

SESSION 2004

**BREVET TECHNICIEN SUPÉRIEUR
CHIMISTE**

Chimie

**Durée : 4 heures
Coefficient : 7**

Matériel autorisé :

Calculatrice de poche à fonctionnement autonome, sans imprimante et sans dispositif de communication externe (circulaire n° 99-186 du 16/11/99).

Documents à rendre avec la copie : Annexe page 5/10

**Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 10 pages, numérotées de 1 à 10.**

Code sujet : CHCHI-P04

CHIMIE ORGANIQUE

Les candidats peuvent commencer par la chimie générale et inorganique ou la chimie organique. Il leur est conseillé de répartir équitablement leur temps de travail entre ces deux parties.

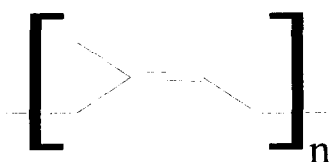
DES HYDROCARBURES PARTICULIERS : LES TERPÈNES

Les terpènes sont des composés organiques naturels, très volatils, contenant habituellement dix, quinze ou vingt atomes de carbone. Ils sont biosynthétisés suite au couplage d'au moins deux entités moléculaires à cinq atomes de carbone. La structure de ces entités ressemble à celle du 2-méthylbuta-1,3-diène (isoprène).

Les terpènes sont utilisés dans l'industrie des parfums (essence de lavande, rose), comme insecticides (acide chrysanthémique), comme condiments (extrait de clous de girofle) ou encore comme solvants (la térébenthine).

Partie 1. UN TERPÈNE DANS LE CAOUTCHOUC

Le caoutchouc naturel produit par l'Hévéa est un polymère de l'isoprène (ou 2-méthylbuta-1,3-diène), appelé polyisoprène et de formule :



- 1.1. Représenter la formule semi-développée du monomère du polyisoprène.
- 1.2. Écrire la formule semi-développée du motif de ce polymère.
- 1.3. Préciser la configuration des doubles liaisons de ce polymère.
- 1.4. Expliquer ce que l'on appelle vulcanisation du caoutchouc.

Partie 2. LES TERPÈNES DANS LES HUILES ESSENTIELLES

Les parties 2.1. et 2.2. sont totalement indépendantes.

2.1. Détermination de la structure d'un terpène issu de l'huile essentielle de lavande

On peut isoler de l'essence de lavande un composé appelé α -terpinéol de formule brute $C_{10}H_{18}O$, que l'on notera **A**.

Dans le but de déterminer sa structure, on réalise un certain nombre de caractérisations :

- a) l' α -terpinéol **A** décolore une solution organique de dibrome.
- b) Lorsque l'on effectue son hydrogénation catalytique (action du dihydrogène en présence de nickel), **A** conduit au composé **B** de formule $C_{10}H_{20}O$.
- c) Le spectre IR de **A** présente, entre autres, une bande vers $3200-3500\text{ cm}^{-1}$.
- d) **B** est déshydraté en milieu acide pour conduire majoritairement au composé **C** ($C_{10}H_{18}$) et au composé minoritaire **D** (isomère de **C**).
- e) L'ozonolyse du composé **C** conduit à 2 composés **E** et **F**. **E** est la 4-méthylcyclohexanone et **F** donne un test positif à la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) et négatif au réactif de Tollens.

2.1.1. Quelle(s) information(s) donnent les tests a) et b) ?

2.1.2. Quelle information donne le spectre IR ? Justifier.

2.1.3. Donner la formule semi-développée de **F** et écrire l'équation du test à la DNPH.

2.1.4. Donner la formule semi-développée de **C**.

2.1.5. Sachant que **C** est obtenu par déshydratation de **B**, en déduire les deux formules possibles pour **B**.

2.1.6. Pour choisir la bonne formule pour **B**, on a enregistré son spectre RMN du ^1H . Celui-ci présente, entre autres, les signaux suivants :

| Déplacement chimique δ (ppm) | Multiplicité du signal | Nombre de protons attribués au signal |
|-------------------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| 0,95 | doublet | 3 H |
| 1,15 | singulet | 6 H |

Identifier la formule semi-développée de **B** en justifiant et attribuer les signaux aux protons correspondants.

2.1.7. Donner la formule semi-développée de l'isomère **D** de **C** obtenu au cours de la déshydratation de **B**.

Expliquer pourquoi **C** est le composé majoritaire.

