

SESSION 2007

Filière : 2nd concours ENS Lyon

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage de la calculatrice est autorisé.

LA CHIMIE INDUSTRIELLE DU PHÉNOL

Le problème traite de la chimie industrielle du **phénol**.

Le phénol est un des grands intermédiaires de l'industrie chimique.

Il est utilisé dans des fabrications très diverses : résines synthétiques, médicaments (aspirine, paracétamol ...), colorants (composés diazoïques ...), herbicides (chlorophénols ...), additifs alimentaires (vanilline ...) ...

La production annuelle de phénol est de l'ordre de quatre millions de tonnes.

Le procédé le plus utilisé est le procédé « au cumène ». L'avantage de ce procédé est de conduire à la production couplée du phénol et de l'acétone (ou propanone). L'acétone est aussi un produit de grande consommation et de valorisation aisée.

On étudiera les **différentes étapes** de la synthèse du phénol, **certaines réactifs** intervenant dans cette synthèse ainsi qu'une application du phénol (la **synthèse du paracétamol**).

Le problème comporte cinq parties indépendantes.

Dans chaque partie, les sous-parties sont, elles aussi, indépendantes.

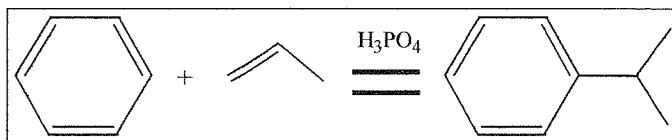
Remarques préliminaires importantes : Il est rappelé aux candidats que :

- * Les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les calculs.*
- * Les résultats exprimés sans unité ne seront pas comptabilisés.*
- * Dans tous les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont considérées comme non miscibles.
On utilise les indices suivants : (s) solide ; (l) liquide ; (g) gaz.*
- * Les données numériques sont données au fur et à mesure du problème, lorsque nécessaire.*

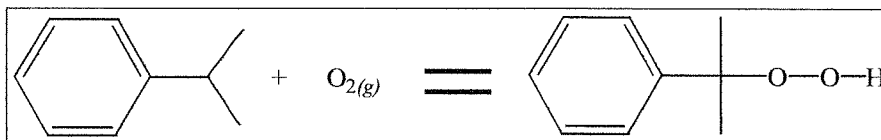
PREMIÈRE PARTIE :
LA SYNTHÈSE DU PHÉNOL

Le procédé se déroule en 3 étapes :

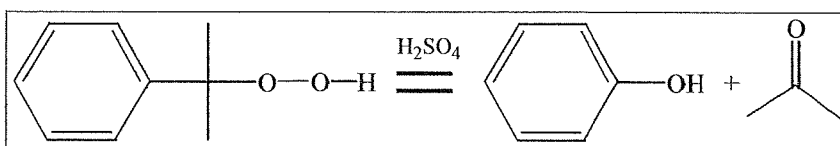
Étape 1 : On obtient le **cumène** (ou **isopropylbenzène**) en faisant réagir du **benzène** avec du **propène** (ou **propylène**). La réaction a lieu en présence d'**acide phosphorique** sur silice à une température de 190°C et sous 34 bar de pression.



Étape 2 : On oxyde le **cumène** liquide par le **dioxygène** de l'air, à une température comprise entre 90°C et 130°C, sous une pression de 10 bar, le pH est maintenu à 9 par addition d'une solution de **carbonate de sodium**. Elle aboutit à la formation d'**hydroperoxyde de cumyle** liquide.



Étape 3 : On provoque la **cission** de l'**hydroperoxyde de cumyle**, à 60°C, sous pression en présence d'**acide sulfurique** en solution dans le **phénol**. On obtient alors un mélange de **phénol** et d'**acétone** (ou **propanone**) : 0,6 tonne d'acétone par tonne de phénol.



Puis on sépare le phénol et l'acétone formés par distillation sous pression atmosphérique. La neutralisation de l'acide sulfurique restant dans le mélange est effectuée par ajout de phénolate de sodium pur.

A) Étape 1 : Synthèse du cumène

A1) Comment obtient-on le benzène et le propène dans l'industrie ?

A2) Quelle est le mécanisme de la synthèse du cumène ? Préciser le rôle de l'acide phosphorique.

A3) L'enthalpie standard de cette réaction est $\Delta_r H^\circ = -113 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K.

