CHIMIE

Durée : 2 heures

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

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

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

Cette épreuve est constituée de deux problèmes indépendants comprenant, chacun, des parties largement indépendantes. Des données utiles figurent en fin de chaque problème.

Problème 1 : À propos du dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre est un gaz incolore dont l'inhalation est fortement irritante. Il est libéré dans l'atmosphère terrestre par les volcans, de nombreux procédés industriels et lors de la combustion des énergies fossiles non désulfurées. L'oxydation du dioxyde de soufre, éventuellement catalysée par le dioxyde d'azote NO_2, conduit au trioxyde de soufre SO_3 et à l'acide sulfurique H_2SO_4, à l'origine de pluies acides.

A. Architecture moléculaire

1. Donner les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de soufre dans leur état fondamental. En déduire leur nombre d'électrons de valence.

2. Préciser les valeurs des nombres d'oxydation extrêmes du soufre.

3. Donner une représentation de LEWIS et la géométrie du dioxyde de soufre.

4. La dissolution du dioxyde de soufre gazeux dans une solution aqueuse conduit à la formation de dioxyde de soufre hydraté, noté $SO_2(aq)$, ainsi qu'aux ions hydrogénosulfite HSO_3^- et sulfite SO_3^{2-}. Donner une représentation de LEWIS et la géométrie de l'anion sulfite.

B. Solubilité du dioxyde de soufre dans l'eau

Le dioxyde de soufre est gazeux à 298 K sous 1 bar. On étudie l'équilibre (1) de solubilisation dans l'eau du dioxyde de soufre gazeux, supposé parfait. On considère, dans cette partie, que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté, noté $SO_2(aq)$, supposé très dilué.

$$SO_2(g) = SO_2(aq) \qquad (1)$$

La constante de cet équilibre à 298 K vaut $K_1 = 1{,}25$ lorsque l'on exprime l'activité de $SO_2(aq)$ par le rapport entre sa concentration volumique C_{SO2} et la concentration standard $C^\circ = 1\ mol.L^{-1}$.

5. Rappeler l'expression du potentiel chimique du dioxyde de soufre gazeux, pris à la température T, en fonction de la pression partielle P_{SO2}. La pression totale P a-t-elle une influence sur ce potentiel chimique ?

6. Indiquer l'expression du potentiel chimique du dioxyde de soufre hydraté $SO_2(aq)$, soluté supposé très dilué, à la température T, dans l'échelle des concentrations molaires volumiques. La pression totale P a-t-elle une influence sur ce potentiel chimique ?

7. On suppose que l'équilibre (1) est établi à la température T. Quelle est alors la relation entre les potentiels chimiques ? Exprimer, dans ces conditions, une relation donnant la pression partielle en dioxyde de soufre gazeux P_{SO2} en fonction notamment de la concentration molaire volumique en dioxyde de soufre hydraté C_{SO2} et des potentiels chimiques standard.

8. Exprimer le potentiel chimique standard du dioxyde de soufre hydraté en fonction de celui du dioxyde de soufre gazeux et de la constante de l'équilibre (1). En considérant que le potentiel chimique standard du dioxyde de soufre gazeux vaut $\mu°(SO_2(g)) = -\ 300{,}2$ kJ.mol^{-1} à 298 K, calculer la valeur numérique du potentiel chimique standard du dioxyde de soufre hydraté à cette même température.

9. Des mesures de routine de la qualité de l'air montrent des concentrations en dioxyde de soufre de l'ordre de 15 µg.m^{-3} dans l'air. En considérant l'atmosphère à 298 K et sous 1 bar, déterminer la pression partielle en dioxyde de soufre gazeux correspondante, puis la concentration en dioxyde de soufre hydraté dans des gouttelettes d'eau de pluie en équilibre avec l'atmosphère.

C. Oxydation du dioxyde de soufre atmosphérique

L'atmosphère est un environnement oxydant (présence de dioxygène, de traces d'ozone et de peroxyde d'hydrogène). L'oxydation du dioxyde de soufre a lieu à la fois en phase gazeuse et en phase aqueuse dans les gouttelettes d'eau de pluie ou les brouillards pour conduire à la formation d'acide sulfurique à l'origine des pluies acides. On n'étudiera que l'oxydation du dioxyde de soufre en phase aqueuse.
Le dioxyde de carbone et l'ozone atmosphériques se dissolvent également dans l'eau et donnent lieu, comme le dioxyde de soufre, à un équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse.

10. Écrire l'équation bilan de la réaction, notée (2), d'oxydation du dioxyde de soufre hydraté par l'ozone aqueux $O_3(aq)$. Calculer la constante d'équilibre. Conclure.

11. Écrire l'équation bilan de la réaction, notée (3), d'oxydation de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- par l'ozone aqueux $O_3(aq)$. Calculer la constante d'équilibre. Conclure.

