

CHIMIE

Durée 3 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.

Bien que le luminol soit connu depuis 1902, ce n'est qu'en 1913 qu'a été découverte sa chimiluminescence. Curtuis et Semper, deux scientifiques, l'ont découverte par hasard après l'avoir dissous dans de l'hydroxyde de sodium et ensuite oxydé avec du peroxyde d'hydrogène ou de l'hypochlorite de sodium, le mélange a alors émis une forte lumière [...] plus intense que n'importe quelle autre réaction chimique connue.

Le luminol a été synthétisé pour la première fois en 1934 pour démontrer la chimiluminescence.

Extrait de l'article Luminol sur Wikipédia

Ce problème est constitué de trois parties indépendantes :

Partie A : Synthèse industrielle de l'anhydride phtalique

Partie B : Synthèse du luminol

Partie C : Luminescence du luminol

Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de chacune d'entre elles.

Partie A : Synthèse industrielle de l'anhydride phtalique

La synthèse du luminol utilise comme produit de départ l'anhydride phtalique. Nous nous intéressons dans cette partie à la synthèse industrielle de cette molécule.

L'anhydride phtalique est une matière première importante pour la fabrication de plastifiants (phtalates), de résines et de pigments. Il est actuellement produit à plus de 2 millions de tonnes par an.

Il est synthétisé à partir de l'ortho-xylène, lui-même produit par craquage du pétrole, et de dioxygène, selon l'équation bilan (1) donnée en figure 1.

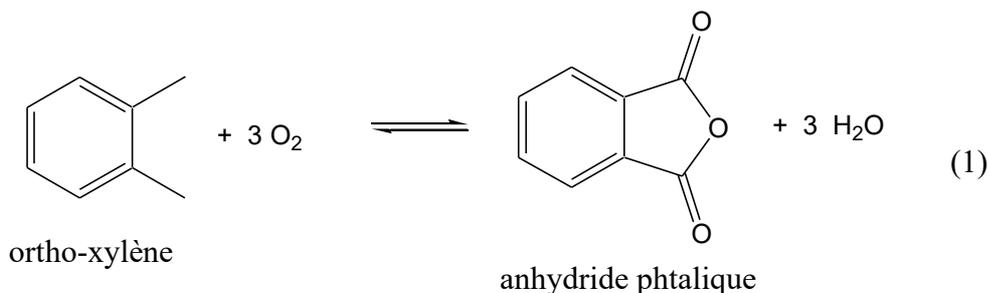


Figure 1 : Équation bilan de la synthèse industrielle de l'anhydride phtalique.

De nombreux sous-produits comme l'anhydride maléique, l'acide benzoïque, sont formés lors de cette synthèse. Après des étapes de purifications, l'anhydride phtalique est obtenu pur avec rendement global de 78 %.

Industriellement, la réaction (1) a lieu dans les conditions suivantes :

- en phase gazeuse ;
- sous pression atmosphérique ;
- par chauffage à 320-400°C ;
- en présence d'air en excès ;
- en présence de pentoxyde de vanadium solide, V₂O₅.

A1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K.

A2. Proposer, en le justifiant, des conditions de température et de pression permettant d'optimiser l'obtention de l'anhydride phtalique, c'est à dire de déplacer l'équilibre (1) dans le sens de formation de l'anhydride phtalique.

A3. Préciser si les conditions déterminées précédemment sont en accord avec les conditions industrielles et expliquer les choix de l'industriel.

A4. Proposer un rôle pour le pentoxyde de vanadium, V₂O₅.

A5. Exprimer l'affinité chimique du système chimique en fonction des quantités de matière des différentes espèces et éventuellement de la pression du système.

A6. Partant d'un état d'équilibre, indiquer comment évolue l'affinité chimique du système en cas d'ajout de dioxygène. Justifier alors le choix d'utiliser le dioxygène en excès.

A7. Partant d'un état d'équilibre, indiquer comment évolue l'affinité chimique du système en cas d'ajout d'un gaz inactif tel que le diazote. Justifier alors le choix d'utiliser le dioxygène de l'air plutôt que du dioxygène pur.

