

SESSION DE 2005

**concours externe  
de recrutement de professeurs certifiés  
et concours d'accès à des listes d'aptitude (CAFEP)**

section : physique et chimie

composition de chimie avec applications

Durée : 5 heures

*Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

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

*Les candidats doivent indiquer sur leur copie, devant leurs réponses, la numération complète (chiffres et lettres) des questions de l'énoncé.*

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

*Les deux parties de ce problème sont indépendantes.*



**DONNÉES:**

Les grandeurs thermodynamiques indiquées dans les données seront supposées constantes dans le domaine de température considéré. Tous les gaz seront assimilés à des gaz parfaits.

**Numéros atomiques :** H = 1 ; C = 6 ; N = 7 ; O = 8 ; S = 16.

**Masses molaires atomiques (g. mol<sup>-1</sup>) :** H = 1,0 ; C = 12,0 ; N = 14,0 ; O = 16,0

**Constante des gaz parfaits :** R = 8,31 J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

**Pression standard :** P° = 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa.

**Composition centésimale molaire de l'air :** N<sub>2</sub> : 80 % ; O<sub>2</sub> : 20 %.

**Grandeurs standards de réactions :** à 298 K et P° = 1 bar.

Composés	O <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	SO <sub>3(g)</sub>	S <sub>(s)</sub>
Entropie molaire standard : S° (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	205		248	257	
Enthalpie standard de formation : Δ <sub>f</sub> H°(kJ.mol <sup>-1</sup> )	0		- 297	- 396	0
Capacité calorifique molaire à pression constante : C <sub>p</sub> ° (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	34,2	30,6	51,1		

**Constantes d'acidité :** à 298 K

H<sub>2</sub>S/HS<sup>-</sup> pK<sub>a1</sub> = 7,0 HS<sup>-</sup>/S<sup>2-</sup> pK<sub>a2</sub> = 12,0

H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> pK<sub>a1</sub> = 1,8 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pK<sub>a2</sub> = 7,2

**Produit ionique de l'eau :** pK<sub>e</sub> = 14

**Produits de solubilité :** à 298 K

ZnS pK<sub>s</sub> = 22,8 FeS pK<sub>s</sub> = 18,4

Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pK<sub>s</sub> = 13,8

**Constante globale de formation de complexes :** à 298 K

Ag(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup> lg β = 8,7

**Dissolution d'un gaz :** à 298 K

H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub> = H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub> K<sub>d</sub>° = 0,1

## ***Le bois et l'industrie de la pâte à papier***

**Introduction :** *La fabrication d'une pâte à papier de qualité nécessite une cellulose vierge. En Occident, jusqu'au XIXe siècle, le papier était fabriqué exclusivement à partir de vieux chiffons, de lin, de chanvre ou de coton, composés de cellulose pure et dont les autres constituants végétaux étaient éliminés au cours des opérations textiles antérieures. C'est à partir de la seconde moitié du XIXe siècle que le bois devint la principale matière première. Le bois est constitué principalement de cellulose mais aussi de lignines qui représentent de 20 à 30 % de la biomasse végétale. Les lignines sont des polymères phénoliques, peu sensibles à la dégradation biologique, qui contribuent au port vertical des végétaux. Elles sont également responsables du phénomène de jaunissement du papier et doivent être éliminées au cours du procédé industriel de fabrication. Insolubles dans l'eau, les lignines sont dégradées chimiquement selon deux grands procédés :*

*Procédé alcalin (procédé KRAFT): le bois est placé dans un cuiseur à 170°C pendant 2 à 5 heures en présence d'une solution de soude et de sulfure de sodium. Les lignines, fortement modifiées chimiquement, sont alors solubles dans le jus d'extraction.*

*Procédé acide (procédé au bisulfite) : principalement appliqué au bois de conifère, le procédé acide utilise comme agent de cuisson une solution d'hydrogénosulfite et d'hydrogénobisulfite d'ammonium qui transforme " à chaud " le polymère en acides lignosulfoniques solubles.*

*L'industrie papetière produit en moyenne dans le monde 140 millions de tonnes de pâte à papier par an et élimine environ 50 millions de tonnes de lignines au cours de sa fabrication. Les lignines éliminées sont destinées pour plus de 90 % à la production d'énergie.*

*Cette industrie est une très grosse consommatrice d'eau. Elle est en outre responsable d'une pollution importante des eaux superficielles. L'impact des effluents sur l'environnement sont la couleur, la DBO (demande biologique en oxygène) et le pH.*

*Synthèse d'informations recueillies sur internet.*

### ***Partie A : Quelques composés minéraux intervenant dans l'élaboration de la pâte à papier.***

#### ***A.I- Architecture moléculaire.***

***A.I.1.a.*** A quel chimiste attribue-t-on la paternité de la classification périodique des éléments ?

***A.I.1.b.*** Replacer cette découverte dans son contexte historique et indiquer le principe de sa construction.

***A.I.1.c.*** Indiquer les positions respectives de l'oxygène et du soufre dans la classification.

***A.I.1.d.*** Que peut-on dire des propriétés chimiques de l'oxygène et du soufre ?

***A.I.2.a.*** Donner la structure de LEWIS du dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>.

***A.I.2.b.*** Donner la structure de LEWIS de l'ion hydrogénosulfite HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

***A.I.2.c.*** Par réaction avec le dioxyde de soufre, l'ion hydrogénosulfite donne l'ion hydrogénobisulfite, un composé non symétrique contenant une liaison S-S.



Donner la structure de LEWIS de l'ion hydrogénobisulfite.

