

PARTIE B

CHIMIE INORGANIQUE

Dosage de solutions de phénol et de paranitrophénol et étude d'un explosif produit à partir du phénol

Cette partie comporte quatre études :

- 1. Étude du protocole de dosage d'une solution de phénol**
- 2. Dosage d'une solution de paranitrophénol par pH-métrie**
- 3. Dosage d'une solution de paranitrophénol par spectrométrie d'absorption moléculaire**
- 4. Étude de la décomposition de l'acide picrique**

Toutes les données relatives aux différentes questions sont placées à la fin du sujet.

1. Étude du protocole de dosage d'une solution de phénol

Le phénol est un polluant qu'il convient de doser dans certaines eaux résiduaires.

Pour cela on utilise la propriété suivante : le phénol, mis en présence d'un excès de dibrome conduit, par substitution électrophile, à la formation d'un dérivé bromé trisubstitué: le 2,4,6-tribromophénol et à la libération de bromure d'hydrogène (réaction chimique (1)). L'excès de dibrome mis en contact avec de l'iodure de potassium, libère du diiode (réaction chimique (2)) qui sera ensuite titré par une solution étalon de thiosulfate de sodium (réaction chimique (3)).

1.1. Écrire l'équation de la réaction chimique de substitution électrophile (1).

1.2. Donner la relation qui lie la quantité de matière de phénol analysée aux quantités de thiosulfate versé et de dibrome initial en excès.

Le dibrome utilisé pour la substitution électrophile est en fait formé in situ, en mettant en présence une solution contenant des ions Br^- et une solution contenant des ions BrO_3^- en milieu acide (réaction (0)).

1.3. Quels sont les noms des ions Br^- et des ions BrO_3^- ?

1.4. Quel est le nombre d'oxydation de l'élément brome dans chacun de ces deux ions ?

1.5. Donner le schéma de Lewis et la géométrie de l'ion BrO_3^- .

1.6. Donner l'équation de la réaction de formation du dibrome.

1.7. De quel type de réaction s'agit-il ?

1.8. Montrer que la constante d'équilibre K° associée à cette réaction est égale à $K^\circ = 10^{35}$ si on considère dans l'équation chimique un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour l'ion BrO_3^- .

1.9. On place dans un erlenmeyer :

- 50 mL d'eau
- 20 mL de solution de $(K^+ + BrO_3^-)$ à $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$
- 20 mL de solution de $(K^+ + Br^-)$ à $0,850 \text{ mol.L}^{-1}$
- 10 mL d'acide sulfurique ($2 H^+ + SO_4^{2-}$) à 2 mol.L^{-1}

1.9.1. Déterminer les concentrations initiales en ions Br^- , BrO_3^- et H^+_{aq} . Quel est le réactif limitant ?

1.9.2. Déterminer, en faisant les approximations légitimes, les concentrations à l'équilibre en Br^- , H^+_{aq} , Br_2 et BrO_3^- . Que pouvez-vous dire concernant la valeur obtenue pour la concentration des ions BrO_3^- ?