A8. À 25°C, calculer le volume d'ortho-xylène liquide nécessaire à la formation de 1,0 kg d'anhydride phtalique solide.

Données utiles à la partie A :

| espèces | ortho-xylène _(g) | anhydride phtalique _(g) | O _{2(g)} | H ₂ O _(g) |
|--|-----------------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹) | 19,0 | -297,7 | 0,0 | -241,8 |
| entropie molaire standard S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) | 353,6 | donnée non tabulée | 205,2 | 188,8 |
| température de fusion T_{fus} (°C) sous 1 bar | -24 | 131 | -219 | 0 |
| température d'ébullition T_{eb} (°C) sous 1 bar | 144 | 284 | -183 | 100 |
| masse molaire M (g·mol ⁻¹) | 106,2 | 148,1 | 32,0 | 18,0 |

Densité à 25°C :

ortho-xylène (liquide) : $d = 0,88$

anhydride phtalique (solide) : $d = 1,53$

Partie B : Synthèse du luminol E

On s'intéresse désormais à la synthèse en trois étapes du luminol **E** à partir de l'anhydride phtalique **A** selon le schéma de synthèse donné en figure 2.

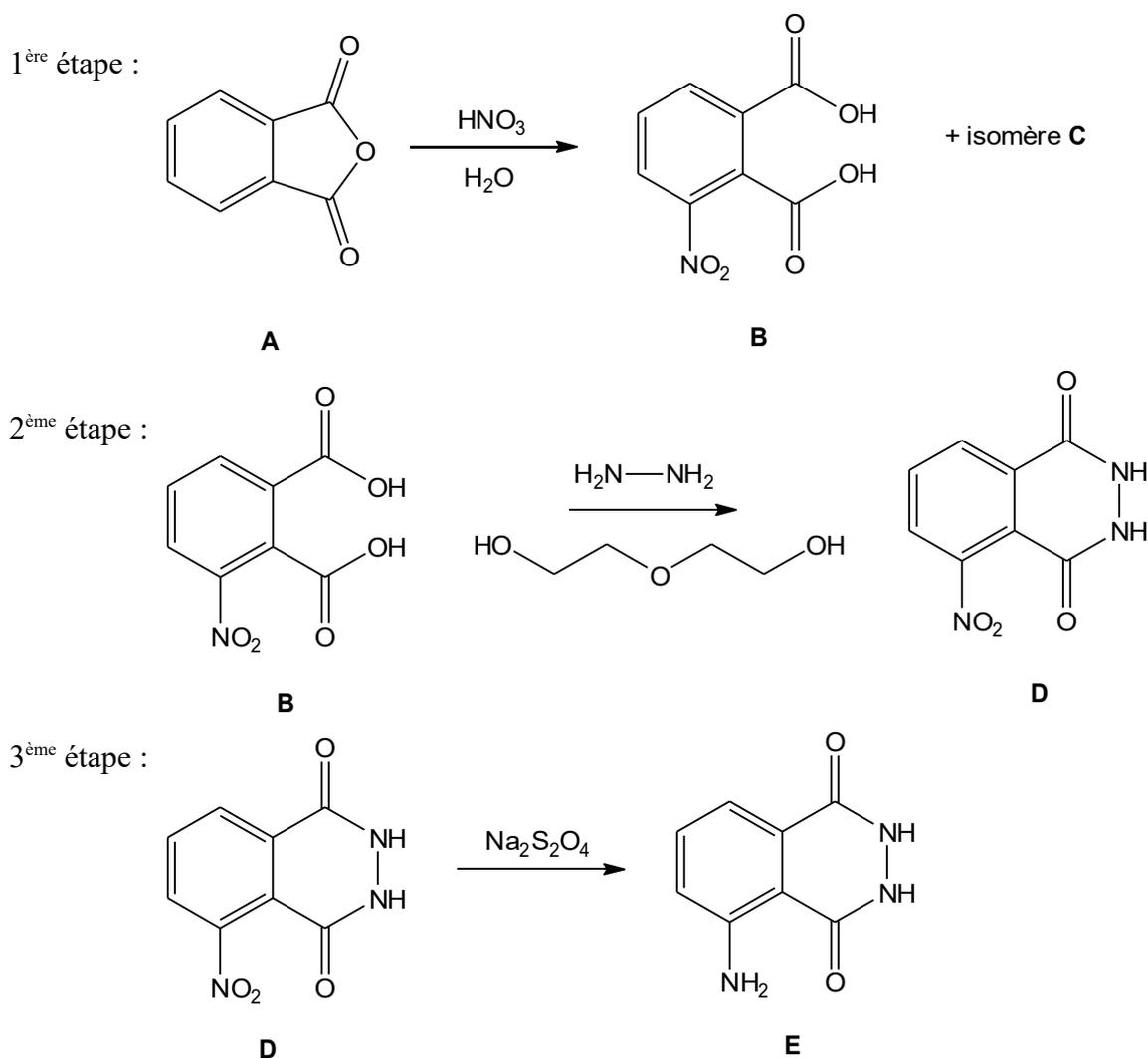


Figure 2 : Schéma de synthèse du luminol **E** à partir de l'anhydride phtalique **A**

La première étape consiste en la nitration du cycle aromatique ainsi qu'en l'hydrolyse de la fonction anhydride d'acide.

B1. Représenter la formule de Lewis de l'électrophile qui réalise la substitution électrophile sur le cycle aromatique. Donner le mécanisme de formation de cet électrophile.

B2. Représenter l'isomère de position **C** qui pourrait aussi se former.

B3. Représenter les intermédiaires de Wheland qui se forment et justifier l'obtention majoritaire de **B**.

B4. Proposer un mécanisme pour l'hydrolyse de la fonction anhydride d'acide.

La deuxième étape consiste en une cyclisation par formation de fonctions amide à partir de l'hydrazine, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$. On utilise le diéthylèneglycol, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, comme solvant ($T_{\text{cb}} = 245^\circ\text{C}$ sous 1 bar).

B5. Donner l'équation bilan équilibrée de cette étape.