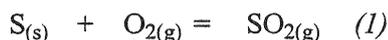
#### ***A.II - Oxydation du soufre.***

*La synthèse industrielle de l'acide sulfurique est réalisée à partir de l'oxydation du soufre par le dioxygène de l'air selon un procédé en plusieurs étapes. Une combustion totale du soufre est d'abord réalisée dans un four en présence d'un excès de dioxygène. A la sortie du four de grillage, le mélange gazeux contenant*

l'azote de l'air, le dioxyde de soufre et l'excès de dioxygène est ensuite transformé en trioxyde de soufre grâce à l'action d'un catalyseur solide, le pentoxyde de vanadium  $V_2O_5$ .

### **A.II.1 - Obtention du dioxyde de soufre $SO_2$ .**

La combustion totale du soufre par le dioxygène de l'air est représentée par l'équation bilan (1) :



Le dioxygène apporté par l'air est introduit en excès de sorte que l'on fait brûler  $n_0$  moles de soufre dans le four de façon à ne consommer que la moitié de la quantité initiale de dioxygène introduit.

**A.II.1.1.** Déterminer en fonction de la quantité initiale  $n_0$  en soufre, la quantité de chacun des gaz présents avant et après la combustion.

**A.II.1.2.** Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction de combustion qui sera supposée indépendante de la température.

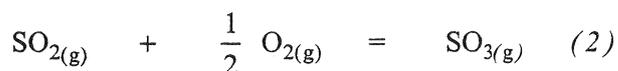
**A.II.1.3.** La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier et indiquer les conséquences éventuelles.

**A.II.1.4.** Un mélange, constitué de soufre et d'air en excès dans les proportions indiquées ci-dessus, entre à 298 K dans le four de combustion. On admet que, lors de la réaction, le système gazeux évolue de manière adiabatique et sous une pression constante  $P = 1$  bar.

Calculer la température finale de combustion adiabatique et isobare.

### **A.II.2 - Synthèse du trioxyde de soufre $SO_3$**

Les gaz restant après la combustion précédente des  $n_0$  moles de soufre sont refroidis après leur sortie du four. Avant l'introduction dans le réacteur, la composition molaire initiale du mélange gazeux est 10 % en  $O_2$ , 10 % en  $SO_2$  et 80 % en  $N_2$ . La synthèse de  $SO_3$  en phase gazeuse est réalisée à une température de 815 K en présence d'un catalyseur solide :  $V_2O_5$ .



**A.II.2.1.** On définit le rendement  $\rho$  de la synthèse comme étant le rapport entre la quantité de  $SO_2$  transformée et la quantité de  $SO_2$  initiale.

**A.II.2.1.a.** Dans les conditions expérimentales exposées ci-dessus, exprimer les quantités de matière en  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $SO_2$  et  $SO_3$  à l'équilibre en fonction de  $n_0$  et du coefficient d'avancement  $\xi$  de la réaction (2).

**A.II.2.1.b.** Exprimer le rendement  $\rho$  de la synthèse de  $SO_3$  en fonction de  $\xi$  et de  $n_0$ .

**A.II.2.1.c.** Donner l'expression du quotient réactionnel  $Q_r$  en fonction de la pression  $P$ , de la pression standard  $P^\circ$  et du rendement  $\rho$ .

**A.II.2.2.** Quelles sont les propriétés du catalyseur employé ? Le catalyseur modifie-t-il le rendement de la réaction (2) ?

**A.II.2.3.** On considère que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction (2) sont indépendantes de la température pour l'intervalle de température considéré.

**A.II.2.3.a.** Indiquer le nom de cette approximation couramment employée.

**Tournez la page S.V.P.**

**A.II.2.3.b.** Exprimer la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ$  en fonction de la température  $T$  et calculer sa valeur numérique à 815 K.

**A.II.2.3.c.** Quelle valeur prend le quotient réactionnel  $Q_r$  à l'équilibre ?

**A.II.2.4.** La synthèse est effectuée à la température  $T^\circ = 815$  K et sous une pression constante de 1 bar à partir d'un mélange initial constitué de 0,05 mole de  $O_2$ , 0,05 mole de  $SO_2$  et 0,4 mole de  $N_2$ . Par dissolution dans l'eau, on prélève à la sortie du réacteur les gaz  $SO_2$  et  $SO_3$ . A l'aide d'un dosage approprié, on détermine la quantité  $n_f = 0,0062$  mole de  $SO_2$  prélevé.

**A.II.2.4.a.** Déterminer la composition du mélange gazeux à la sortie du réacteur puis calculer le rendement  $\rho^\circ$  de la réaction dans ces conditions.

**A.II.2.4.b.** Calculer numériquement le quotient réactionnel  $Q_r$  à la sortie du réacteur et interpréter la valeur numérique obtenue.

**A.II.2.5.** L'équilibre (2) est intégralement décrit par un ensemble de 6 paramètres intensifs facteurs de l'équilibre : la température  $T$ , la pression totale  $P$  et les fractions molaires  $x_{SO_2}$ ,  $x_{O_2}$ ,  $x_{SO_3}$ ,  $x_{N_2}$  des constituants présents dans le mélange gazeux.

**A.II.2.5.a.** Montrer qu'il existe à l'équilibre, dans les conditions de la synthèse décrite ci-dessus 4 relations indépendantes entre ces paramètres.

**A.II.2.5.b.** Calculer la variance du système dans ces conditions.

**A.II.2.5.c.** Justifier que le rendement de la synthèse soit imposé par le choix de la pression totale et de la température.

**A.II.2.6.** A partir des conditions expérimentales décrites au 2.4, on cherche à déterminer l'influence de la pression et de la température sur le rendement de la synthèse de  $SO_3$ .

**A.II.2.6.a.** Indiquer l'influence d'une augmentation de la température sur la constante thermodynamique  $K^\circ$ .

Pourquoi refroidit-on le mélange gazeux obtenu par combustion du soufre avant de le diriger vers le réacteur de synthèse de  $SO_3$  ?

