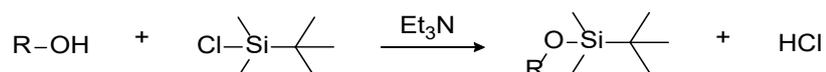
Cette protection résiste :

- aux bases ;
- aux ions hydrures ;
- aux organomagnésiens.

Cette protection ne résiste pas :

- au dihydrogène H_2 en présence de catalyseur métallique ;
- à $\text{Na/NH}_3(l)$;
- aux acides de LEWIS (FeCl_3 , TiCl_4 , etc.).

Réaction de protection d'un alcool par un groupement éther silylé (TBS)



Cette protection résiste :

- au dihydrogène H_2 en présence de catalyseur métallique ;
- aux bases ;
- aux ions hydrures ;
- aux organomagnésiens.

Cette protection ne résiste pas :

- aux acides ;
- aux ions fluorures F^- .

1. Autour du phénol

Le phénol est principalement utilisé en tant qu'intermédiaire :

- dans l'industrie des matières plastiques (pour la production de bisphénol A) ;
- pour la fabrication d'alkylphénols, caprolactame, d'acide salicylique, de chlorophénols, de nitrophénols, d'acide picrique, d'acide adipique... ;
- pour la fabrication des plastifiants, d'adhésifs, de durcisseurs, de dissolvants, d'isolants...

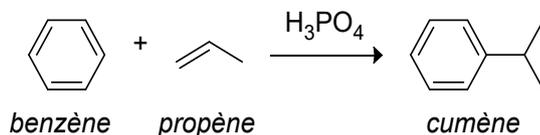
Il est également utilisé dans l'industrie pharmaceutique (désinfectant, antiprurigineux, anesthésique local...). Depuis 2006, le phénol ne peut plus être utilisé comme substance active biocide et il est interdit depuis 2005 dans les cosmétiques.

Source : Base de données fiche toxicologique, INRS (Institut National de Recherche et de sécurité)

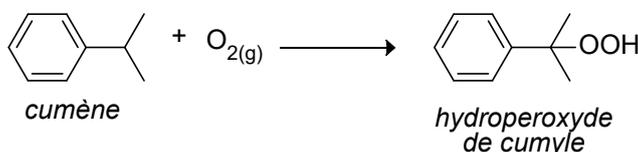
1.1 Thermodynamique de la synthèse du phénol

Le procédé de la synthèse du phénol se déroule en trois étapes décrites ci-après.

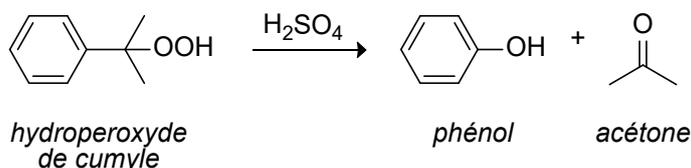
- **Étape 1** : du benzène liquide est mis à réagir avec du propène gazeux. Le cumène (isopropylbenzène) liquide est obtenu. La réaction a lieu en présence d'acide phosphorique (catalyseur) à une température de 190 °C et à la pression de 34 bar.



- **Étape 2** : Le cumène formé liquide est oxydé par le dioxygène de l'air à une température comprise entre 90°C et 130 °C, sous une pression de 10 bar. Elle aboutit la formation d'hydroperoxyde de cumyle liquide.



- **Étape 3** : On provoque la cission de l'hydroperoxyde de cumyle, à 60 °C, sous pression de 10 bar en présence d'acide sulfurique en solution dans le phénol. On obtient alors un mélange de phénol et d'acétone (propanone).



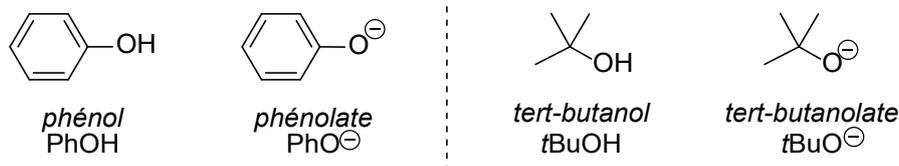
Dans toute la suite, l'approximation d'ELLINGHAM est supposée vérifiée.

1. Préciser en quoi consiste cette approximation.
2. L'enthalpie standard de la réaction de l'**étape 1** vaut $\Delta_r H^\circ = -113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K. Commenter.
3. À l'aide des données thermodynamiques, exprimer puis calculer l'enthalpie de formation du cumène liquide à 298 K.
4. Calculer l'entropie standard de réaction de cette réaction à 298 K. Commenter.
5. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K. En déduire la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à 298 K. Commenter.
6. Décrire de manière qualitative l'effet d'une augmentation de pression en dioxygène sur l'équilibre de la réaction de l'**étape 2** à température constante.

1.2 Étude d'un mélange phénol / tertio-butanol

1.2.1 Dosage acido-basique du phénol

7. Proposer une explication pour interpréter la différence de valeur entre les pK_a du phénol et celui du *tert*-butanol.