B6. Expliquer pourquoi à température ambiante la formation d'une amide ne se fait pas directement entre un acide carboxylique et une amine. Puis donner l'équation bilan de la réaction probable entre un acide carboxylique (noté $\text{R}-\text{COOH}$) et une amine (notée $\text{R}-\text{NH}_2$) à température ambiante.

B7. Pour synthétiser l'amide, indiquer quel intermédiaire de synthèse il est possible de former et comment le préparer.

B8. Dans la synthèse étudiée, expliquer pourquoi la réaction est tout de même possible sans passage par cet intermédiaire de synthèse.

B9. Faire un schéma légendé du montage permettant de réaliser cette deuxième étape et nommer ce montage.

La troisième étape consiste à transformer la fonction nitro, $-\text{NO}_2$, en fonction amine sous l'action de l'ion dithionite $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

L'ion dithionite appartient à un couple redox avec l'ion sulfite SO_3^{2-} .

B10. Donner la formule de Lewis de l'ion sulfite SO_3^{2-} puis proposer une représentation tridimensionnelle à l'aide du modèle VSEPR et nommer la géométrie de l'ion.

B11. Calculer le nombre d'oxydation du soufre dans les ions dithionite et sulfite. En déduire l'espèce oxydante et l'espèce réductrice.

B12. Indiquer la nature de la réaction que subit le composé **D** et donner l'équation bilan équilibrée de la troisième étape. **D** sera abrégé en $\text{R}-\text{NO}_2$ et **E** en $\text{R}-\text{NH}_2$.

Données utiles à la partie B :

Numéro atomique : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{N}) = 7$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{S}) = 16$

Partie C : Luminescence du luminol

Dans de nombreux ouvrages ou sites internet, on peut trouver des protocoles permettant de réaliser des expériences spectaculaires de luminescence du luminol.

Voici l'un d'eux :

Préparer les deux solutions A et B suivantes :

solution A : 4,0 g luminol et 40 g NaOH dans 1,0 L d'eau distillée

solution B : 40 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans 1,0 L d'eau distillée

Ces deux solutions peuvent être conservées au frais et à l'abri de la lumière pendant plusieurs mois.

