

SESSION 2005

**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).

**Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 7 pages, numérotées de 1 à 7.**

Code sujet : CHCHI-P05

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.

CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE

Autour du brome

Les quatre parties constituant ce sujet sont indépendantes.

En analyse quantitative, on utilise rarement des solutions aqueuses de dibrome, de titre peu stable en raison de la volatilité du dibrome, mais on prépare ce réactif in situ par réaction entre des ions bromure et bromate en milieu acide.

Données

1. Chimie structurale

Élément	O	Br
Numéro atomique	8	35
Électronégativité (Pauling)	3,5	2,8

2. Oxydoréduction

Couple	Potentiel standard à 298 K
$\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})$	1,09 V
$\text{BrO}_3^-(\text{aq})/\text{Br}_2(\text{aq})$	1,51 V

$$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \lg(x) \text{ à } 298 \text{ K, en V}$$

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

1. Chimie structurale

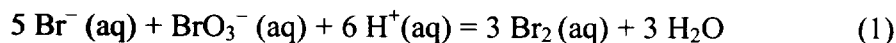
1.1. Donner la configuration électronique de l'atome de brome.

1.2. Donner une formule de Lewis de l'ion bromate BrO_3^- sachant que l'atome de brome est entouré par trois atomes d'oxygène.

1.3. Indiquer la géométrie de cet ion en utilisant la méthode VSEPR.

2. Oxydoréduction

On étudie l'équilibre :



2.1. Exprimer la constante thermodynamique K° de cet équilibre. Calculer sa valeur à 298 K. Conclure.

2.2. Préciser sans calcul l'influence du pH sur la position de cet équilibre.

2.3. On maintient le pH à une valeur constante pendant que la réaction s'effectue. On dispose d'un mélange initial tel que $[\text{Br}^-]_0 = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Calculer le pH de ce mélange pour qu'à l'équilibre 99 % des ions bromate aient réagi (on prendra $K^\circ = 1 \times 10^{35}$ pour faire ce calcul).

3. Cinétique

L'étude cinétique de la réaction (1) d'obtention de dibrome à partir de bromure et de bromate en milieu acide donne, pour la vitesse volumique de réaction, l'expression suivante :

$$v = k \times [\text{BrO}_3^-]^p \times [\text{Br}^-]^q \times [\text{H}^+]^r$$

On se propose de déterminer les ordres partiels p, q et r à partir de différentes expériences (les ordres initiaux seront supposés identiques aux ordres courants).

3.1. Première étude

Des expériences faites à 0 °C à partir des concentrations initiales suivantes :

$[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{Br}^-]_0 = 0,143 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{H}^+]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$
ont donné les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

temps (s)	0	150	300	450	900	1800	3600
$[\text{BrO}_3^-]$ (mol.L ⁻¹)	$10,0 \times 10^{-4}$	$9,42 \times 10^{-4}$	$8,87 \times 10^{-4}$	$8,36 \times 10^{-4}$	$6,99 \times 10^{-4}$	$4,89 \times 10^{-4}$	$2,39 \times 10^{-4}$

3.1.1. Comparer la concentration initiale en ions bromate aux deux autres concentrations. Indiquer l'approximation que l'on peut en déduire.

3.1.2. Montrer que l'ordre de la réaction par rapport aux ions bromate est de 1.

3.2. Deuxième étude

D'autres expériences, faites à la même température, 0 °C, avec $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,136 \text{ mol.L}^{-1}$, ont donné les résultats suivants :

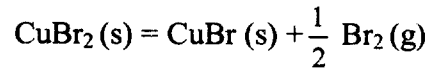
$[\text{Br}^-]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{H}^+]_0$ (mol.L ⁻¹)	Vitesse initiale, v_0 (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
0,108	0,100	$4,08 \times 10^{-5}$
0,143	0,100	$5,41 \times 10^{-5}$
0,108	0,120	$5,88 \times 10^{-5}$

Déterminer :

- l'ordre initial par rapport aux ions bromure
- l'ordre initial par rapport aux ions H⁺
- la constante de vitesse à 0 °C

4. Thermodynamique chimique

On se propose d'étudier l'équilibre suivant :



On étudie cet équilibre à deux températures telles que :

- le dibrome est un gaz assimilé à un gaz parfait ;
- le bromure de cuivre (I) et le bromure de cuivre (II) sont des solides.