A3a) La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

A3b) À l'aide des données thermodynamiques, déterminer l'enthalpie standard de formation du cumène à 298 K.

A4) Calculer l'entropie standard de réaction de cette réaction à 298 K.

Le signe était-il prévisible ?

A5) Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K.

En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 298 K.

On donne à 298 K :

Composé	Benzène(l)	Propène(g)	Cumène(l)
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	49,1	20,0	-
$S^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	173,3	270,3	287,7

B) Étape 2 : Oxydation du cumène

Cette réaction s'effectue selon un mécanisme radicalaire en chaîne.

B1) Quelles sont les trois différentes phases d'un tel mécanisme ?

B2) Proposer un mécanisme simple (analogue au mécanisme de l'halogénéation des alcanes).

B3) Quel est l'hydrogène du cumène qui est arraché ? Pourquoi ?

B4) Quel est l'effet d'une augmentation de pression sur le rendement de la réaction ?

Justifier l'intérêt d'une pression importante et le fait que la présence de diazote (présent dans l'air) ne soit pas gênante.

C) Étape 3 : Obtention du phénol et séparation

C1) Le mélange phénol-acétone à séparer est un mélange binaire idéal, donner l'allure du diagramme binaire liquide-vapeur isobare correspondant. Que représente-t-on sur les axes ?

On donne les températures d'ébullition : $T_{eb}(\text{acétone}) = 56\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $T_{eb}(\text{phénol}) = 182\text{ }^{\circ}\text{C}$

C2) Le phénol est distillé sous pression atmosphérique, sa température d'ébullition est $182\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Si la distillation était effectuée sous pression réduite, le phénol passerait-il à une température supérieure, égale ou inférieure à $182\text{ }^{\circ}\text{C}$?

C3) Pour neutraliser l'acide, on ajoute du phénolate (notée $\phi\text{-O}^-$) qui est la base conjuguée du phénol (noté $\phi\text{-OH}$).

C3a) Quel est l'ordre de grandeur du pK_a du couple ($\phi\text{-OH} / \phi\text{-O}^-$) ?

C3b) Comparer ce pK_a à celui du couple ($\text{R-OH} / \text{R-O}^-$) où R-OH est un alcool. Justifier.

C3c) Comment peut-on obtenir simplement le phénolate à partir du phénol ?

Citer deux méthodes de préparation de l'alcoolate à partir de l'alcool.

C4) Le spectre RMN ^1H du phénol présente 4 pics **A**, **B**, **C**, **D** ayant les caractéristiques suivantes :

	A	B	C	D
δ (ppm)	5,7	6,8	6,9	7,2
multiplicité	singulet	doublet	triplet	triplet
intégration	1	2	2	1

Attribuer chaque signal aux protons de la molécule.

DEUXIÈME PARTIE :

LE CARBONATE DE SODIUM

A) Les ions carbonate

Le carbonate de sodium est un sel très soluble, solubilité dans l'eau à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$: $S_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 300\text{ g.L}^{-1}$.

A1) Écrire la réaction de dissolution dans l'eau du carbonate de sodium.

A2) On prépare 250 mL d'une solution en dissolvant $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol de carbonate de sodium solide. Quelles sont les concentrations en ions carbonate et en ions sodium ?

Quel est le pH de la solution ? Préciser les approximations faites et indiquer comment vérifier leurs validités.

A3) Par réaction avec un acide fort, les ions carbonate peuvent donner l'ion hydrogénocarbonate.

A3a) Écrire l'équation de cette réaction et calculer sa constante.

A3)b) L'ion hydrogénocarbonate est un ampholyte. Qu'est-ce qu'un ampholyte ?

A3)c) Établir la formule permettant de calculer le pH d'une solution d'ampholyte, en précisant les approximations effectuées (on ne demande pas de les vérifier).

On donne à 298 K : $pK_{A1}(CO_2/HCO_3^-)=6,3$ $pK_{A2}(HCO_3^-/CO_3^{2-})=10,3$ et $pK_e = 14$

B) Solubilité du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est un sel peu soluble, son produit de solubilité dans l'eau à 20°C est $pK_s(CaCO_3) = 8$.

B1) Calculer la solubilité S (en mol.L⁻¹) du carbonate de calcium dans une solution dont le pH est fixé à 12.

B2) Soit S' la solubilité du carbonate de calcium dans une solution dont le pH est maintenu à 12 et qui contient 0,5 mol.L⁻¹ d'ions calcium.