Dans la suite de l'énoncé, on étudie une eau de pluie en équilibre avec une atmosphère contenant du dioxygène, du diazote, du dioxyde de carbone, de l'ozone et des traces de dioxyde de soufre non encore oxydé. On considèrera donc que cette eau de pluie contient du dioxyde de carbone hydraté à une concentration **constante** $[CO_2(aq)] = 3{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1}, de l'ozone aqueux à une concentration **constante** $[O_3(aq)] = 1{,}0.10^{-9}$ mol.L^{-1} et des espèces acido-basiques du dioxyde de soufre. On donne la concentration du dioxyde de soufre $[SO_2(aq)]_0 = 1{,}0.10^{-8}$ mol.L^{-1} avant oxydation.

12. En admettant que la seule espèce acide est le dioxyde de carbone, évaluer le pH de l'eau de pluie en équilibre avec l'atmosphère.

13.1. Sur un axe horizontal gradué en unités pH, indiquer les domaines de prédominance des espèces acido-basiques associées au dioxyde de soufre.

13.2. En admettant que la seule espèce acide est le dioxyde de soufre évaluer le pH de l'eau de pluie en équilibre avec l'atmosphère, avant oxydation du dioxyde de soufre par l'ozone.

14.1. On considère que le pH de l'eau de pluie étudiée vaut pH = 5 avant oxydation du dioxyde de soufre par l'ozone. En déduire, dans ces conditions, les concentrations « initiales » des ions hydrogénosulfite et sulfite, hydrogénocarbonate et carbonate, où « initiale » signifie « avant

oxydation des espèces acido-basiques associées au dioxyde de soufre ». Calculer C_t la concentration totale en élément soufre dans l'eau de pluie en équilibre avec l'atmosphère.

14.2. On admet que C_t demeure constant lors de l'oxydation. Évaluer les concentrations de l'ion sulfate, de l'espèce acido-basique prépondérante du dioxyde de soufre et le pH de l'eau de pluie juste après la réaction d'oxydation.

15. Comment expliquer l'existence de pluies plus acides ?

D. Cinétique d'oxydation de l'ion hydrogénosulfite par l'eau oxygénée

16. Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'anion hydrogénosulfite HSO_3^- par l'eau oxygénée $H_2O_2(aq)$ en adoptant un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour l'anion sulfate.

Lorsque la solution aqueuse est maintenue à pH = 5,0 et à 298 K, on observe expérimentalement que la réaction admet un ordre partiel égal à un par rapport à l'ion hydrogénosulfite et un ordre partiel égal à un par rapport à l'eau oxygénée. La constante de vitesse apparente vaut dans ces conditions $k_{app} = 7{,}5.10^{-12}$ L.mol^{-1}.s^{-1}.

17. On considère une solution aqueuse maintenue à pH = 5 et contenant initialement :
$[HSO_3^-]_0 = [H_2O_2]_0 = 1{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1}.
Évaluer le temps au bout duquel 90% des ions hydrogénosulfite a réagi. Conclure.

En réalité, la vitesse de réaction dépend du pH de la solution. Le mécanisme suivant est proposé dans la littérature :

$HSO_3^- + H_2O_2 \rightarrow SO_2OOH^- + H_2O$ de constante de vitesse notée k_1
$SO_2OOH^- + H_2O \rightarrow HSO_3^- + H_2O_2$ de constante de vitesse notée k_{-1}
$SO_2OOH^- + H^+ \rightarrow SO_4^{2-} + 2\,H^+$ de constante de vitesse notée k_2

18. L'espèce SO_2OOH^- étant très réactive, déterminer l'expression de la vitesse de la réaction. En déduire une expression de k_{app} en fonction des données et de la concentration en ion H^+. Le mécanisme est-il conforme aux résultats expérimentaux ?

Données :

Numéro atomique: Z(O) = 8 , Z(S) = 16
Masse molaire (g.mol^{-1}) : H = 1, O = 16, S = 32
Données numériques :
Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1}
À 298 K : $\frac{RT}{F}.\ln(x) = 0{,}06.\log(x)$

Potentiels standard à 298 K :

E_1° (SO_4^{2-} / SO_2(aq)) = 0,17 V
E_2° (O_3(aq) / O_2(g)) = 2,13 V
E_3° (H_2O_2(aq) / H_2O) = 1,77 V

Constantes d'acidité :

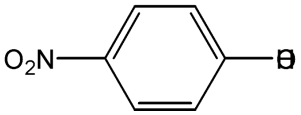
SO_2(aq) / HSO_3^- : $pK_{A1} = 2{,}0$
HSO_3^- / SO_3^{2-} : $pK_{A2} = 7{,}2$
CO_2(aq) / HCO_3^- : $pK'_{A1} = 6{,}4$
HCO_3^- / CO_3^{2-} : $pK'_{A2} = 10{,}3$

L'acide sulfurique H_2SO_4 sera considéré comme un diacide fort.