On mesure la pression en dibrome à l'équilibre et on obtient :

- $P_1 = 6,71 \times 10^{-3}$ bar à $T_1 = 450$ K
- $P_2 = 6,71 \times 10^{-1}$ bar à $T_2 = 550$ K

On prendra $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et la pression de référence $P^\circ = 1,0 \text{ bar} = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$.

4.1. Calculer les valeurs de la constante d'équilibre K° à T_1 et à T_2 .

4.2. En déduire les valeurs de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à T_1 et à T_2 .

4.3. Déterminer les valeurs de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ supposées constantes dans l'intervalle de température étudié. Expliquer comment l'on pouvait prévoir leurs signes.

4.4. Dans un récipient vide de volume $V = 2,0$ litres, maintenu à 550 K, on introduit $0,20$ mole de bromure de cuivre (II) solide.

4.4.1. Calculer les quantités de matière des espèces chimiques présentes à l'équilibre.

4.4.2. Déterminer le volume minimal du récipient pour que, partant de la même quantité initiale de bromure de cuivre (II) et à la même température, le bromure de cuivre (II) disparaisse totalement.

CHIMIE ORGANIQUE

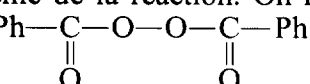
Les parties 1., 2. et 3. sont indépendantes.

1. Étude de quelques réactions d'addition

Les questions 1.1., 1.2 et 1.3 sont indépendantes.

1.1. On fait agir le bromure d'hydrogène sur le propène en présence de peroxyde de benzoyle
Donner la formule semi-développée du produit obtenu.

Justifier sa formation en écrivant le mécanisme de la réaction. On rappelle que la formule semi-développée du peroxyde de benzoyle est :



1.2. L'addition du chlorure d'hydrogène sur le 3,3-diméthylbut-1-ène conduit à un mélange de deux composés organiques :

- le 2-chloro-2,3-diméthylbutane majoritaire ;
- le 2-chloro-3,3-diméthylbutane minoritaire.

En s'aidant du mécanisme réactionnel de cette transformation, expliquer les résultats observés.

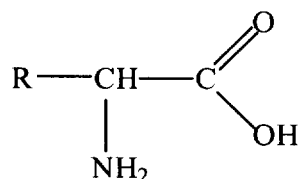
1.3. On fait réagir le bromure d'éthylmagnésium sur la pent-3-ène-2-one. Après hydrolyse, on obtient un mélange renfermant 75 % de 4-méthylhexan-2-one et 25 % d'un produit isomère du précédent.

1.3.1. Donner la formule et le nom officiel de ce second produit.

1.3.2. Proposer un mécanisme de réaction permettant d'expliquer la formation de la 4-méthylhexan-2-one.

2. Un exemple d'acide α -aminé : l'alanine

Les acides α -aminés sont des composés ayant pour formule générale :



On se propose de préparer l'alanine et d'étudier quelques-unes de ses caractéristiques.

2.1. On fait agir le malonate d'éthyle (ou propanedioate de diéthyle) sur l'éthanolate de sodium. L'anion obtenu réagit sur le bromométhane en milieu basique pour donner **C**.

Préciser la formule semi-développée de **C**.

2.2. Une saponification de **C** suivie d'un passage en milieu acide donne **D**. Celui-ci réagit avec le dibrome en présence de phosphore pour conduire à **E** de formule brute $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$.

E est transformé en **F** par chauffage. L'action de l'ammoniac en excès sur **F** suivie d'une hydrolyse acide donne l'alanine.