**A.II.2.6.b.** Indiquer l'influence d'une augmentation de pression sur le quotient réactionnel  $Q_r$ .

### **A.III - Les composés du soufre en solution aqueuse.**

#### **A.III.1 - Dissolution du sulfure d'hydrogène dans l'eau.**

Le sulfure d'hydrogène est un gaz très soluble dans l'eau. On fait buller  $H_2S$  gazeux sous la pression de 1 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée. La concentration de  $H_2S$  dans l'eau est alors de  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . En solution aqueuse,  $H_2S$  est un diacide faible caractérisé par ses  $pK_a$  :  $pK_{a1} = 7,0$  et  $pK_{a2} = 12,0$ .

**A.III.1.1.** Déterminer le pH de cette solution ainsi que les concentrations molaires de toutes les espèces en solution.

**A.III.1.2.** A un litre de la solution précédente, on ajoute (sans variation de volume)  $10^{-2}$  mole d'un sel très soluble, le nitrate de zinc  $Zn(NO_3)_2$ .

Y-a-t-il précipitation de sulfure de zinc ?

**A.III.1.3.** On peut faire varier le pH de la solution par addition d'acide fort ou de base forte tout en maintenant la saturation de  $H_2S$ . On admet donc que la concentration molaire en  $H_2S$  reste égale à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  indépendamment du pH obtenu.

Dans quel domaine de pH doit-on maintenir la solution pour que 99 % du zinc soit précipité sous la forme de sulfure de zinc ?

**A.III.1.4.** On dispose d'un litre d'une solution saturée en  $H_2S$ , contenant  $10^{-2}$  mole d'ions  $Fe^{2+}$  et  $10^{-2}$  mole d'ions  $Zn^{2+}$ . On souhaite séparer les deux ions métalliques par précipitation sélective sous la forme de sulfures métalliques.

Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter sélectivement 99 % de l'un des ions sans faire précipiter l'autre ?

**A.III.2 - Dosage pH métrique d'une solution de sulfure d'hydrogène.**

Une solution aqueuse de sulfure d'hydrogène de concentration  $C_0$  est obtenue par dissolution partielle du gaz  $H_2S$  dans un volume  $V_0 = 100,0$  mL d'eau distillée. Cette solution est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration  $C = 1,00$  mol.L $^{-1}$ . On relève le pH de la solution en fonction du volume  $V$  de soude introduit. La figure 1 fournie dans l'annexe I correspond à la simulation du dosage. Pour cette question, l'équilibre de  $H_2S$  en solution avec sa forme gazeuse est négligée.

**A.III.2.1.** Faire un schéma du dispositif de dosage pH-métrique, en précisant la nature et le rôle des électrodes utilisées.

**A.III.2.2.** Pour quelle(s) raison(s) n'observe-t-on qu'un seul saut de pH ?

**A.III.2.3.** Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. La réaction est-elle totale ? Justifier.

**A.III.2.4.** Le saut de pH est observé pour un volume  $V_e = 8,0$  mL. Déterminer numériquement  $C_0$ .

**A.III.2.5.** Retrouver par le calcul, le pH de la solution pour  $V = V_e$ .

**A.III.3 - Les ions sulfite en solution aqueuse.**

Les ions  $Ag^+$  en solution donnent avec les ions sulfite  $SO_3^{2-}$  un précipité blanc de sulfite d'argent  $Ag_2SO_3$ . En présence d'un excès d'ions sulfite, ce dernier se dissout par formation d'un complexe en anion commun  $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ . On négligera dans cette question les propriétés basiques de  $SO_3^{2-}$  au sens de BRÖNSTED.

**A.III.3.1.** Donner l'équation de dissolution du précipité  $Ag_2SO_3$  par formation du complexe  $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$  et indiquer la valeur de la constante thermodynamique de cette réaction ?

**A.III.3.2.** Montrer que la solubilité  $S$  du sulfite d'argent dans une solution contenant des ions sulfite est donnée par relation :

$$2.S = \frac{K_s^{1/2}}{[SO_3^{2-}]^{1/2}} + \beta.K_s^{1/2}.[SO_3^{2-}]^{3/2}$$

**A.III.3.3.** La figure 2 donnée en annexe I représente le  $\lg(S)$  en fonction de  $pSO_3 = -\lg([SO_3^{2-}])$ . Le  $\lg( )$  signifie le logarithme décimal.

**A.III.3.3.a.** Interpréter qualitativement l'évolution de la solubilité de  $Ag_2SO_3$  en fonction de  $pSO_3$ .

**A.III.3.3.b.** Que représentent les portions de droites notées **a** et **b** ?

**A.III.3.3.c.** Par lecture sur la courbe, déterminer la valeur de  $pSO_3$  séparant les domaines de prédominance respectifs de  $Ag^+$  et  $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ .

**A.III.3.4.** On dispose de deux bouteilles contenant pour l'une, une solution **A** de sulfite de sodium  $Na_2SO_3$  ( $0,10$  mol.L $^{-1}$ ) et pour l'autre, une solution **B** de nitrate d'argent  $AgNO_3$  ( $0,10$  mol.L $^{-1}$ ). On réalise les deux expériences suivantes :

• *Première expérience* : A 10 mL de solution **B** de nitrate d'argent, on ajoute quelques gouttes de la solution **A** . La quantité d'ions sulfite ajoutée est évaluée à  $10^{-7}$  mole. Il apparaît un précipité blanc de sulfite d'argent.

**A.III.3.4.a.** Interpréter qualitativement la première expérience. Calculer la quantité de précipité formé et la concentration des espèces  $\text{Ag}^+$  et  $\text{SO}_3^{2-}$  à l'équilibre.