Problème 2 : Synthèse de la benzocaïne

Le 4-aminobenzoate d'éthyle (ou benzocaïne) est un anesthésique local intervenant dans la composition de pommades utilisées pour le traitement des brûlures. Ce problème aborde une synthèse de la benzocaïne.

A. Synthèse de l'acide 4-nitrobenzoïque

L'acide 4-nitrobenzoïque a pour formule : 

La benzocaïne peut être préparée à partir du toluène C_6H_5-CH_3, qui est traité par le mélange sulfonitrique pour conduire à un mélange de deux isomères **A** et **A'**.

19. Rappeler les réactifs à utiliser pour obtenir du toluène à partir du benzène et proposer un mécanisme pour la réaction.

20. Le produit **A** est celui où la gêne stérique est moindre. Identifier les composés **A** et **A'**. Justifier brièvement la régiosélectivité de la réaction.

21. Écrire l'équation-bilan de la réaction conduisant au composé **A**.

Le composé **A** est ensuite traité par une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium en présence d'un catalyseur de transfert de phase. Après réaction et traitement du milieu réactionnel, on obtient l'acide 4-nitrobenzoïque **B**.

22. Quel est le type de réaction mise en jeu lors de cette transformation ? Écrire l'équation-bilan de la réaction conduisant au composé **B**, sachant qu'il se forme également un précipité de dioxyde de manganèse.

B. Passage au composé D

L'acide 4-nitrobenzoïque **B** est ensuite traité par le chlorure de thionyle $SOCl_2$ pour donner le composé **C**, qui est alors opposé à l'éthanol en présence de pyridine (C_5H_5N) pour conduire au composé **D** (de masse molaire 195 $g.mol^{-1}$).

23. Identifier les composés **C** et **D**. Préciser le nom du composé **D** en nomenclature officielle.

24. Proposer un mécanisme pour la transformation de **C** en **D**.

25. Quels sont les rôles de la pyridine ?

C. Analyse d'un protocole expérimental

La dernière étape de la synthèse consiste à réduire le composé **D** en benzocaïne selon le protocole expérimental suivant.
Dans un ballon rodé de 250 mL, contenant 6,00 g de composé **D** dissous dans 60 mL d'éthanol à 95%, est ajoutée 15 mL d'une solution contenant 3,8 g de chlorure de calcium $CaCl_2$ dans l'eau. Après addition de 10,0 g de zinc en poudre, l'ensemble est porté à reflux sous agitation pendant 1 h. On observe la formation d'un précipité blanchâtre. Le mélange est alors refroidi dans un bain de glace, puis 60 mL de diéthyléther (ou éther éthylique ou éthoxyéthane) sont ajoutés. L'ensemble est filtré et le précipité blanchâtre est lavé avec 30 mL de diéthyléther. Les phases aqueuse et organique sont alors séparées. La phase organique est lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant sous

vide, le solide jaunâtre obtenu est recristallisé dans un mélange éthanol/eau (30/70) puis séché à l'étuve. On obtient ainsi 3,2 g de benzocaïne, dont le point de fusion vaut 90°C.

26. Quel est l'intérêt du chauffage à reflux ? Représenter le schéma du montage correspondant en précisant le nom de chaque pièce utilisée.

27. Pourquoi n'utilise-t-on pas des conditions plus classiques (Zn en présence d'acide chlorhydrique par exemple) pour réduire **D** en benzocaïne ? Quel est l'intérêt d'utiliser le chlorure de calcium ?

Après le chauffage a reflux, le pH du milieu réactionnel est proche de 7.On admet que les valeurs données en fin d'énoncé sont aussi applicables en milieu hydro-alcoolique alors que, en toute rigueur, elles ne sont valables qu'en solution aqueuse.

28. Identifier le précipité inorganique blanchâtre formé également au cours de la réaction.

29. Sous quelle forme acido-basique obtient-on la benzocaïne après chauffage à reflux ? En déduire l'équation bilan de la réaction permettant d'obtenir la benzocaïne.

30. Calculer le rendement de cette dernière étape de la synthèse.

31. Quel est l'intérêt d'une mesure d'une température de fusion ? Expliquer brièvement comment réaliser expérimentalement ce type de mesure.

Données :

Masse molaire ($g.mol^{-1}$) : H = 1,0 ; C = 12,0 ; N = 14,0 ; O = 16,0 ;
S = 32,0 ; Ca = 40,0 ; Zn = 65,4 ; Cl = 35,5

Potentiel standard à 298 K : $E°(Zn^{2+} / Zn)$: – 0,76 V

Produit de solubilité à 298 K : $pKs\ (Zn(OH)_2) = 17$.

Constante d'acidité à 298 K : $pKa\ (Ca^{2+} / Ca(OH)^{+}) = 12,6$.

$pKa\ (Ar\text{-}NH_3^{+} / Ar\text{-}NH_2) \approx 4$ où Ar- désigne un noyau aromatique

Produit ionique de l'eau à 298 K : $pKe = 14,0$

FIN DE L'ÉPREUVE