2.1.8. L'ozonolyse de **A** suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur conduit à la formation d'un composé unique **G** possédant un groupe acétyle ($\text{CH}_3\text{-CO-}$).

En déduire la formule semi-développée de **A**.

2.2. Synthèse d'un terpène issu de l'huile essentielle d'une plante aromatique

Dans cette partie, on propose une voie de synthèse d'un terpène, l' α -curcumène, contenu dans l'huile essentielle de l'Immortelle. L'Immortelle est une plante aromatique présente dans le bassin méditerranéen. Cette synthèse est proposée à partir du 4-aminotoluène, noté **H**, dont la formule est :



a) **H** est traité à $0\text{ }^\circ\text{C}$ par une solution aqueuse de nitrite de sodium en présence d'acide sulfurique, ce qui conduit à la formation du composé **I**. On ajoute alors au composé **I** du cyanure de cuivre (I) en présence d'un excès de cyanure de potassium pour obtenir après chauffage à $50\text{ }^\circ\text{C}$ le composé **J**.

b) **J** est hydraté et hydrolysé en milieu acide pour conduire à **K** ; le spectre IR de **K** présente notamment une bande large vers $2500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ et une bande plus étroite vers 1680 cm^{-1} .

c) **K** est porté à reflux avec un excès d'éthanol en présence de traces d'acide fort pour conduire à **L**.

d) **L** est traité en milieu anhydre par deux équivalents de bromure de méthylmagnésium pour conduire après hydrolyse légèrement acide au composé **M**.

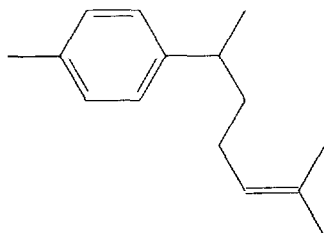
e) **M** est déshydraté par chauffage en milieu acide ; on obtient **N**, de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$;

f) la réaction de **N** avec le bromure d'hydrogène (HBr) en présence de peroxyde de benzoyle donne **O**.

g) **Q** réagit dans l'éther diéthylique anhydre avec du magnésium pour donner **P**. **P** réagit avec l'oxyde d'éthylène (ou époxyéthane) ; on obtient **Q** après hydrolyse en milieu acide.

h) La réaction de **Q** avec le trioxyde de chrome dans la pyridine donne **R** de formule brute $C_{12}H_{16}O$.

i) **R** conduit après réaction avec un réactif approprié à l' α -curcumène de formule :



2.2.1. Donner les formules semi-développées des composés **I** à **R** (remplir le tableau en annexe, page 5/10).

2.2.2. Interpréter les données spectroscopiques relative à **K**.

2.2.3. Pourquoi utilise-t-on un large excès d'éthanol lors de l'étape **K** \rightarrow **L** ?

2.2.4. Justifier la régiosélectivité de la réaction f), dont le mécanisme sera détaillé.

2.2.5. Justifier le choix de l'éther diéthylique anhydre comme solvant au cours de la réaction g).

2.2.6. A propos de l'étape i) :

2.2.6.1. Donner la formule semi-développée du réactif nécessaire pour transformer **R** en α -curcumène en une seule étape.

2.2.6.2. Proposer une synthèse de ce réactif à partir du 2-bromopropane.

2.2.6.3. Combien de stéréoisomères présente l' α -curcumène ? Justifier.

2.2.6.4. L' α -curcumène isolé de la plante Immortelle est appelé (-)- α -curcumène. Que signifie la notation (-) ?

Examen ou concours : _____ Série* : _____
Spécialité/option : _____
Repère de l'épreuve : _____
Épreuve/sous-épreuve : _____
(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Numérotez chaque page (dans le cadre en bas de la page) et placez les feuilles intercalaires dans le bon sens.

ANNEXE À REMPLIR ET À RENDRE AVEC LA COPIE

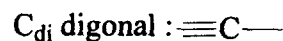
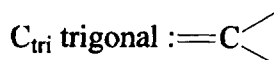
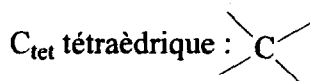
| | |
|----------|----------|
| <u>I</u> | <u>J</u> |
| <u>K</u> | <u>L</u> |
| <u>M</u> | <u>N</u> |
| <u>O</u> | <u>P</u> |
| <u>Q</u> | <u>R</u> |