**A.III.3.4.b.** Vérifier a posteriori que l'on peut négliger la formation du complexe  $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ .

• *Deuxième expérience* : A 10 mL de la solution **A**, on ajoute quelques gouttes de la solution **B**. La quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  ajoutée est évaluée à  $10^{-7}$  mole. La solution reste limpide.

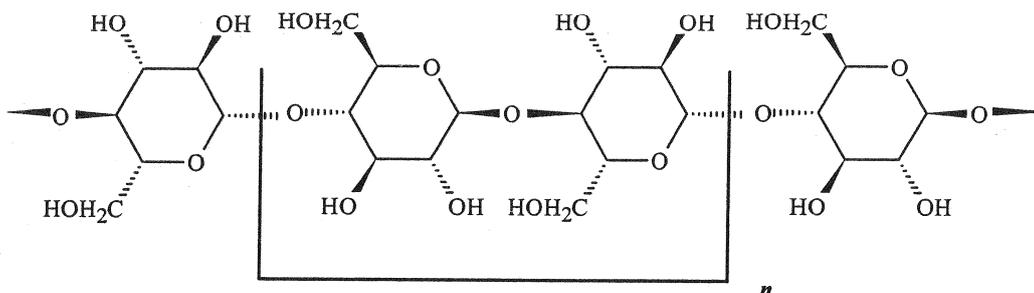
**A.III.3.4.c.** A partir d'un calcul de la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{SO}_3^{2-}$  à l'équilibre, montrer que dans la deuxième expérience, le précipité ne peut pas se former.

**A.III.3.4.d.** Vérifier a posteriori que le complexe  $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  est majoritaire devant les ions  $\text{Ag}^+$ .

**Partie B : Quelques constituants organiques intervenant dans l'élaboration de la pâte à papier.**

**B.I - La cellulose :**

La cellulose est un polymère linéaire du glucose dont les unités sont attachées les unes aux autres par des liaisons 1,4- $\beta$ -glycosidiques. Les fibres de cellulose sont constituées par un ensemble de fibrilles liées par des liaisons hydrogènes et dont le nombre d'unités glucose est voisin de 5000. Le bois, le coton, la paille sont principalement constitués de cellulose.

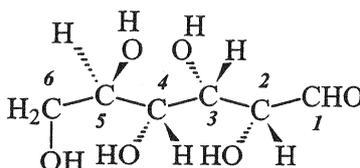


chaîne de cellulose

Le papier de qualité est composé de cellulose pure dont on augmente la solidité mécanique par un procédé d'encollage à la collophane. Cependant, la cellulose est sensible aux acides minéraux qui ont tendance, avec le temps, à hydrolyser les liaisons glycosidiques.

**B.I.1 - Stéréochimie du glucose :**

**B.I.1.1.** La forme ouverte du D-glucose est représentée ci-dessous en perspective décalée :

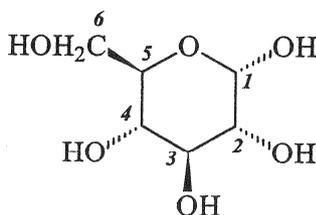


**B.I.1.1.a.** Donner le nom officiel de la molécule de D-glucose

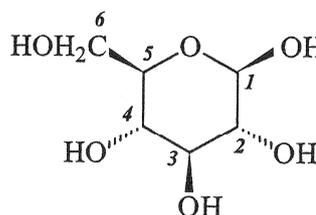
**B.I.1.1.b.** Donner la formule de cette molécule en projection de FISCHER.

**B.I.1.1.c.** La configuration *D* en projection de FISCHER est indiquée par la position du groupement hydroxyle sur le carbone 5 de la molécule de D-glucose. Déterminer la configuration *R* ou *S* de ce carbone à l'aide des règles de CAHN, INGOLD et PRELOG.

**B.I.1.2.** En solution, le D glucose existe principalement sous deux formes cycliques, en équilibre :  $\alpha$ D-glucopyranose ( forme  $\alpha$  ) et  $\beta$ D-glucopyranose ( forme  $\beta$  ). La forme ouverte est alors en très faible proportion.



forme  $\alpha$



forme  $\beta$

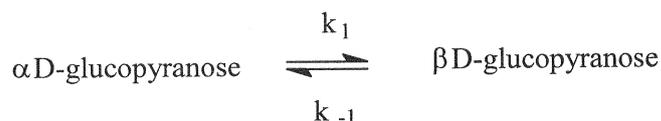
**B.I.1.2.a.** Quelle relation stéréochimique lie les formes cycliques  $\alpha$  et  $\beta$  ?

**B.I.1.2.b.** En prenant soin de préciser la position des substituants, représenter la forme  $\beta$  dans sa conformation la plus stable.

**B.I.1.2.c.** Sans détailler le mécanisme indiquer la nature et la position des fonctions dans la molécule de D-glucose ouverte responsables de la cyclisation. On écrira une équation bilan simplifiée de la réaction de cyclisation en indiquant le nom de la fonction obtenue.

**B.I.2 - Cinétique de la mutarotation du glucose :**

L'équilibre de mutarotation de la forme cyclisée du D-glucose en isomère  $\alpha$  et isomère  $\beta$  est suivie par polarimétrie.