Un flacon contenant un mélange de *tert*-butanol et de phénol est retrouvé, dont on ne connaît pas la proportion de chacun des constituants. Le mélange est parfaitement soluble dans l'eau et constitue alors une solution supposée idéale. Afin de déterminer la teneur en phénol du mélange, on dilue 100 g du mélange issu du flacon de sorte à obtenir une solution aqueuse de 1,00 L. Un volume de 10,0 mL de cette solution mère est dosé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,500 mol·L⁻¹.

8. Écrire l'équation de la réaction de dosage et justifier par un calcul de constante thermodynamique d'équilibre que seul le phénol est dosé par la soude.
9. Déterminer la concentration en quantité de matière (en mol·L⁻¹) de phénol de la solution mère à partir de la courbe pH = $f(V_{\text{soude versée}})$ obtenue ci-après (figure 1) :

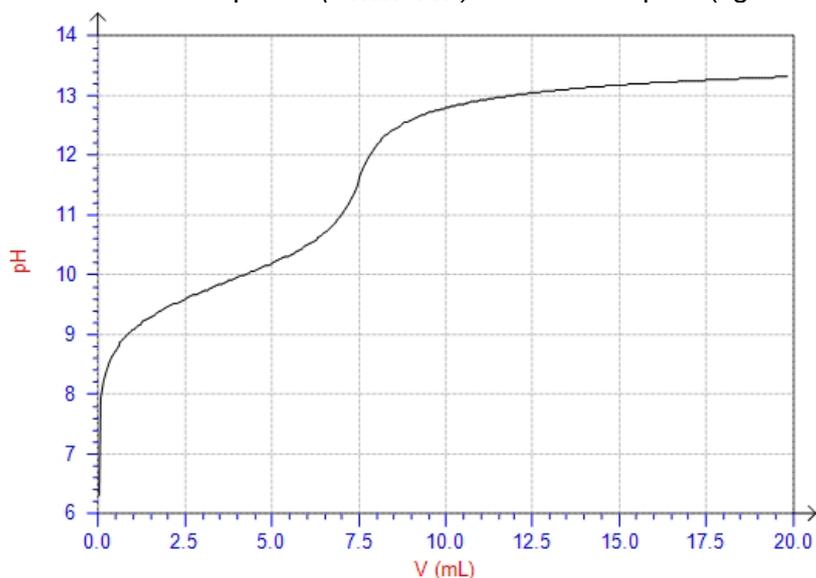
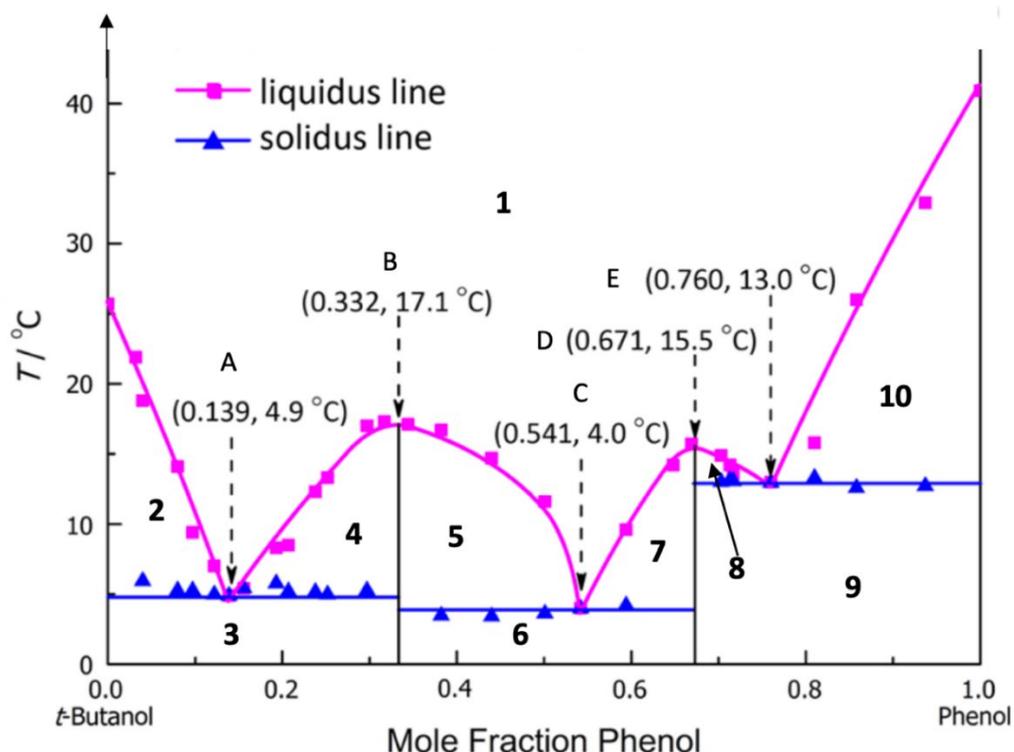


Figure 1 : courbe de titrage de la solution contenant du phénol par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+$; $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$) à 0,500 mol·L⁻¹

10. Calculer la masse de phénol contenue dans le mélange initial phénol/*tert*-butanol issu du flacon et en déduire la fraction massique de phénol noté w_p contenu dans ce flacon.