Juste avant l'expérience, prélever 50 mL de la solution B et y ajouter 0,50 mL de peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) H_2O_2 à $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on obtient la solution C.

Introduire 50 mL de la solution A dans la solution C et observer.

C1. Calculer les quantités de matière des différentes espèces introduites dans les solutions A et B.

C2. Tracer le diagramme de prédominance du luminol pour un pH variant de 0 à 14.

C3. Écrire l'équation bilan de la réaction se produisant dans la solution A et calculer sa constante thermodynamique. En déduire les concentrations des espèces quantitativement présentes à l'équilibre et le pH de la solution A.

C4. Indiquer l'intérêt de réaliser la solution A de luminol, en milieu basique.

C5. Commenter les conseils de conservation des deux solutions A et B.

On étudie désormais la solution finale obtenue après mélange des solutions A et C.

C6. Calculer le pH d'apparition du précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pour une solution contenant Fe^{3+} à $0,060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En déduire si le précipité se serait formé si du chlorure de fer III, FeCl_3 , était utilisé à la place de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ pour réaliser une solution de même concentration en ion Fe^{3+} .

C7. Écrire l'équation bilan de l'équilibre entre $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et calculer sa constante thermodynamique. Calculer la concentration finale en complexe pour des concentrations initiales de $0,060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en complexe et de $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ion hydroxyde OH^- . En déduire si $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est thermodynamiquement stable en milieu basique.

C8. On ne note pas l'apparition d'un précipité d'hydroxyde de fer III lors du mélange des solutions A et C. Proposer une explication.

Un des mécanismes proposés implique l'anion radical superoxyde O_2^- . Au pH étudié, H_2O_2 est sous la forme de sa base conjuguée HO_2^- .

C9. Écrire une formule de Lewis de l'anion radical superoxyde O_2^- et préciser la signification du terme « radical ».

C10. Montrer que le potentiel standard à pH = 0 du couple O_2^-/H_2O_2 s'exprime par :
 $E^\circ(O_2^-/H_2O_2) = 2.E^\circ(O_2/H_2O_2) - E^\circ(O_2/O_2^-)$, puis le calculer.

C11. Montrer que le potentiel standard à pH = 0 du couple O_2^-/HO_2^- s'exprime par :
 $E^\circ(O_2^-/HO_2^-) = E^\circ(O_2^-/H_2O_2) + a \times pK_a$
 où pK_a est le pK_a du couple H_2O_2/HO_2^- et a est une constante à déterminer. Calculer ensuite $E^\circ(O_2^-/HO_2^-)$.

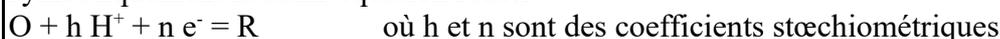
Document 1 : Potentiel standard apparent

Afin de prévoir si une réaction d'oxydoréduction est thermodynamiquement favorable, on peut comparer les potentiels standard des couples mis en jeu.

La réaction ayant lieu en milieu basique, il est plus judicieux de comparer les potentiels standard à pH = 14.

Pour cela on introduit la notion de potentiel standard apparent E°_{app} .

Pour un couple redox O/R où O représente l'oxydant et R le réducteur, on peut écrire symboliquement la demi-équation redox :



La loi de Nernst donne :

$$E = E^\circ(O/R) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[O] \cdot [H^+]^h}{[R]} \right)$$

$$E = E^\circ(O/R) - \frac{0,06 \times h}{n} \times pH + \log \left(\frac{[O]}{[R]} \right)$$

On définit le potentiel standard apparent comme : $E^\circ_{app}(O/R) = E^\circ(O/R) - \frac{0,06 \times h}{n} \times pH$.

Le potentiel standard du couple O/R à pH = 14 est alors égal au potentiel standard apparent à pH = 14.

C12. À l'aide du document 1, exprimer le potentiel standard apparent du couple O_2^-/HO_2^- , puis le calculer à pH = 14.

C13. Conclure quant à la possibilité de la réaction entre $Fe(CN)_6^{3-}$ et HO_2^- à pH = 14. Justifier qualitativement l'utilisation du complexe de fer III plutôt que celui des ions Fe^{3+} .