Dans une fiole jaugée de 100 mL, on place environ 60 mL d'eau distillée puis  $m_0 = 10,0$  g, pesés avec précision, de  $\alpha$ D-glucopyranose cristallisé ( $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$ ). On agite jusqu'à dissolution complète et on ajoute alors 10 mL d'acide chlorhydrique à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  (catalyseur) : le chronomètre est immédiatement déclenché. Le volume de la fiole est complété par de l'eau distillée. La solution est versée dans une cuve de longueur  $L = 20$  cm puis placée dans un polarimètre de LAURENT où l'on suit l'évolution temporelle de l'angle  $\theta$  de déviation rotatoire :

t ( minute)	2	5	10	15	30	60	$\infty$
$\theta$ ( degré )	21,9	21,1	19,9	18,8	16,3	13,2	10,1

$c_0$  désigne la concentration molaire totale en D-glucose. On appelle  $x$  la fraction molaire de la forme  $\beta$  à l'instant  $t$  ;  $x_e$  désignant la fraction molaire de la forme  $\beta$  lorsque l'équilibre est atteint. La forme ouverte du D-glucose, en très faible proportion, sera négligée. Compte tenu des conditions expérimentales adoptées,  $x = 0$  à l'instant initial  $t = 0$ .

**B.I.2.1.** L'angle  $\theta$  de déviation rotatoire de la solution est exprimé par la loi de BIOT :

$$\theta = L \cdot \left\{ \left[ \theta_{\alpha}^0 \right] \cdot \alpha + \left[ \theta_{\beta}^0 \right] \cdot \beta \right\}$$

Dans cette expression, les concentrations molaires des formes fermées du glucose sont simplement notées  $\alpha$  et  $\beta$ . Pour les applications numériques, la longueur de la cuve, notée  $L$ , sera prise en décimètre. Dans ces conditions, les valeurs numériques des pouvoirs rotatoires spécifiques des formes  $\alpha$  et  $\beta$  sont :

$$[\theta_{\alpha}^0] = 20,2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot ^{\circ} \quad [\theta_{\beta}^0] = 3,37 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot ^{\circ}$$

**BI.2.1.a.** Indiquer le principe de mesure d'un angle de déviation rotatoire à l'aide d'un polarimètre de LAURENT.

**BI.2.1.b.** Proposer une autre méthode physique, utilisée classiquement en cinétique chimique, dont l'évolution de la grandeur mesurée suit une loi similaire à la loi de BIOT.

**BI.2.1.c.** On désigne par  $\theta$ , l'angle de déviation rotatoire à l'instant  $t$ ,  $\theta_0$  l'angle à l'instant initial et  $\theta_e$  l'angle obtenu lorsque la réaction est terminée.

Montrer que le rapport,  $\frac{\theta - \theta_e}{\theta_0 - \theta_e}$  s'exprime simplement en fonction des fractions molaires  $x$  et  $x_e$ .

**BI.2.2.** L'intégration de la loi cinétique est réalisée en admettant que l'ordre partiel par rapport aux constituants est égal à 1. Les constantes de vitesse  $k_{-1}$  et  $k_1$  sont respectivement associées à la formation des isomères  $\alpha$  et  $\beta$ .

**B.I.2.2.a.** Exprimer la vitesse d'apparition du  $\beta$ D-glucopyranose en fonction de  $c_0$ ,  $x$ ,  $k_1$  et  $k_{-1}$ .

**B.I.2.2.b.** Montrer que la fraction molaire de la forme  $\beta$ , vérifie une équation différentielle du type :

$$\tau \cdot \frac{dx}{dt} + x = A$$

Déterminer les constantes  $\tau$  et  $A$  en fonction de  $k_1$  et  $k_{-1}$  et indiquer leur signification.

**B.I.2.2.c.** Intégrer l'équation différentielle et trouver une relation entre  $x$ ,  $t$ ,  $k_1$  et  $k_{-1}$ .

**B.I.2.3.** Montrer que l'exploitation graphique de la fonction  $\ln(\theta - \theta_e)$  en fonction du temps permet de retrouver la constante  $\tau$ . Calculer numériquement sa valeur.

**B.I.2.4.** Retrouver à l'aide des données expérimentales la valeur numérique de  $x_e$ .

**B.I.2.5.** Déterminer les valeurs numériques des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$ .

### **B.I.3 - Caractère réducteur du glucose.**

*Le glucose est qualifié de sucre réducteur, c'est à dire que la fonction aldéhyde de la forme ouverte du D-glucose peut être oxydée sélectivement en acide gluconique ou en ion gluconate selon le pH de la solution.*

**B.I.3.1.** Le diagramme E-pH simplifié du glucose est proposé en annexe 2. La concentration totale maximale est égale à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Toutes les espèces sont considérées comme solubles et il y a égalité des concentrations sur les droites frontières.

**B.I.3.1.a.** Écrire la formule semi-développée de l'acide gluconique. Quelle est la forme majoritaire à  $\text{pH} = 10$  ?

**B.I.3.1.b.** Indiquer un test caractéristique permettant de mettre en évidence le caractère réducteur du D-glucose.

**B.I.3.2.** Le diagramme E-pH simplifié de l'iode est proposé en annexe 2. La concentration totale maximale en élément iode est égale à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Toutes les espèces sont considérées comme solubles et il y a égalité des concentrations de l'élément iode sur les droites frontières.

**B.I.3.2.a.** Écrire les demi-équations red/ox correspondant aux droites notées 1,2 et 3.

**B.I.3.2.b.** Calculer le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$ .

**B.I.3.2.c.** Calculer le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ .

**B.I.3.2.d.** Une solution aqueuse de diiode perd sa coloration quand on lui ajoute de l'hydroxyde de sodium. Traduire cette observation par une équation bilan. Quelles sont alors les espèces majoritaires ?

**B.I.3.3.** Montrer qu'une solution de diiode, placée à  $\text{pH} = 10$ , oxyde le glucose de manière quantitative. Écrire l'équation bilan de la réaction.

### **B.I.4 - Hydrolyse acide de la cellulose.**

La cellulose est hydrolysée par une solution aqueuse d'acides minéraux pour donner son monomère constitutif, le D-glucose. On réalise le protocole de dosage suivant :

(i) On verse dans un petit erlenmeyer 5 mL d'acide sulfurique concentré et 10 mL d'eau auxquels on ajoute 1,0 gramme de papier filtre, pesé avec précision. Après hydrolyse de la cellulose, on verse le contenu de la solution dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on complète par de l'eau. Soit  $S$  la solution ainsi constituée.