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

| Liaison | Nature | Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Intensité |
|--|-------------|--|--------------------------|
| O-H alcool libre | Valence | 3590-3650 | F ; fine |
| O-H alcool lié | Valence | 3200-3600 | F ; large |
| N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande | Valence | 3300-3500 | m |
| imine | | | |
| N-H amide | Valence | 3100-3500 | F |
| C _{di} -H | Valence | ≈ 3300 | m ou f |
| C _{tri} -H | Valence | 3030-3100 | m |
| C _{tri} -H aromatique | Valence | 3000-3100 | m |
| C _{tet} -H | Valence | 2850-2970 | F |
| C _{tri} -H aldéhyde | Valence | 2700-2900 | m |
| O-H acide carboxylique | Valence | 2500-3200 | F à m ; large |
| C≡C | Valence | 2100-2260 | f |
| C≡N nitriles | Valence | 2200-2260 | F ou m |
| C=O anhydride | Valence | 1800-1850 | F ; 2 bandes |
| | | 1740-1790 | |
| C=O chlorure d'acide | Valence | 1790-1815 | F |
| C=O ester | Valence | 1735-1750 | F |
| C=O aldéhyde et cétone | Valence | 1700-1740 | F |
| | | abaissment de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison | |
| C=O acide carboxylique | Valence | 1700-1725 | F |
| C=O amide | Valence | 1650-1700 | F |
| C-C | Valence | 1620-1690 | m |
| C=C aromatique | Valence | 1450-1600 | Variable ; 3 ou 4 bandes |
| N=O (de -NO ₂) conjugué | Valence | 1500-1550 | F ; 2 bandes |
| | | 1290-1360 | |
| N=N | Valence | 1400-1500 | f ; parfois invisible |
| C=N | Valence | 1640-1690 | F ou m |
| N-H amine ou amide | Déformation | 1560-1640 | F ou m |
| C _{tet} -H | Déformation | 1430-1470 | F |
| C _{tet} -H (CH ₃) | Déformation | 1370-1390 | F ; 2 bandes |
| O-H | Déformation | 1260-1410 | F |
| P=O | Valence | 1250-1310 | F |
| C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes) | Valence | 1070-1150 | F |
| C _{tet} -OH (alcools) | Valence | 1010-1200 | |
| C _{tet} -O-C _{tri} (esters) | Valence | 1050-1300 | F ; 1 ou 2 bandes |
| C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides) | | | |
| C-N | Valence | 1020-1220 | m |
| C-C | Valence | 1000-1250 | F |
| C-F | Valence | 1000-1040 | F |
| C _{tri} -H de -HC=CH- (E) (Z) | Déformation | 960-970 | F |
| | Déformation | 670-730 | m |
| C _{tri} -H aromatique monosubstitué | Déformation | 730-770 et 680-720 | F ; 2 bandes |
| C _{tri} -H aromatique | | | |
| o-disubstitué | Déformation | 735-770 | F |
| m-disubstitué | Déformation | 750-800 et 680-720 | F et m ; 2 bandes |
| p-disubstitué | Déformation | 800-860 | F |
| C _{tet} -Cl | Valence | 600-800 | F |
| C _{tet} -Br | Valence | 500-750 | F |
| C _{tet} -I | Valence | ≈ 500 | F |

F:fort ; m:moyen ; f: faible



SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

**Domaines de déplacements chimiques des protons
des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthyne CH)
en α ou en β de groupes caractéristiques.**