B2)a) Comparer qualitativement S et S' . Justifier.

B2)b) Calculer S' .

B3) On ajoute un acide fort dans une solution de carbonate de calcium.

B3a) Expliquer qualitativement l'évolution de la solubilité de CaCO₃ lorsque le pH diminue (on ne tiendra pas compte du dégagement de CO₂).

B3b) Montrer que la solubilité S de CaCO₃ vérifie la relation suivante :

$$S^2 = K_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{A2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{A2} \cdot K_{A1}} \right)$$

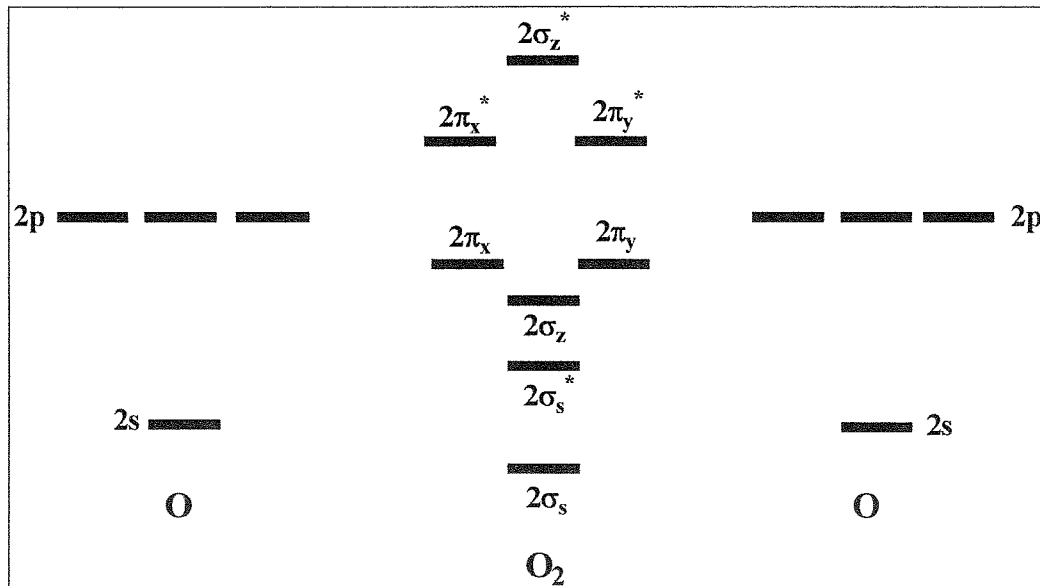
TROISIÈME PARTIE :

LE DIOXYGÈNE

A1) Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène ($Z = 8$) et indiquer les électrons de valence et les électrons de cœur.

A2) Représenter la structure de Lewis de la molécule de dioxygène.

A3) On donne le diagramme d'orbitales moléculaires à l'état fondamental de la molécule de dioxygène (en prenant l'axe Oz comme axe liant les deux noyaux) :



Tournez la page S.V.P.

A3)a) Recopier succinctement le diagramme et le compléter en y ajoutant tous les électrons manquants. Donner alors la configuration électronique de la molécule de dioxygène.

A3)b) Calculer la valeur de l'indice de liaison (noté I_L) de la molécule de dioxygène.

On précise que l'indice de liaison est : $I_L = \frac{1}{2}(n_l - n_a)$ où n_l est le nombre d'électrons sur les orbitales liantes et n_a le nombre d'électrons sur les orbitales antiliantes.

A3)c) Dédire du diagramme les propriétés magnétiques de la molécule de dioxygène.

A3)d) Préciser si ces résultats sont en accord avec les prédictions du modèle de Lewis pour la molécule de dioxygène.

A3)e) Donner la représentation des orbitales moléculaires $2\sigma_s$, $2\sigma_s^*$, $2\pi_x$ et $2\pi_x^*$.

A4) Propriétés des ions dérivés du dioxygène.

Les propriétés des ions dérivés du dioxygène s'interprètent correctement en utilisant le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxygène (ce n'est pas le cas pour tous les ions).

Soumis à des rayonnements de haute énergie, le dioxygène est ionisé à l'état de cation dioxygényle O_2^+ . Il peut également être réduit à l'état d'anion superoxyde O_2^- et d'anion peroxyde O_2^{2-} .