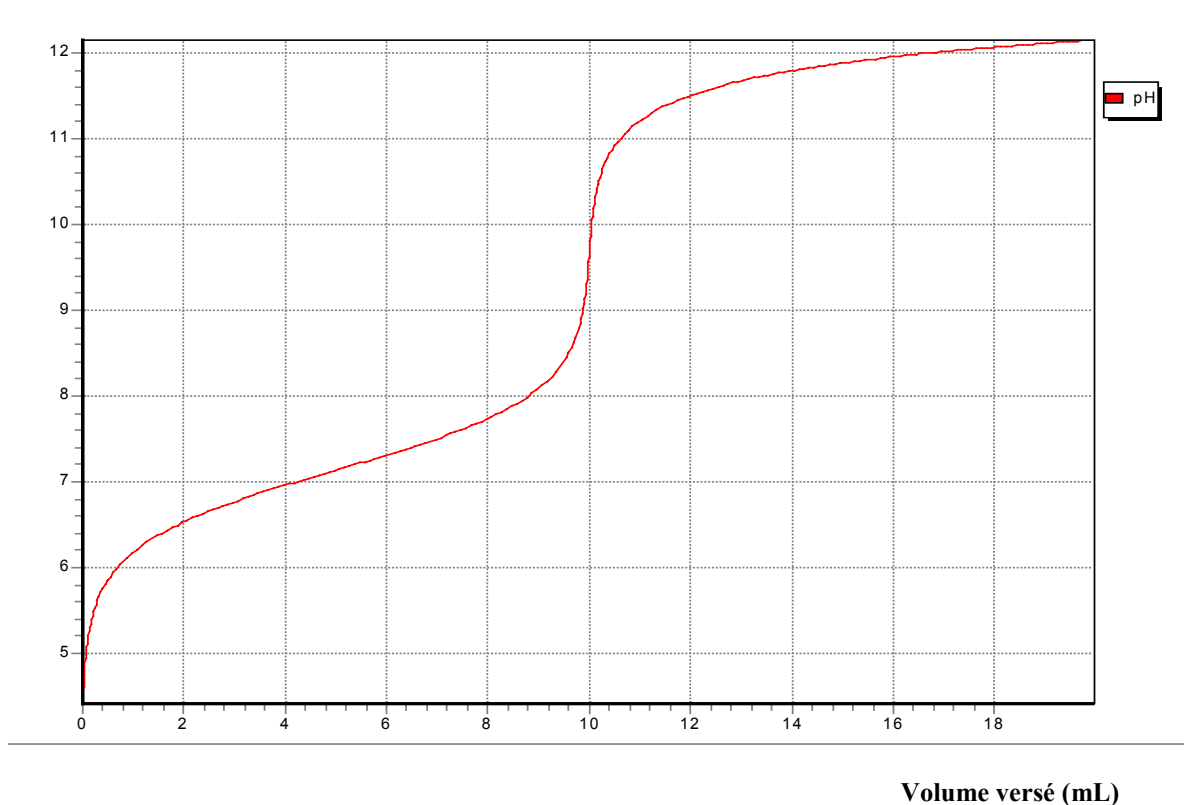
2. Dosage d'une solution de paranitrophénol par pH-métrie

Le paranitrophénol (4-nitrophénol) est un polluant organique qu'il importe de surveiller dans les eaux naturelles et surtout dans l'eau potable. En effet, il se forme naturellement lors de la biodégradation d'un insecticide, le parathion, et, à son tour, subit une biodégradation pour donner du 4-nitrocatechol. Une exposition excessive au paranitrophénol peut provoquer une méthémoglobinémie : un pourcentage anormalement élevé du fer de l'hémoglobine se trouve à l'état de Fer (III) au lieu de Fer (II), ce qui diminue la capacité du sang à transporter l'oxygène dans les cellules.

On se propose de déterminer la concentration C d'une solution aqueuse de paranitrophénol (ou 4-nitrophénol) par pH-métrie.

Pour cela on titre une prise d'essai de volume $E = 50,00 \text{ mL}$ de solution de paranitrophénol par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. On suit l'évolution du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé et on obtient le graphe n° 1. On notera V_0 le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence du titrage.

Graphe n°1



2.1. Donner l'équation de la réaction mise en jeu lors du dosage et déterminer sa constante d'équilibre.

2.2. A partir du graphe n° 1, retrouver, en justifiant les réponses, le pK_A du paranitrophénol ainsi que la concentration C de la solution de paranitrophénol (**feuille annexe à rendre dans le Dossier-Réponses**).

2.3. Calculer les valeurs du pH initial et du pH à l'équivalence du dosage. Justifier les conditions d'utilisation des formules employées.

2.4. Le saut de pH à l'équivalence étant peu marqué, on préfère exploiter les mesures en utilisant la méthode de Gran, méthode détaillée ci-dessous. On notera HA l'acide paranitrophénol et A^- sa base conjuguée.