(ii) On prélève un volume  $V_1 = 20 \text{ mL}$  de la solution  $S$  que l'on verse dans un becher dans lequel on ajoute

20 mL de soude à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  et 20 mL d'une solution de diiode à  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution est incolore et le pH, mesuré à l'aide d'un papier pH, est égal à 10.

(iii) Au bout de 30 minutes, on ajoute 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution prend alors une teinte brunâtre. Le contenu du becher est dosé par une solution de thiosulfate de sodium à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Au virage de l'indicateur coloré, le volume de thiosulfate de sodium ajouté est  $V_e = 10,7 \text{ mL}$ .

**B.I.4.1.** Sous quelle forme chimique se retrouve le glucose à la fin de l'étape (ii) ?

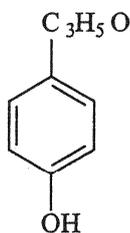
**B.I.4.2.** Écrire l'équation de dosage par les ions thiosulfate réalisé lors de l'étape (iii).

**B.I.4.3.** A partir d'un bilan de matière, réalisé sur le diiode introduit, calculer la quantité de glucose contenu dans la solution *S*.

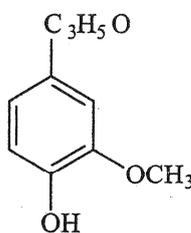
**B.I.4.4.** Le papier d'un filtre à café est composé à 98 % de cellulose. Commenter le bilan de la réaction d'hydrolyse en milieu acide dans les conditions expérimentales choisies.

## **B.II - Synthèse d'un fragment monomère de la lignine : l'alcool coumarylique.**

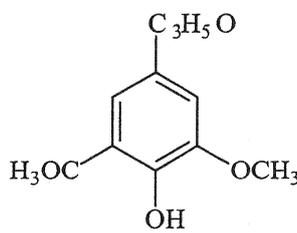
Les lignines sont des polymères phénoliques de masse molaire élevée et dont la composition varie selon l'espèce végétale, l'âge de la plante et la nature (saine ou infectée) des tissus considérés. La biosynthèse des lignines résulte de la polymérisation oxydative de trois alcools phénoliques : l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique.



*Alcool coumarylique*



*Alcool coniférylique*



*Alcool sinapylique*

On se propose ici de réaliser la synthèse de l'alcool coumarylique à partir du phénol.

### **B.II.1 - Obtention du composé C**

**B.II.1.1.** On introduit le phénol (hydroxybenzène) dans une solution aqueuse de soude puis on ajoute goutte à goutte de l'iodométhane. Après réaction et purification, on isole le composé *A*.

**B.II.1.1.a.** Justifier le caractère acide du phénol.

**B.II.1.1.b.** Donner le mécanisme de formation de *A*.

**B.II.1.2.** L'addition de chlorure d'éthanoyle (chlorure de l'acide éthanoïque) en présence de trichlorure d'aluminium au composé *A* conduit après hydrolyse acide et extraction aux composés *B* et *B'*, deux isomères principalement formés. On isole le composé *B* possédant le plus faible encombrement stérique.

**B.II.1.2.a.** Donner les formules semi-développées de *B* et *B'*.

**B.II.1.2.b.** Indiquer l'action du trichlorure d'aluminium.

**B.II.1.2.c.** Justifier la régiosélectivité de la réaction à partir de l'écriture d'un intermédiaire réactionnel bien choisi.

**B.II.1.2.d.** Proposer une méthode permettant d'isoler le composé *B*.

### **B.II.2 - Synthèse et analyse du composé C.**

Le composé *B*, placé en milieu basique est opposé au méthanal. On obtient *C* de formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$  et dont le spectre RMN est donné en annexe 3.

**B.II.2.1.** A partir du spectre RMN de **C** :

**B.II.2.1.a.** Quelles informations sur le spectre RMN de **C** permettent de retrouver le nombre de protons portés par le noyau aromatique ? Justifier.

**B.II.2.1.b.** A quel groupement peut on attribuer le signal à 3,6 ppm.

**B.II.2.1.c.** Justifier la forme des signaux à 2,4 ppm et 3,7 ppm.

**B.II.2.1.d.** Retrouver la formule semi-développée de **C**.

**B.II.2.2.** Écrire le mécanisme de la réaction au cours de laquelle le composé **C** est formé.

**B.II.3 - Obtention de l'alcool coumarylique.**

**B.II.3.1.** Le composé **C**, mis en présence d'acide iodhydrique donne **D** et de l'iodométhane. L'action sur **D** du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) dans l'éthanol, conduit après hydrolyse puis extraction à **E**. Le composé **E**, chauffé à reflux en présence d'acide sulfurique, donne l'alcool coumarylique **F** de formule brute  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

**B.II.3.1.a.** Écrire les formules semi-développées de **D**, **E** et **F**.

**B.II.3.1.b.** Compte tenu de la stratégie de synthèse permettant l'obtention de **F** à partir du phénol, justifier l'intérêt de la réaction conduisant au composé **B**.