| type de proton | δ en ppm | type de proton | δ en ppm |
|--|----------|-----------------------------------|----------|
| M-CH ₂ R | 0,8-1,6 | M-C-CH ₂ R | 0,9-1,6 |
| M-C=C | 1,6-2,0 | M-C-C=C | 1,0-1,8 |
| M-C≡C | 1,7-2,8 | M-C-C≡C | 1,2-1,8 |
| M-Ph | 2,2-2,8 | M-C-Ph | 1,1-1,8 |
| M-F | 4,2-4,8 | M-C-F | 1,5-2,2 |
| M-Cl | 3,0-4,0 | M-C-Cl | 1,5-2,0 |
| M-Br | 3,4-4,1 | M-C-Br | 1,8-1,9 |
| M-I | 3,1-4,2 | M-C-I | 1,7-2,1 |
| M-OH et M-OR | 3,2-3,6 | M-C-OH et M-C-OR | 1,2-1,8 |
| M-OPh | 3,8-4,6 | M-C-OPh | 1,3-2,0 |
| M-O-CO-R | 3,6-5,0 | M-C-O-CO-R | 1,3-1,8 |
| M-O-CO-Ph | 3,8-5,0 | M-C-O-CO-Ph | 1,6-2,0 |
| M-CHO et M-CO-R | 2,1-2,6 | M-C-CHO | 1,1-1,7 |
| M-CO-Ph | 3,8-5,0 | M-C-CO-R | 1,1-1,8 |
| M-CO-OH et M-CO-OR | 1,8-2,6 | M-C-CO-Ph | 1,1-1,9 |
| M-CO-NR ₂ | 1,8-2,2 | M-C-CO-OR | 1,1-1,9 |
| M-C≡N | 2,2-3,0 | M-C-CO-NR ₂ | 1,1-1,8 |
| M-NH ₂ et M-NR ₂ | 2,2-3,0 | M-C-C≡N | 1,2-2,0 |
| M-N ⁺ R ₃ | 3,0-3,6 | M-C-N ⁺ R ₃ | 1,4-2,0 |
| M-NH-CO-R | 3,0-3,8 | M-C-NH-CO-R | 1,1-1,9 |
| M-NO ₂ | 4,1-4,4 | M-C-NO ₂ | 1,6-2,5 |
| M-SH et M-SR | 2,1-5,1 | M-C-SH et M-C-SR | 1,3-1,9 |

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

| type de proton | δ en ppm | type de proton | δ en ppm |
|---------------------------|----------|---|----------|
| >C(cycle)=CH ₂ | 4,6 | -CO-OH | 8,5-13 |
| >C=CH ₂ | 5,3 | >C=C-OH | 11-17 |
| -C=CH- | 5,1 | PhH | 7,2 |
| -C=CH- (cyclique) | 5,3 | R-OH | 0,5-5,5 |
| R-C≡C-H | 3,1 | Ar-OH | 4,0-7,5 |
| Ar-H | 7,0-9,0 | Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire) | 5,5-12,5 |
| >C=CH-CO- | 5,9 | R-NH- | 0,5-3,0 |
| -CH=C-CO- | 6,8 | Ar-NH- | 3,0-5,0 |
| R-CHO | 9,9 | R-CO-NH- | 5,0-8,5 |
| Ar-CHO | 9,9 | CHCl ₃ | 7,2 |
| H-CO-O- | 8,0 | H ₂ O | ≈5,0 |
| H-CO-N< | 8,0 | | |

CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE

LA BLENDE

Les données sont indiquées en page 10/10.
Les parties A, B, C, D et E sont totalement indépendantes.

A. LE ZINC

L'élément zinc ($Z = 30$) possède 5 isotopes naturels : ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn et ^{70}Zn .

1. Donner la composition du noyau de ^{70}Zn .

2. Donner la configuration électronique de l'atome de zinc et du cation correspondant. Tous seront pris dans leur état fondamental.

B. LE SOUFRE

1. Le soufre existe sous les degrés d'oxydation (ou nombres d'oxydation) suivants : -II, 0, IV, VI. Donner un exemple pour chacun (nom et formule).

2. Donner la structure de Lewis de SO_2 et de H_2S et en proposer une représentation tridimensionnelle. La valeur approximative des angles de liaison sera indiquée.

C. ÉTUDE STRUCTURALE DE LA BLENDE

Le principal minerai de zinc est le sulfure de zinc ZnS de type blende – de l'allemand blenden, briller. La blende, aussi appelée sphalérite, est la variété allotropique du sulfure de zinc qui cristallise dans le système cubique.

On se propose d'étudier la structure cristalline de la blende dans le cadre du modèle du cristal ionique parfait. Dans ce modèle, les ions du cristal sont assimilés à des sphères indéformables et anions et cations sont en contact.

Dans la blende, des études par diffraction aux rayons X montrent que les ions sulfure occupent un réseau cubique à faces centrées et les ions zinc (II) occupent un site tétraédrique sur deux.

1. Déterminer le nombre d'unités ZnS dans la maille.

2. Déterminer la coordinence des ions Zn^{2+} et celle des ions S^{2-} .

3. Établir la condition de tangence entre les ions Zn^{2+} et les ions S^{2-} en fonction de a , paramètre de maille, $r(\text{Zn}^{2+})$ et $r(\text{S}^{2-})$, rayons des ions constituant le cristal.

4. En déduire la valeur théorique du paramètre de maille, $a_{\text{théorique}}$.

5. La masse volumique de la blende est $4084 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. En déduire la valeur du paramètre de maille, $a_{\text{expérimental}}$.