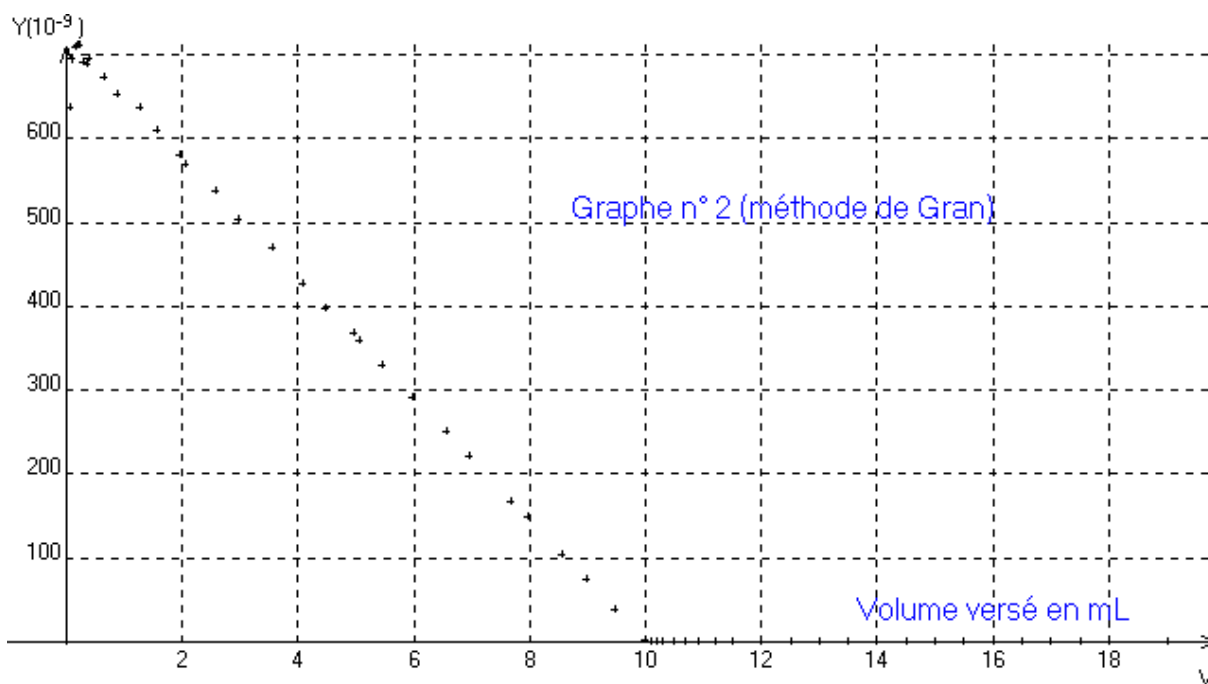
2.4.1. Exprimer, avant l'équivalence, les concentrations en HA et en A^- en fonction de C , C_0 , E et V (V étant le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé) puis en fonction de C_0 , E , V_0 et V .

2.4.2. En déduire, avant l'équivalence, l'expression de la concentration en ions hydronium, $[H_3O^+]$, en fonction de V_0 , V et K_A .

2.4.3. Montrer que le produit $V.[H_3O^+]$ est, avant l'équivalence, une fonction affine de V dont on donnera l'expression.

2.4.4. Le graphe n° 2 correspond à la représentation graphique de $Y = V.[H_3O^+]$ en fonction de V . Indiquer sur le graphe comment on peut déterminer le volume équivalent V_0 en justifiant votre construction sur la feuille annexe, **à rendre dans le Dossier-Réponses**.

Graphe n° 2



3. Dosage d'une solution de paranitrophénol par spectrométrie d'absorption moléculaire

Les eaux analysées pouvant être des milieux complexes, on utilisera la méthode des ajouts dosés.

On dispose d'une solution étalon E de paranitrophénol de concentration $C_E = 100 \mu\text{g.mL}^{-1}$.

On appelle S la solution à analyser.