On donne les longueurs de liaison pour les différentes espèces :

Espèce	O_2	O_2^+	O_2^-	O_2^{2-}
d_{OO} en nm	0,121	0,112	0,126	0,149

A4)a) Discuter l'évolution de la longueur de la liaison OO en vous aidant des configurations électroniques des différentes espèces et en calculant les indices de liaison.

A4)b) Prévoir l'évolution de l'énergie de liaison pour ces espèces.

A4)c) Donner la structure de Lewis de O_2^{2-} . Est-elle en accord avec l'indice de liaison ?

QUATRIÈME PARTIE :

L'ACÉTONE OU PROPANONE

A) Généralités sur l'acétone

A1) Dans l'industrie, l'acétone est très souvent utilisée comme solvant.

Parmi les adjectifs suivants, lesquels conviennent au solvant acétone ?

Polaire, apolaire, protique, aprotique

A2) Propriétés spectroscopiques

A2)a) Schématiser le spectre RMN 1H de l'acétone.

Justifier la multiplicité du (des) signal(aux).

Comparer la valeur du déplacement chimique à celle des hydrogènes d'un alcane. Justifier.

A2)b) Sur le spectre infra-rouge de l'acétone, on observe une bande d'absorption à 1.700 cm^{-1} , à quelle liaison est-elle due ? De quel type de vibration s'agit-il ?

A3) Réactivité

A3)a) Comment appelle-t-on les composés ayant une double liaison C=O ?

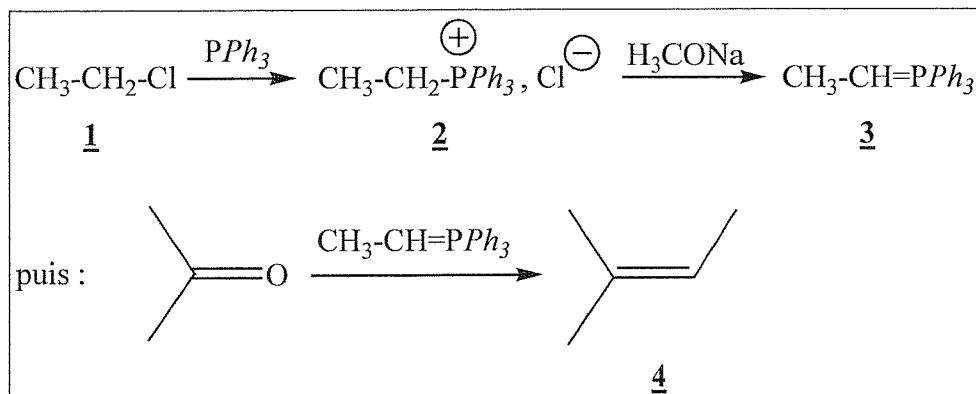
A3)b) Quelle est la polarité de la double liaison C=O ? Par quel type de composé peut-être attaqué le carbone de la double liaison C=O ?

A3)c) Dans la théorie des orbitales frontières, lors de l'attaque d'un organomagnésien sur l'acétone, l'acétone intervient-elle par sa HOMO (ou orbitale la plus Haute Occupée, HO) ou bien par sa LUMO (ou orbitale la plus Basse Vacante, BV) ? Justifiez.

D'après cette théorie, pourquoi l'organomagnésien attaque-t-il sur le carbone et non sur l'oxygène de l'acétone ?

B) Passage aux alcènes

B1) On souhaite passer de la double liaison C=O à la double liaison C=C.
La synthèse se déroule de la façon suivante :



B1)a) À quel type de réaction appartient la transformation de 1 en 2 ? Quel est ici le rôle de la triphénylphosphine PPh₃ (Ph représente le groupe phényle) ? Justifier.

B1)b) À quel type de réaction appartient la transformation de 2 en 3 ? Quel est ici le rôle du méthanolate de sodium H₃CONa ?

B1)c) Comment appelle-t-on la réaction conduisant de l'acétone au produit 4 ?
Quel est le nom, en nomenclature officielle, de l'alcène 4 ?
L'alcène 4 possède-t-il des stéréoisomères ?