6. En phase gazeuse, on peut mesurer un moment dipolaire pour l'entité ZnS . Il vaut 4,0 Debye, la distance internucléaire étant de 240 pm.

6.1. Représenter le vecteur moment dipolaire de ZnS .

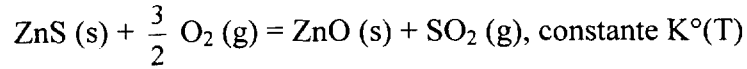
6.2. Calculer la charge ionique partielle sur l'atome de zinc dans ZnS .

6.3. L'écart trouvé entre $a_{\text{théorique}}$ et $a_{\text{expérimental}}$ peut-il s'expliquer qualitativement par ce résultat ?

D. GRILLAGE DE LA BLENDE

La préparation de zinc métallique à partir de blende se fait en deux étapes. On s'intéresse ici à la première étape, qui consiste à préparer l'oxyde de zinc par grillage de la blende.

La réaction de grillage est, à 298 K :



1. Réaction de grillage : montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction.
2. Grandeurs de réaction.
 - 2.1. Calculer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de la réaction de grillage à 298 K.
 - 2.2. Interpréter les résultats obtenus dans chacun de ces trois calculs.
3. Indiquer l'influence sur cette réaction lorsque l'équilibre est atteint :
 - 3.1. d'une élévation de la température à pression constante ;
 - 3.2. d'une augmentation de la pression totale à température constante ;
 - 3.3. d'un ajout isochore et isotherme de dioxygène.
4. Expression de la constante de réaction $K^\circ(T)$.
 - 4.1. Exprimer $K^\circ(T)$ en fonction des activités des constituants.
 - 4.2. Exprimer $K^\circ(T)$ en fonction des paramètres suivants : $p(\text{O}_2)$, $p(\text{SO}_2)$, p° (pression de référence)
 - 4.3. Exprimer $K^\circ(T)$ en fonction des paramètres suivants : $n(\text{O}_2)$, $n(\text{SO}_2)$, p° , P_T , pression totale et n_T , nombre de moles total.
5. $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont supposés constants sur un certain intervalle de température ; montrer qu'alors la constante de réaction $K^\circ(T)$ peut se mettre sous la forme :

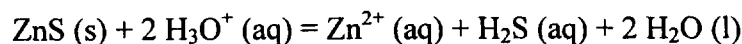
$$\ln K^\circ(T) = A + \frac{B}{T}$$

Exprimer A et B en fonction de R, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

E. SOLUBILITÉ DE ZnS

Dans un volume d'eau de 100 mL, on place $1,0 \times 10^{-3}$ mol de blende. On ajoute un acide fort dans cette solution en négligeant la variation de volume.

1. Calculer la constante K de la réaction :



2. Expliquer qualitativement l'évolution de la solubilité de ZnS lorsque le pH diminue.
3. Montrer que la solubilité s de ZnS vérifie la relation suivante :

$$s^2 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a2}K_{a1}} \right)$$

4. Calculer la valeur maximale de pH pour laquelle la dissolution est totale.

DONNÉES

Masses molaires atomiques

$$M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1} \quad M(\text{S}) = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

Numéro atomique, Z

$$\text{S} : 16 \quad \text{O} : 8 \quad \text{H} : 1$$

Rayons ioniques en phase gazeuse

$$r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm} ; \quad r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm.}$$

Électronégativité, selon l'échelle de Allred et Rochow

$$\chi(\text{S}) = 2,4 \quad \chi(\text{Zn}) = 1,7$$

Constantes thermodynamiques, à 298 K

$$\text{pK}_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-) = 7,0 \quad \text{pK}_{\text{a2}}(\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 13 \quad \text{pK}_{\text{s}}(\text{ZnS}) = 22$$

Constantes

$$\begin{aligned} N_{\text{A}} &= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ R &= 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \\ 1 \text{ Debye} &= 3,34 \times 10^{-30} \text{ C.m} \\ e &= 1,60 \times 10^{-19} \text{ C} \end{aligned}$$

Données thermodynamiques à 298 K

| | $\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$ | $S^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ |
|---------------------|---|---|
| ZnS (s) | -206 | 58 |
| ZnO (s) | -351 | 44 |
| O ₂ (g) | 0 | 205 |
| SO ₂ (g) | -297 | 248 |