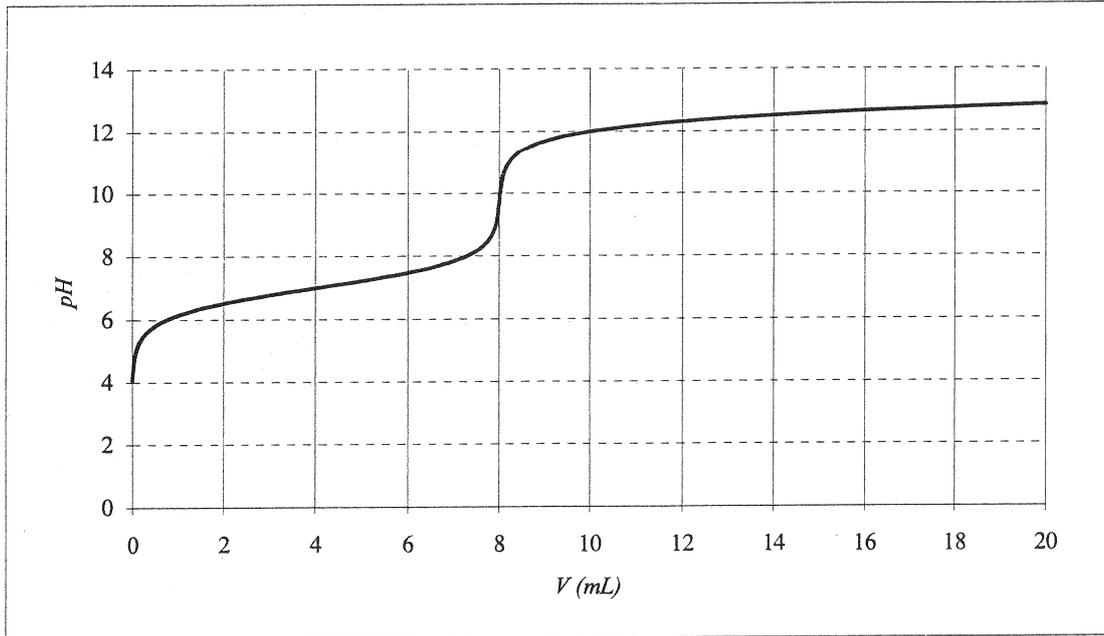
**B.II.3.1.c.** Détailler le principe d'un montage à reflux et indiquer son intérêt.

**B.II.3.1.d.** Justifier la régiosélectivité de la réaction conduisant de **E** à **F**.

**Annexe 1 :**

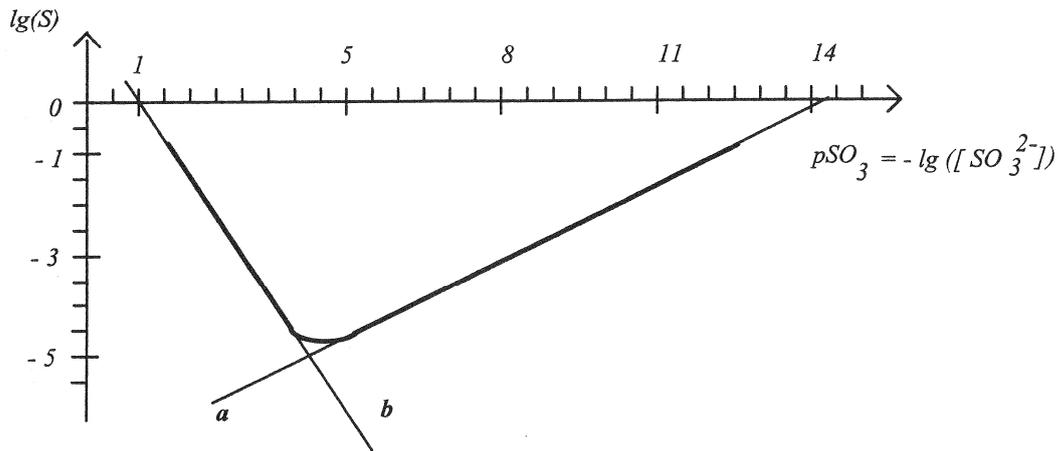
**Dosage pH-métrique :**

Dosage de 100 mL de sulfure d'hydrogène de concentration  $C_0$  par de l'hydroxyde de sodium  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .



*figure 1*

**Evolution de la solubilité du sulfite d'argent  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  en fonction du  $p\text{SO}_3$  :**



*figure 2*

Annexe 2 :

Diagramme potentiel-pH de l'iode:

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément iode est tracé pour une concentration maximale en élément iode égale à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Toutes les espèces sont considérées comme solubles et il y a égalité des concentrations de l'élément iode sur la frontière.