C14. Écrire l'équation bilan de la réaction en milieu basique entre $Fe(CN)_6^{3-}$ et HO_2^- produisant O_2^- .

L'anion superoxyde O_2^- réagit avec l'anion luminatate LH^- selon un mécanisme radicalaire pour donner après plusieurs étapes l'hydroperoxyde $LOOH^-$. Celui-ci se réarrange en trois étapes représentées en figure 3 pour donner l'ion aminophtalate P^* .

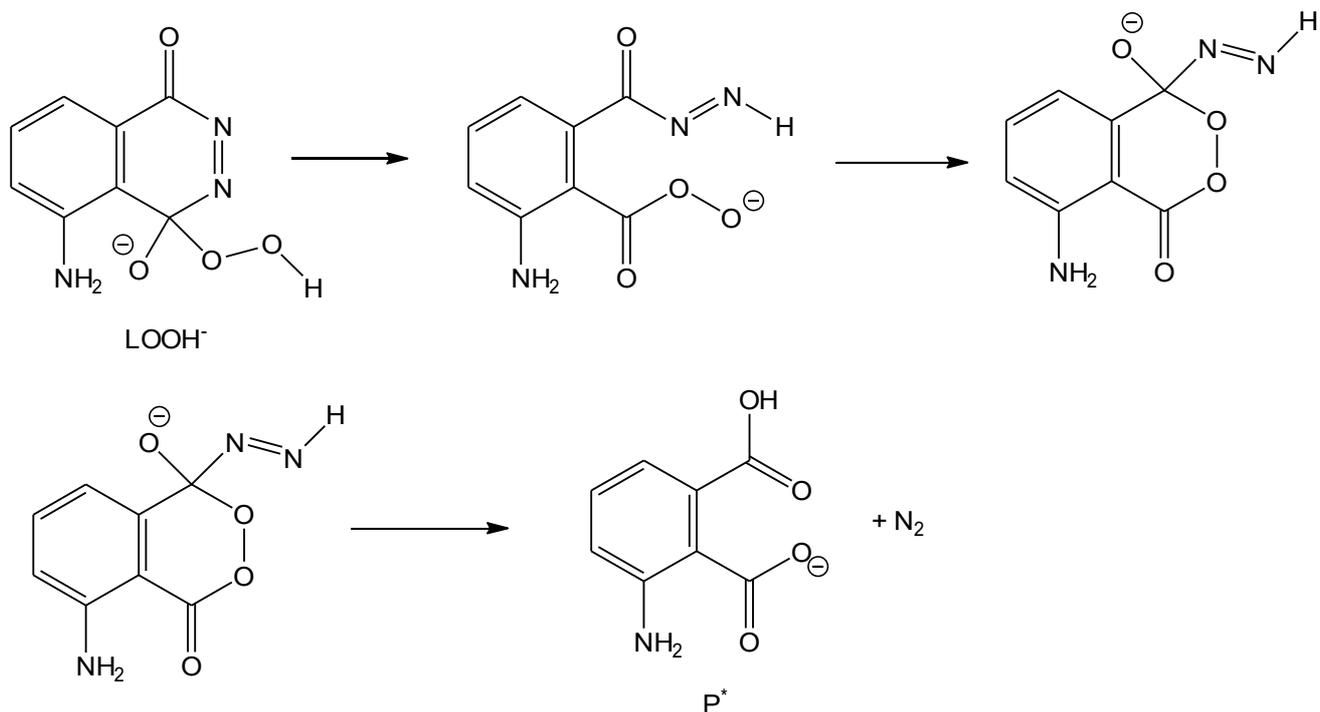


Figure 3 : Étapes du réarrangement de $LOOH^-$ en P^*

C15. Reproduire le schéma réactionnel sur votre copie en le complétant avec les doublets utiles et les flèches de déplacement des doublets.

C16. Indiquer le nom des réactions ayant lieu lors des 2^{ème} et 3^{ème} étapes.

L'ion aminophtalate obtenu, P^* , est dans un état excité. Il se désexcite en émettant un photon (d'énergie $h\nu$) selon : $P^* \rightarrow P + h\nu$. Son spectre d'émission est représenté en figure 4.