1.2.2 Étude d'un diagramme binaire

Afin de séparer le phénol du *tert*-butanol dans le mélange précédent, on consulte le diagramme de phase solide-liquide à la pression atmosphérique ci-après. Il est reporté en abscisse la fraction molaire en phénol et en ordonnées la température en °C. « liquidus line » représente le liquidus et « solidus line » le solidus (*source* : Xu et al. J.Chem. Educ 2014,91, 929-933).



11. Donner le nom des points A, C et E.

12. Identifier les composés B et D en proposant une formule $(\text{phénol})_n(\text{tert-butanol})_m$ avec n et m entiers les plus petits.

Par la suite, ces composés sont appelés B et D en référence aux points du diagramme.

13. Identifier la nature des phases 1, 5, 6 et 7. Utiliser éventuellement les abréviations B et D.

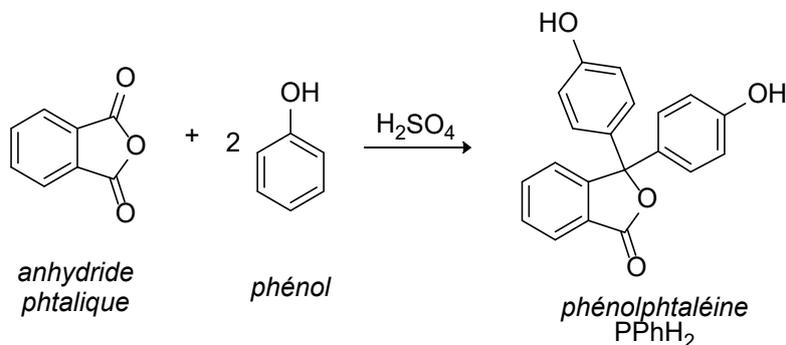
14. Donner la température à partir de laquelle le mélange (dont la composition a été déterminée dans la partie précédente) initialement à 20 °C commence à se solidifier. Indiquer le composé solide qui se forme.

15. Représenter l'allure de la courbe de refroidissement de ce mélange de 25 °C à 5 °C. Les températures caractéristiques apparaîtront sur la courbe.

16. Indiquer s'il est possible de séparer le *tert*-butanol et le phénol de ce mélange par cristallisation fractionnée. Justifier.

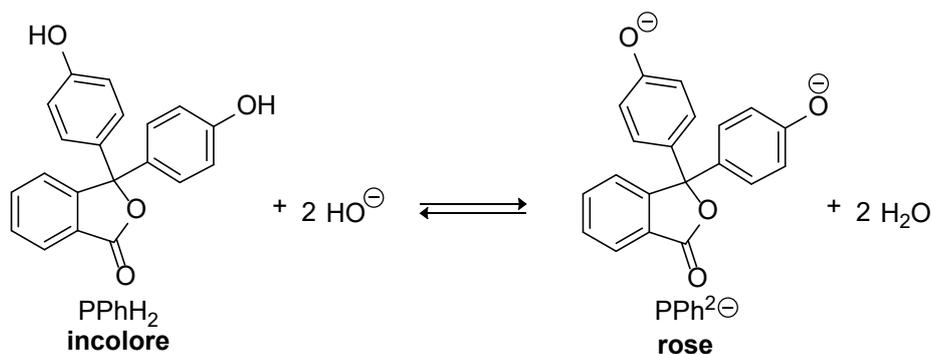
1.3 Étude cinétique d'un indicateur coloré dérivé du phénol

La phénolphtaléine est un indicateur coloré synthétisée à partir du phénol.

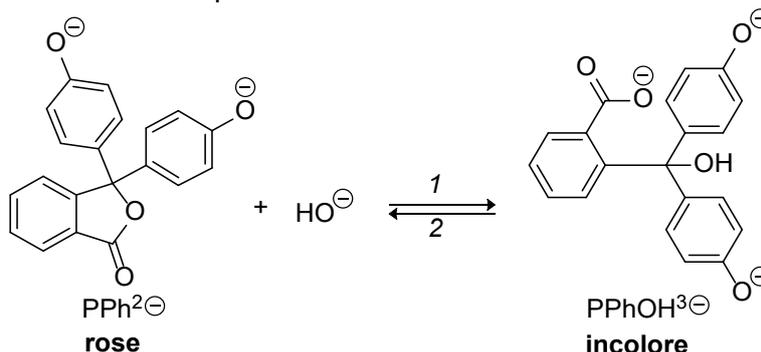


Le pK_a du couple impliquant les différentes formes est le suivant :

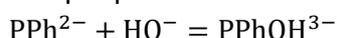
$$pK_a (\text{PPhH}_2 (\text{incolore})/\text{PPh}^{2-}(\text{rose})) = 9,4$$



En milieu très basique (pH >12), la forme colorée PPh²⁻ se décolore lentement. Cette réaction de décoloration est réversible selon l'équation-bilan :



Cette partie traite de l'étude cinétique de cette dernière réaction chimique. Elle a pour but la détermination des ordres partiels et de la constante de vitesse de cette réaction. La durée de cette expérience est supposée suffisamment courte pour pouvoir négliger la réaction inverse. La seule réaction 1 prise en compte peut s'écrire :



L'espèce PPh²⁻ est la seule espèce colorée, l'étude se fait par spectrophotométrie à 550 nm et à 25 °C.