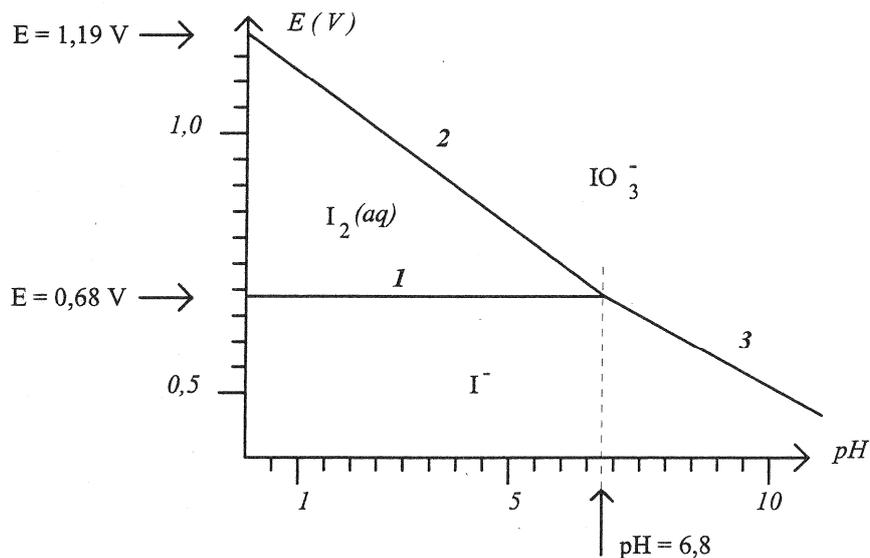
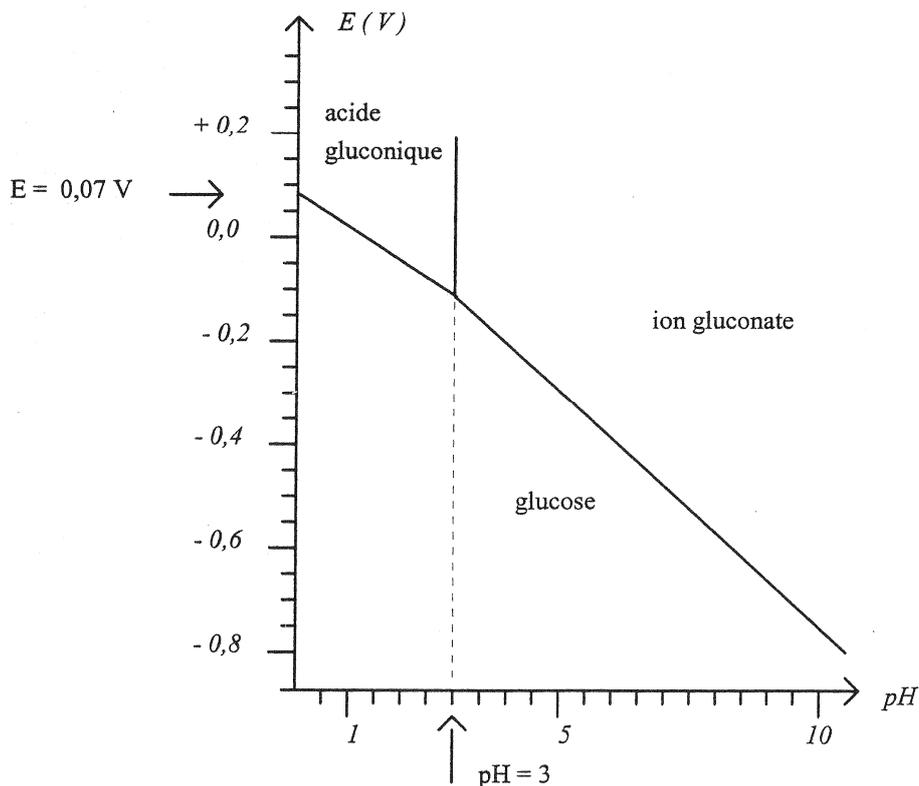


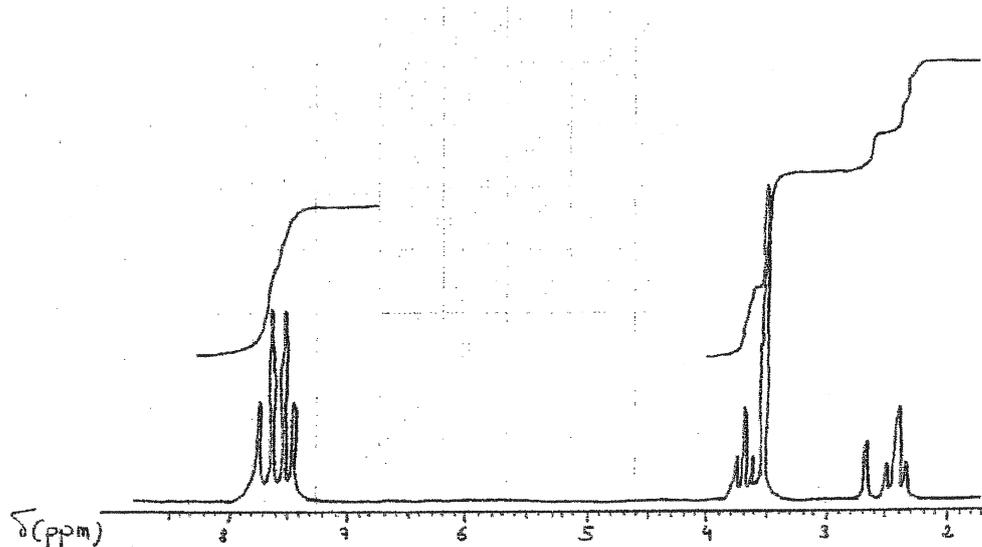
Diagramme potentiel-pH du glucose :

Le diagramme potentiel-pH simplifié du "glucose" est tracé pour une concentration maximale égale à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Toutes les espèces sont considérées comme solubles et il y a égalité des concentrations sur la frontière.



*Annexe 3 :*

*Simulation du spectre RMN du composé C :*



*Déplacements chimiques de protons indiqués en gras : référence le TMS (tétraméthylsilane).*

Alcanes	<b>R-CH<sub>3</sub></b>	0,8 à 1,0 ppm
	<b>R-CH<sub>2</sub>-R'</b>	1,2 à 1,4 ppm
	<b>R<sub>3</sub>CH</b>	1,4 à 1,7 ppm
Alcènes	<b>R-HC=CH-R'</b>	5 à 6 ppm
Aromatiques	<b>C-H</b>	6 à 8 ppm
Cétones	<b>R(C=O)-CH<sub>3</sub></b>	2 à 2,6 ppm
	<b>R-CH<sub>2</sub>(C=O)-R'</b>	3 à 4 ppm
Etheroxydes	<b>R-O-CH<sub>3</sub></b>	3,5 à 4 ppm
Esters	<b>R(C=O)-O-CH<sub>2</sub>-R'</b>	4 à 5 ppm
	<b>R<sub>2</sub>CH(C=O)-O-R'</b>	2 à 3 ppm
Alcools	<b>R<sub>3</sub>C-O-H</b>	1 à 6 ppm