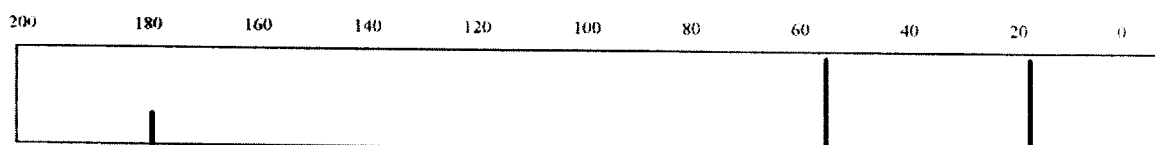
Donner les formules de **D**, **E** et **F** ainsi que de l'alanine. Nommer l'alanine en nomenclature officielle.

2.3. Préciser combien l'alanine présente de stéréoisomères. Les représenter selon la convention de Cram. Indiquer le type de relation qui existe entre chacun de ces stéréoisomères.

2.4. On donne ci-dessous le spectre de R.M.N. du carbone 13 de l'alanine. Ce spectre montre trois signaux dont les positions sont les suivantes :

$$\delta = 178,5 ; 53,3 \text{ et } 19,0 \text{ ppm}$$

Proposer une attribution pour chaque signal (données fournies en annexe, page 7/7).



3. Étude d'une synthèse organique

Ce problème propose l'étude de la synthèse d'un précurseur d'une molécule utilisée dans l'industrie pharmaceutique sous le nom de Valium®.

3.1. L'aniline (phénylamine) réagit avec l'anhydride éthanoïque pour conduire à un composé **M** dont on donnera la formule semi-développée ainsi que le nom.

3.2. Le composé **M**, traité par le dichlore en présence de chlorure de fer(III), FeCl₃, fournit essentiellement un composé **N** paradisubstitué de formule brute C₈H₈NOCl.

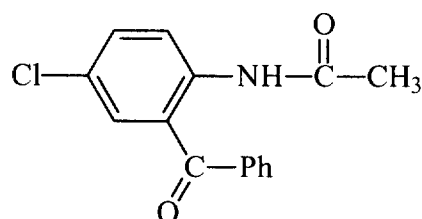
3.2.1. Préciser le type de mécanisme de cette réaction (sans le détailler).

3.2.2. Expliquer le rôle de FeCl₃.

3.2.3. Donner la formule semi-développée de **N**.

3.2.4. Justifier l'orientation de la réaction.

3.3. **N** réagit avec le chlorure de benzoyle, en présence de chlorure d'aluminium, pour donner après hydrolyse un composé **Q** de formule :



3.3.1. Donner le nom de la réaction conduisant à **Q**.

3.3.2. Justifier l'orientation de la substitution.

3.4. **Q**, traité à chaud par l'eau en milieu chlorhydrique, conduit à un composé ionique **P** de formule brute C₁₃H₁₁NOCl₂ qui, en milieu basique, fournit une amine **Q**.

Donner la formule développée de **Q**.

3.5. L'acide 2-bromoéthanoïque est traité par le chlorure de thionyle SOCl₂ pour conduire à un produit **R** dont on donnera la formule semi-développée.

R réagit sans catalyseur sur **Q** et donne **S** de formule brute C₁₅H₁₁NO₂BrCl.

Donner la formule semi-développée de **S** (**S**, par un traitement approprié, conduit au Valium®).

SPECTROSCOPIE DE RMN DU ¹³C

Domaines de déplacements chimiques de quelques atomes de carbone.

type de carbone	δ en ppm	type de carbone	δ en ppm
RCH ₃	5-35	RCH ₂ NH ₂	20-70
R ₂ CH ₂	15-50	RCH ₂ OH et RCH ₂ OR'	50-90
R ₃ CH	30-60	RNO ₂	60-80
R ₄ C	25-40	RC≡N	110-130
R ₂ C=CR ₂	100-150	RCONH ₂	150-170
RC≡CR'	50-95	RCOCl et RCO-O-COR	150-170
Aromatique	110-175	RCO ₂ R'	150-180
RCH ₂ I	10-40	RCO ₂ H	160-190
RCH ₂ Br	20-40	RCHO et RCOR'	190-220
RCH ₂ Cl	25-90		