La loi de vitesse pour cette réaction s'écrit $v = k[\text{PPh}^{2-}]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta$ avec k la constante de vitesse et α et β les ordres partiels par rapport aux réactifs.

17. Énoncer la loi de BEER-LAMBERT dans le cas de cette réaction en précisant la signification et l'unité de chaque grandeur introduite.

Une première expérience est réalisée à 25 °C avec les concentrations initiales suivantes : $[\text{PPh}^{2-}]_0 = 3,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_0 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les valeurs d'absorbance obtenues sont reportées en fonction du temps dans le tableau suivant.

t / s	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270
A	0,937	0,750	0,625	0,500	0,406	0,344	0,272	0,220	0,178	0,147

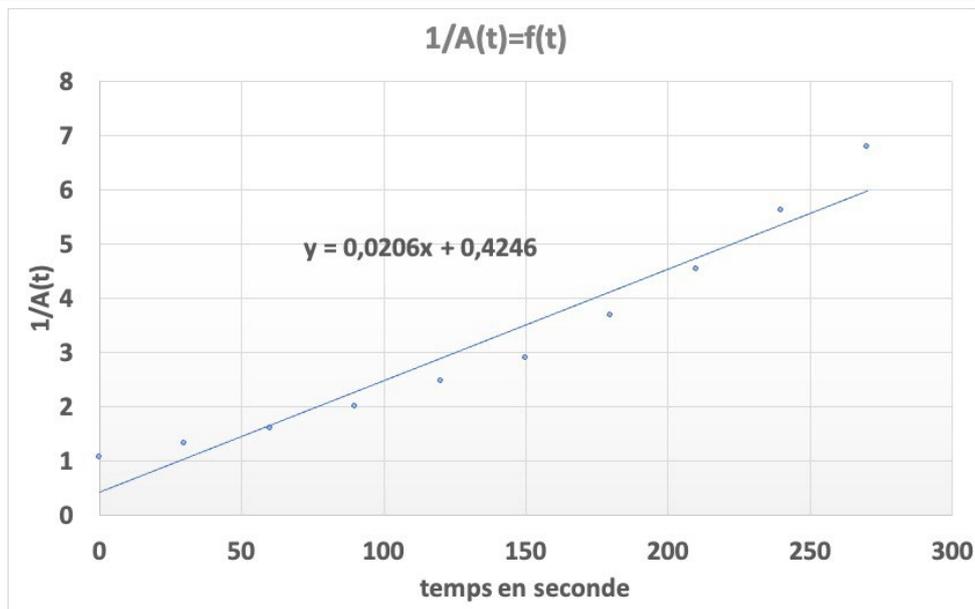
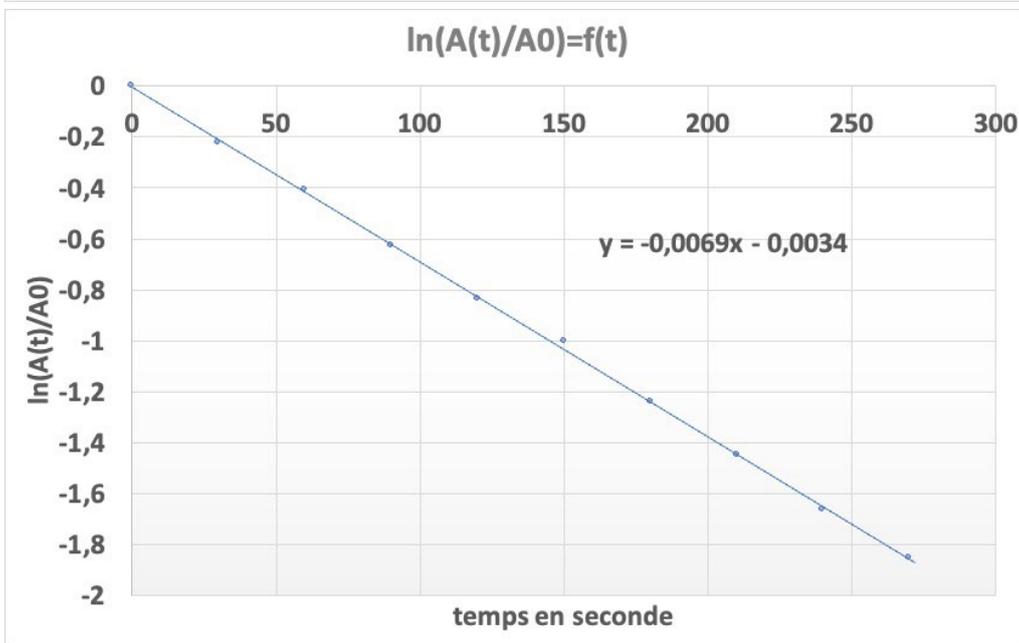
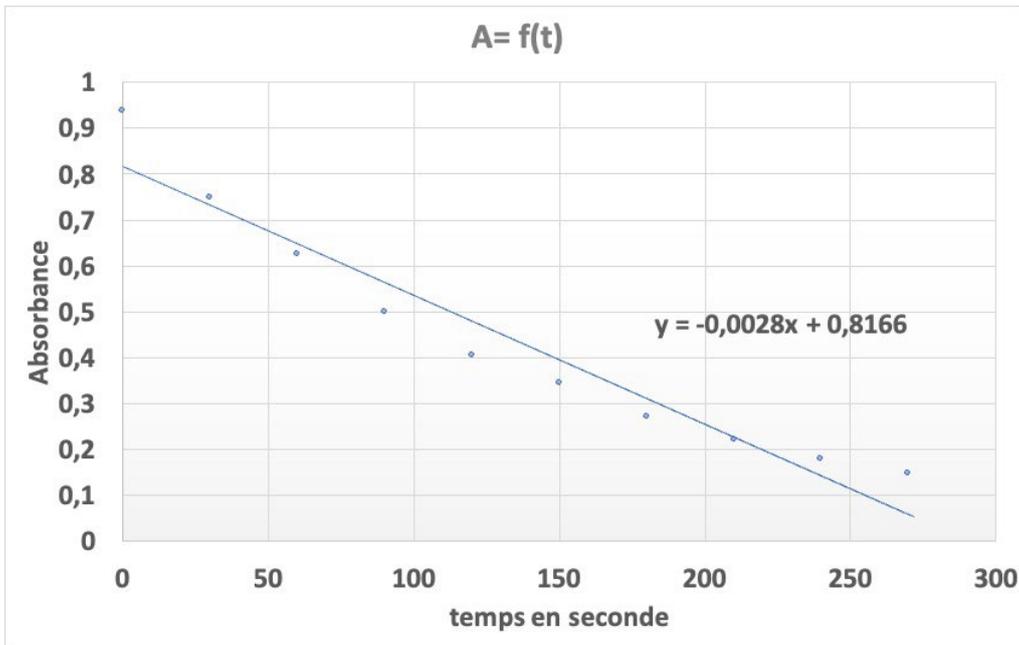
18. Justifier l'écriture simplifiée de la loi de vitesse : $v = k_{\text{app}}[\text{PPh}^{2-}]^\alpha$ et exprimer k_{app} .