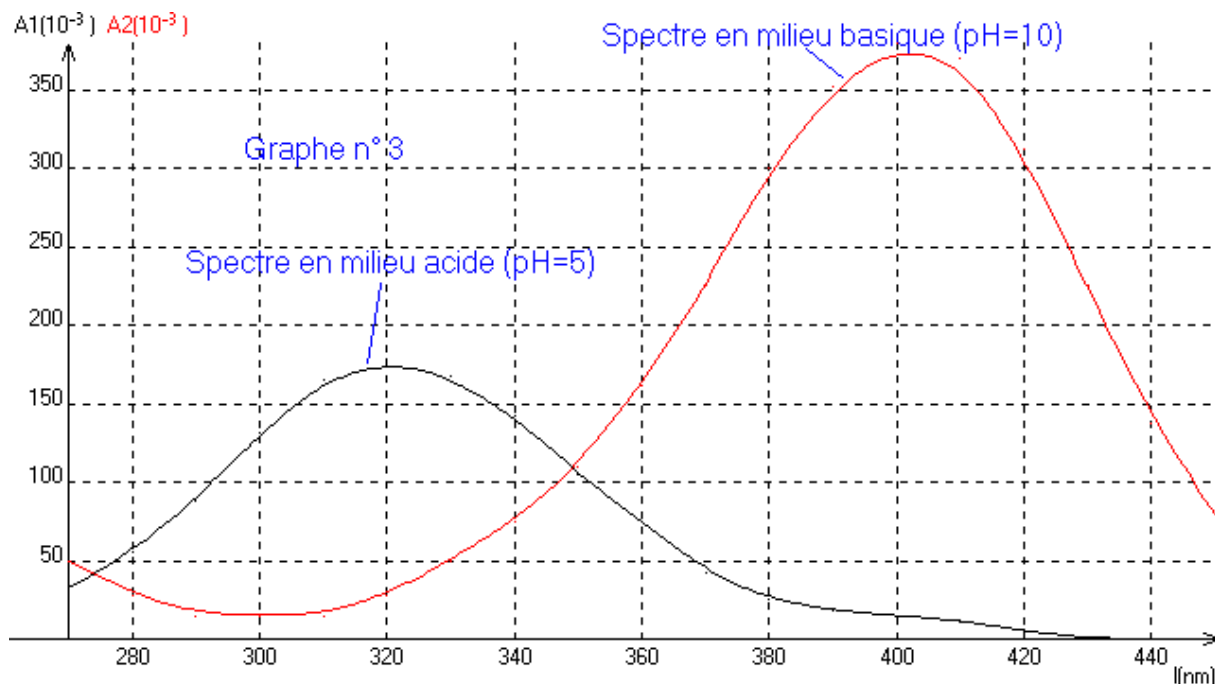
On prépare une série de fioles de 100 mL numérotées 0 à 4 et on mesure l'absorbance A des différentes solutions à la longueur d'onde $\lambda = 400 \text{ nm}$, l'essai à blanc est réalisé avec de l'eau déminéralisée.

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Fioles n°	0	1	2	3	4
Volume de solution E (V_E) en mL	0	1	2	3	4
Volume de solution S (V_S) en mL	50	50	50	50	50
Tampon pH = 10,4	q.s.p 100 mL				
Absorbance A_i à la longueur d'onde $\lambda = 400 \text{ nm}$	0,280	0,346	0,412	0,478	0,544

On dispose d'autre part des spectres d'absorption de solutions de paranitrophénol de concentration $c = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ d'une part, en milieu acide (pH=5) et d'autre part, en milieu basique (pH=10). Ces spectres sont représentés sur le graphe n° 3.

Graphe n° 3



3.1. Sous quelle forme se présente le paranitrophénol à pH = 10,4 ? Expliquer pourquoi la couleur de la solution de paranitrophénol est jaune à pH = 10,4.

3.2. Sous quelle forme se présente le paranitrophénol à pH = 5 ? Quelle est la couleur de la solution de paranitrophénol à pH = 5 ?

3.3. Justifier le choix de la longueur d'onde de travail et l'utilisation d'une solution tampon à pH = 10,4.

3.4. On notera PNP l'espèce qui absorbe à la longueur d'onde de travail. Exprimer C_{aj} , concentration en PNP dans chaque fiole provenant de E, en fonction de C_E , V_E et V_F (volume de la fiole jaugée). Calculer les valeurs prises par C_{aj} dans les différentes fioles.

3.5. Rappeler la relation entre l'absorbance A et la concentration totale C_T en PNP en précisant la signification des grandeurs physiques intervenant.

3.6. Exprimer l'absorbance A en fonction de C_E , C_S , V_E , V_S et V_F .

3.7. Montrer que la courbe $A = f(C_{aj})$ est une droite dont on exprimera littéralement la pente (ou coefficient directeur) a et l'ordonnée à l'origine b.

3.8. Par un graphe, ou par une régression linéaire, déterminer les valeurs numériques de a et de b.

3.9. Exprimer littéralement C_S en fonction de a, b, V_S et V_F et déterminer sa valeur ; calculer la concentration massique puis la concentration molaire (en mol.L⁻¹) en paranitrophénol dans la solution S.

4. Étude de la décomposition de l'acide picrique

L'acide picrique ou 2,4,6-trinitrophénol a été utilisé sous le nom de mélinite comme explosif dans les obus pendant la première guerre mondiale. Sous l'action d'un choc, l'obus explose en libérant une grande quantité de gaz.

On s'intéresse à la décomposition du 2,4,6-trinitrophénol qui conduit à la formation de quatre espèces gazeuses : monoxyde de carbone, diazote, dihydrogène et eau.