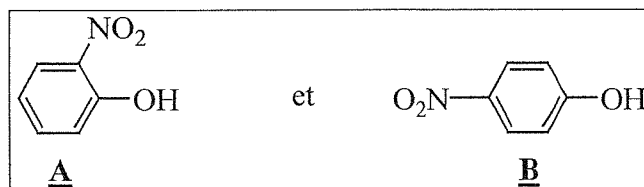
CINQUIÈME PARTIE :

APPLICATION DU PHÉNOL : SYNTHÈSE DU PARACÉTAMOL

Industriellement, le composé de départ utilisé dans la synthèse du paracétamol est le phénol.
Le paracétamol est le principe actif d'une famille de médicaments utilisés essentiellement contre la fièvre (antipyrétique), les maux de tête et autres douleurs similaires (analgésique) : le plus connu étant le Doliprane[®] (médicament le plus prescrit en France).
Le nom paracétamol vient de la contraction de **para-acétylaminophénol**.
Le paracétamol peut être synthétisé à partir du phénol en trois étapes via le para-aminophénol (ou 4-aminophénol).

A) Synthèse du para-aminophénol

A1) La première étape est la nitration du phénol. On obtient deux isomères de position :



A1)a) Donner la structure de Lewis du groupement -NO₂.

Quels sont les effets électroniques (inductif et mésomère) de ce groupement ?

A1)b) Seul l'isomère **B** est utile pour la suite de la synthèse du paracétamol. On sépare alors les deux isomères **A** et **B** par entraînement à la vapeur d'eau.

Donner le principe de l'entraînement à la vapeur.

Justifier le fait que **B** soit mieux entraîné que **A** par la vapeur d'eau.

A2) Dans la deuxième étape, **B** est transformé en para-aminophénol.

A2)a) À quel type de réaction appartient cette transformation ?

A2)b) Écrire l'équation de cette transformation en milieu basique.

On précise que dans l'industrie, on utilise du fer pour cette transformation et que le fer est transformé en fer (II).

B) Synthèse du paracétamol

On obtient le paracétamol par acylation du para-aminophénol en milieu aqueux.

Protocole de synthèse du paracétamol donné à des élèves de terminale Scientifique :

- Dans un ballon bicol de 250 mL, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, introduire une masse $m = 10 \text{ g}$ de para-aminophénol.
- Sous vive agitation, introduire 15 mL d'eau, puis 6 mL d'anhydride éthanoïque.
- Chauffer à reflux environ 20 min.
- Transférer dans un bécher refroidi dans la glace.
- Filtrer sur büchner et laver avec un minimum d'eau glacée ; réaliser un test de lavage.
- Essorer; sécher sur papier filtre.
- Sécher à masse constante (étuve à 100°C) le paracétamol brut humide obtenu.
- Peser le paracétamol brut sec. (on notera m_{brut} cette masse)
- Recristalliser (dans l'eau) une masse $m' = 5 \text{ g}$ de paracétamol brut sec.
- Sécher à masse constante (étuve à 100°C) le paracétamol recristallisé humide.
- Peser le paracétamol recristallisé sec (on notera m_{recrist} cette masse).
- Réaliser une C.C.M. (l'éluant étant : mélange toluène/éther) en déposant sur une plaque :
 - le paracétamol commercial en solution diluée dans l'éther
 - le para-aminophénol commercial en solution diluée dans l'éther
 - le paracétamol brut en solution diluée dans l'éther
 - le paracétamol recristallisé en solution diluée dans l'éther

B1) Donner l'équation de la réaction.

B2) Qu'est ce qu'un chauffage à reflux ? Généralement, quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ? Dessiner un montage légendé du chauffage à reflux.

B3) Quel est l'intérêt et le principe de la recristallisation ?

B4) Que désigne le sigle C.C.M. ?

Pourquoi fait-on un dépôt avec le produit de départ commercial et un dépôt avec le paracétamol commercial ? Comment vérifier la pureté du paracétamol obtenu ?

B5) Calcul du rendement de la synthèse.

B5)a) Sachant que l'anhydride éthanoïque est en excès, calculer la masse de paracétamol à recueillir théoriquement.

B5)b) Un élève a obtenu les masses suivantes : $m_{\text{brut}} = 12,1 \text{ g}$ et $m_{\text{recrist}} = 4,2 \text{ g}$

Calculer le rendement en paracétamol brut ainsi que le rendement de recristallisation.

En déduire le rendement global en paracétamol pur.

On donne les masses molaires (en g/mol) :

$M(\text{para-aminophénol})=109$ et $M(\text{paracétamol})=153$.

FIN DE L'ÉPREUVE