19. Pour différentes valeurs de α , les expressions de l'absorbance en fonction du temps pour cette réaction dans le cas de la première expérience ont pour expression :

$$\ln\left(\frac{A(t)}{A_0}\right) = -k_{\text{app}}t; \quad A(t) = A_0 - k'_{\text{app}}t; \quad \frac{1}{A(t)} - \frac{1}{A_0} = k''_{\text{app}}t$$

avec $A(t)$ l'absorbance de la solution à un instant t et A_0 l'absorbance initiale de la solution.

Associer à chacune de ces expressions la valeur de α (aucune démonstration n'est exigée) et donner les expressions de k'_{app} et k''_{app} en fonction de k_{app} . Plusieurs régressions linéaires sont tracées.



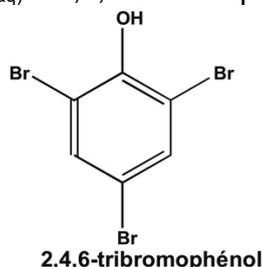
20. Déterminer l'ordre partiel par rapport à PPh_2 ainsi que la valeur numérique de k_{app} avec l'unité appropriée, en justifiant.
21. Une série d'expériences est réalisée avec des concentrations initiales variables en ions hydroxyde HO^- . Pour chaque concentration, la valeur de k_{app} est déterminée. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

$[\text{HO}^-] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,050	0,15	0,20	0,30
$k_{\text{app}} / \text{unité à préciser}$	0,0034	0,010	0,014	0,021

En justifiant la méthode utilisée, déterminer la valeur de β et la valeur de la constante k en précisant son unité.

1.4 Dosage du phénol par oxydo-réduction

Une des méthodes de dosage d'une solution aqueuse contenant du phénol consiste à le faire réagir avec du dibrome. Il se forme alors un solide, le 2,4,6-tribromo-phénol selon l'équation :



Protocole

- *Étape 1 :*

Dans un erlenmeyer de 200 mL, mélanger dans cet ordre :

- un volume $V_0 = 10,0$ mL d'eau fluviale susceptible de contenir du phénol.
- un volume V_1 de 20,0 mL d'une solution de bromure de potassium KBr de concentration $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- un volume $V_2 = 20,0$ mL de solution de bromate de potassium KBrO_3 de concentration $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Étape 2 :

Additionner lentement, sous agitation 10 mL d'acide sulfurique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; boucher et laisser sous agitation 5 minutes puis laisser reposer.