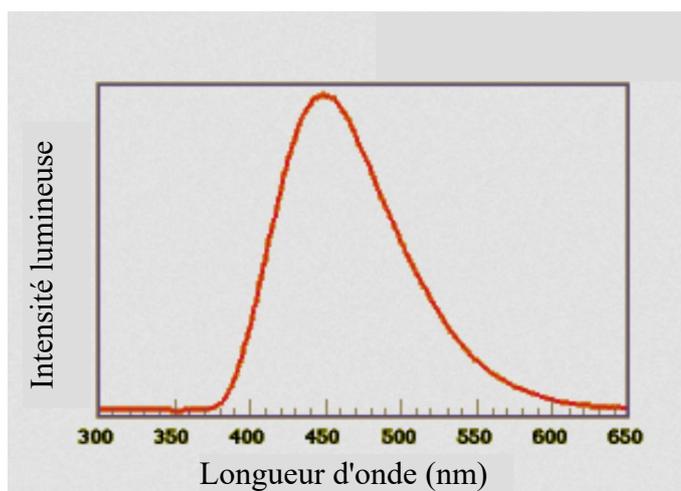


Figure 4 : Spectre d'émission de l'ion aminophtalate P^*

C17. Indiquer la couleur émise par la luminescence du luminol.

Cette technique est utilisée en criminologie pour repérer des traces de sang. Un réactif à base de luminol et d'eau oxygénée en milieu basique permet de visualiser les traces de sang.

C18. Expliquer le fonctionnement de ce révélateur.

Données utiles à la partie C :

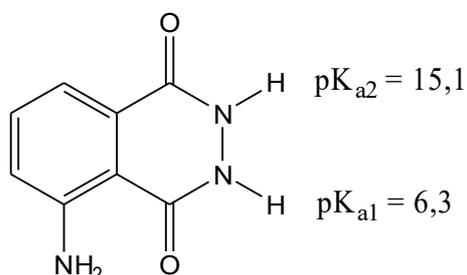
| élément ou espèce | H | C | N | O | NaOH | K ₃ Fe(CN) ₆ | luminol |
|--|-----|------|------|------|------|------------------------------------|---------|
| masse molaire M (g·mol ⁻¹) | 1,0 | 12,0 | 14,0 | 16,0 | 40,0 | 329,2 | 177,2 |

Numéro atomique : Z(H) = 1 ; Z(N) = 7 ; Z(O) = 8 ; Z(S) = 16

Constante d'autoprotolyse de l'eau : K_e = 10⁻¹⁴

Constante d'acidité du peroxyde d'hydrogène, H₂O₂ : pK_a = 11,8

Constante d'acidité du luminol (noté LH₂) :



Solubilité dans l'eau à 25°C :

luminol (LH₂) : < 1 g·L⁻¹

sel de sodium du luminol (LHNa) : 200 g·L⁻¹

Produits de solubilité : pK_s(Fe(OH)₃) = 37

Constante de formation globale : Fe(CN)₆³⁻ β₆ = 10³¹

à 298 K, R×T×ln(x)/F = 0,06×log(x)

Potentiels standard à pH = 0

E°(O₂/H₂O₂) = 0,69 V

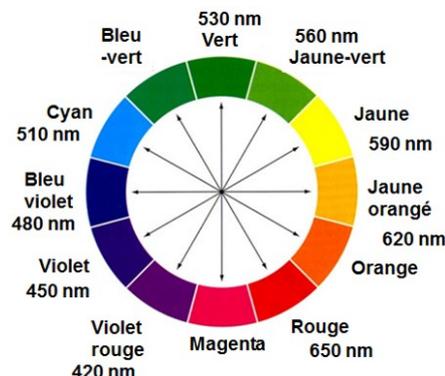
E°(O₂/O₂⁻) = -0,28 V

Potentiels standard apparents pH = 14

E°(Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻) = 0,36 V

E°(Fe(OH)₃/Fe(OH)₂) = -0,60 V

Cercle chromatique :



FIN DE L'ÉPREUVE