4.1. Ecrire l'équation de la réaction chimique correspondant à cette décomposition.

4.2. L'enthalpie $\Delta_r H^\circ$ standard de cette réaction à 298 K a pour valeur $\Delta_r H^\circ = -690 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Que peut-on dire de cette transformation à 298 K ?

4.3. Un obus contient une masse de 1 kg d'acide picrique, qui occupe un volume d'environ un litre. On considère que la température atteinte par le mélange gazeux est de 800 °C, la pression égale à un bar et on assimile les gaz à des gaz parfaits.

Après explosion (transformation totale), quel est le volume occupé par les gaz dégagés ?
Conclure.

Données à 25 °C, température à laquelle sont réalisées les expériences :

Constante d'acidité du 4-nitrophénol : $K_A = 10^{-7,14}$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Numéros atomiques : H : 1 O : 8 Br : 35

Masses molaires : paranitrophénol $M = 139 \text{ g.mol}^{-1}$, 2,4,6-trinitrophénol $M = 229 \text{ g.mol}^{-1}$

Potentiels standard des couples rédox : $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$ $E^\circ_1 = 1,50 \text{ V}$, Br_2/Br^- $E^\circ_2 = 1,08 \text{ V}$

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

Faraday : $1 F = 96500 \text{ C}$

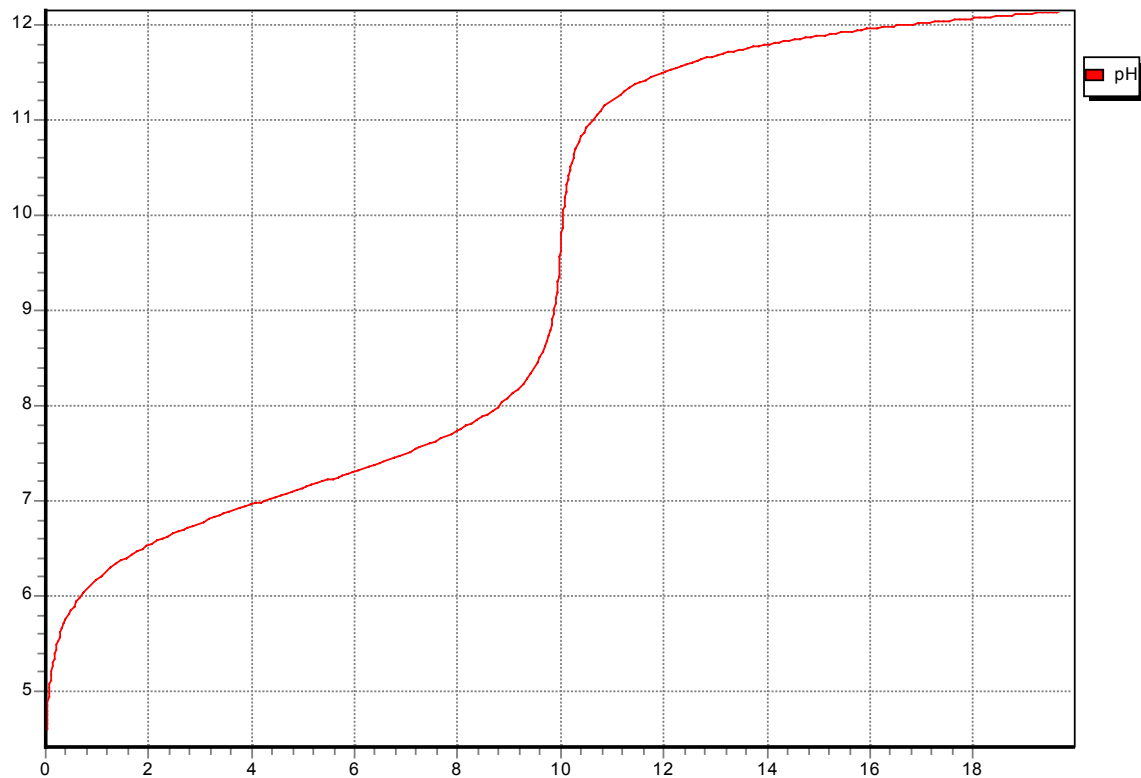
0 °C correspond à 273 K 1 bar = 10^5 Pa

$\frac{RT}{F} \cdot \ln(x) = 0,06 \log(x)$

CHIMIE INORGANIQUE

Annexe A rendre avec la copie

Graphe n°1



Graphe n° 2