- *Étape 3 :*

Ajouter 10,0 mL de solution d'iodure de potassium à $0,600 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; boucher ; agiter pendant 2 minutes.

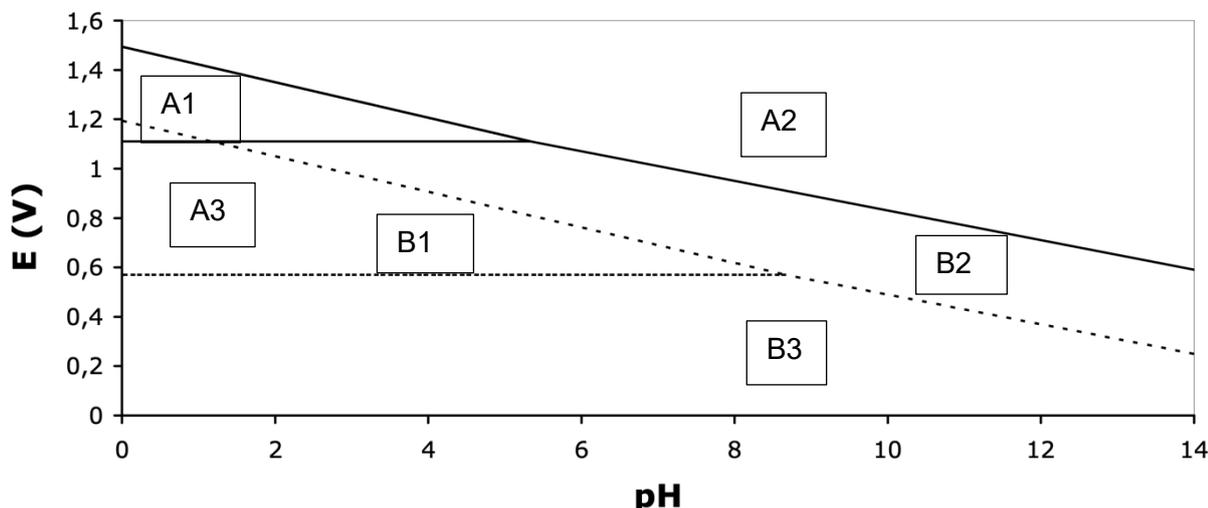
- *Étape 4 :*

Titre par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C = 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence d'empois d'amidon. Une disparition de la coloration violette est observée pour un volume versé de thiosulfate $V_{\text{eq}} = 5,94$ mL.

Toutes les réactions de ces différentes étapes sont supposées quantitatives.

22. Dans le diagramme potentiel-pH ci-dessous, associer aux espèces du brome (bromure Br^- , bromate BrO_3^- , Br_2 dibrome) les domaines A1 ; A2 et A3 et aux espèces de l'iode., (iodure I^- , diiode I_2 et iodate IO_3^-) les domaines B1 ; B2 ; B3 en justifiant l'attribution.

Diagrammes E-pH du brome (traits pleins) et de l'iode (en pointillés)

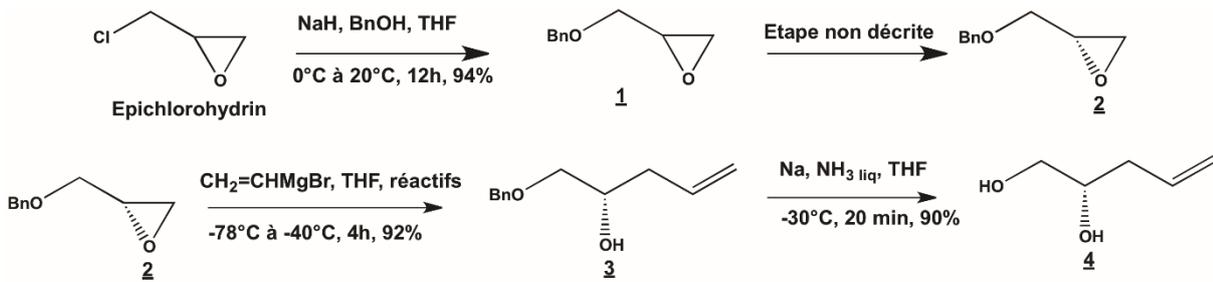


23. En se limitant aux espèces du brome, que se passe-t-il au cours de l'étape 2 quand le mélange d'ions bromure et d'ions bromate est acidifié ? Donner l'équation de la réaction mise en jeu.
24. Indiquer l'étape au cours de laquelle le phénol réagit avec le dibrome formé en large excès.
25. Décrire l'intérêt de l'ajout d'ions iodure. Ecrire l'équation de la réaction qui modélise la transformation.
26. Donner la raison pour laquelle il faut rester en milieu acide pour l'étape 3. Évaluer le pH à ne pas dépasser et indiquer le nom du phénomène en jeu.
27. Écrire l'équation de la réaction relative à l'étape 4.
28. Calculer les quantités de matière initiales en ions bromure et bromate. En déduire le réactif limitant.
29. Calculer la quantité totale de dibrome formé.
30. Calculer la quantité de matière de diiode formé et en déduire la quantité de dibrome n'ayant pas réagi avec le phénol.
31. La teneur maximale d'un échantillon d'eau fluviale ne doit pas dépasser $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A partir des calculs précédents, déterminer si cet échantillon est pollué par le phénol.

2. Synthèse d'un dérivé du phénol : l'épidodonéine

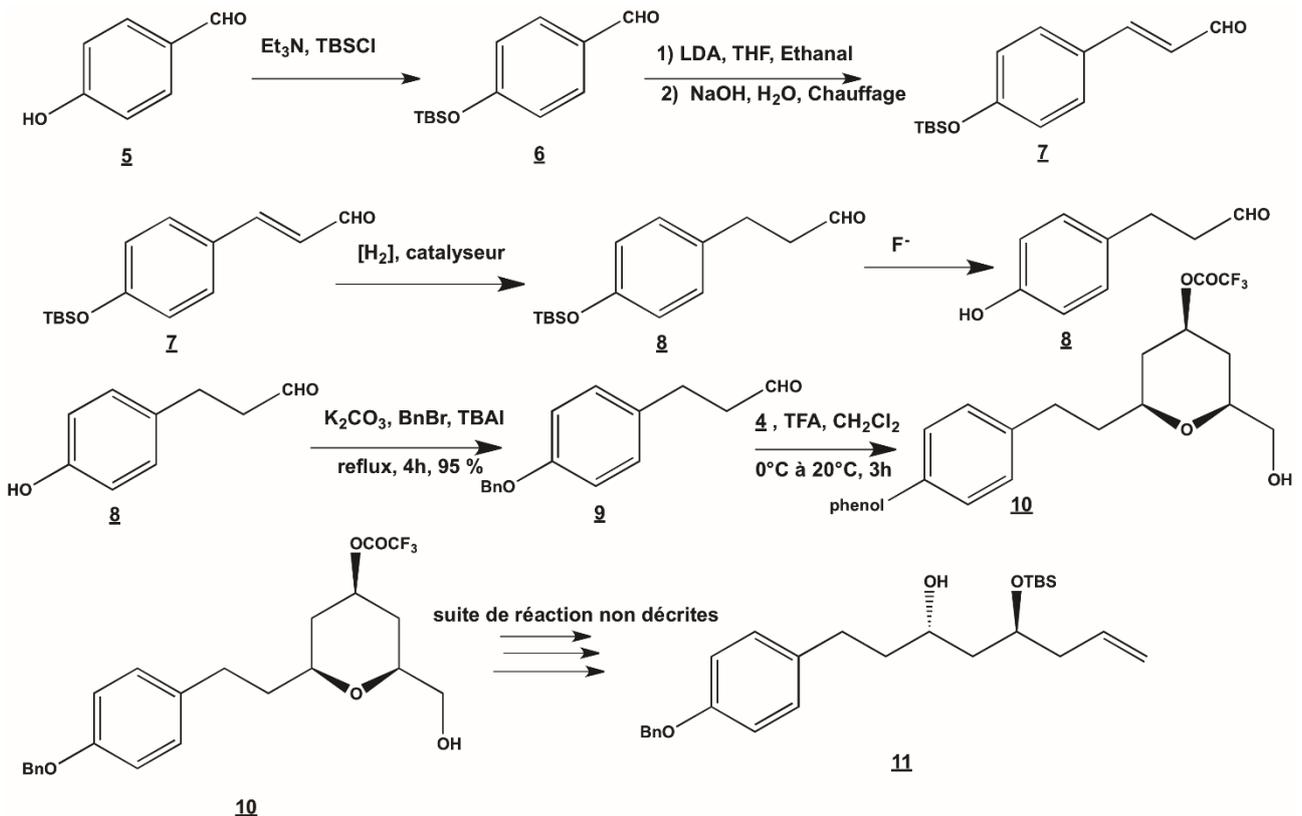
La dodonéine et son isomère l'épidodonéine font partie de la famille des lactones (esters cycliques) insaturées. Ces deux molécules ont été extraites d'un arbre le *tapinanthus dodoneifolius* que l'on trouve en Afrique de l'Ouest. Cette plante médicinale est connue pour le traitement des maladies respiratoires et cardiovasculaires, le choléra, les diarrhées, les douleurs abdominales et des blessures abdominales. La synthèse de l'épidodonéine décrite ci-dessous est extraite de la publication suivante : *Dhanraj O. Biradar et al., Tetrahedron 132 (2023), 133242* et nécessite un dérivé du phénol : le benzaldéhyde.

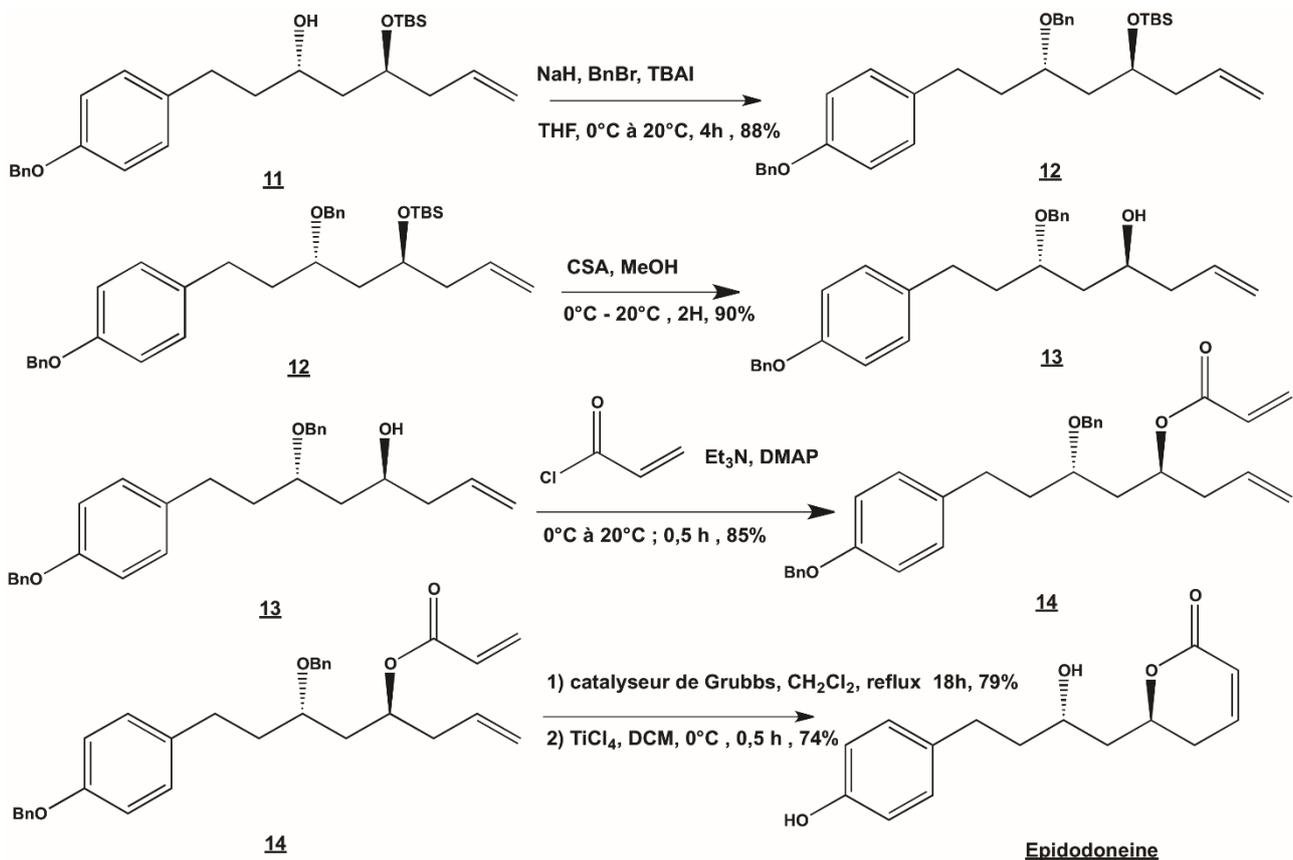
Le précurseur de la synthèse, l'épichlorohydrine, est synthétisé selon la séquence suivante :



32. Proposer un mécanisme pour la formation de **1** à partir de l'épichlorohydrine et donner le nom de la réaction.
33. Donner le descripteur stéréochimique (configuration) du carbone asymétrique dans la molécule **2** en justifiant.
34. Quelles sont les conditions opératoires (verrerie, précautions, etc.) pour la synthèse du réactif $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$ à partir du bromure de vinyle ($\text{CH}_2=\text{CHBr}$) ?
35. Proposer un ou des réactifs manquants pour l'étape **2** \rightarrow **3** et proposer un mécanisme pour cette étape. Justifier la régiosélectivité de la réaction.
36. Quel est l'intérêt de l'étape **3** \rightarrow **4** ?
37. Quel est l'intérêt de la première étape amenant au composé **1** ?

Schéma de la synthèse :





38. Au cours de l'étape de 6 → 7, les conditions opératoires non détaillées ici, font que l'on néglige toute autre réaction parasite et on suppose que seul le composé 7 va se former. Proposer un mécanisme pour passer du composé 6 à 7. Donner le nom de la séquence 6 à 7.
39. Au cours de l'étape 8 → 9, pourquoi K_2CO_3 (base faible) est utilisée au lieu d'une base plus forte comme NaH utilisée dans l'étape 11 → 12 ?
40. Expliquer le but des étapes de 11 → 12 et 12, → 13.
41. Proposer un mécanisme pour l'étape 13 → 14.
42. Indiquer le rôle de la DMAP et de la triéthylamine. Quel est alors l'atome d'azote de la DMAP mis en jeu ?
43. La fonction phénol est protégée par deux groupements protecteurs différents. Identifier ces deux groupements et justifier leur utilisation et leur intérêt.

FIN DU SUJET