



**LE RÉSEAU DE CRÉATION
ET D'ACCOMPAGNEMENT PÉDAGOGIQUES**

**Ce document a été mis en ligne par le Canopé de l'académie de Bordeaux
pour la Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

Ce fichier numérique ne peut être reproduit, représenté, adapté ou traduit sans autorisation.

CORRIGE

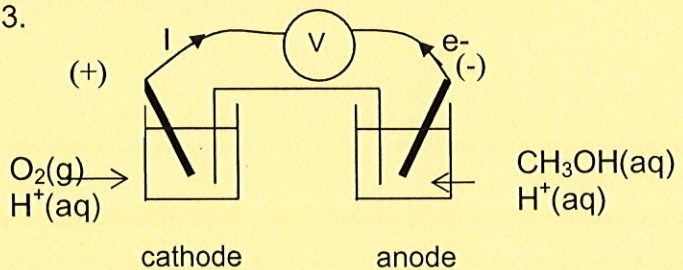
Ces éléments de correction n'ont qu'une valeur indicative. Ils ne peuvent en aucun cas engager la responsabilité des autorités académiques, chaque jury est souverain.

BTS Chimiste – Session 2009

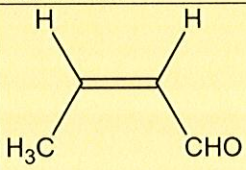
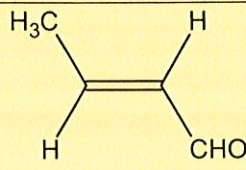
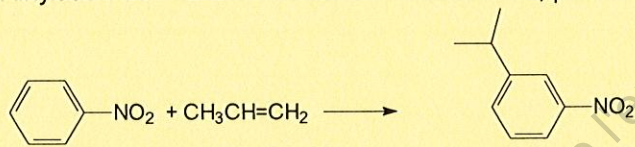
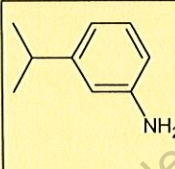
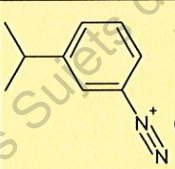
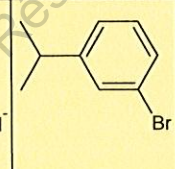
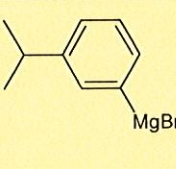
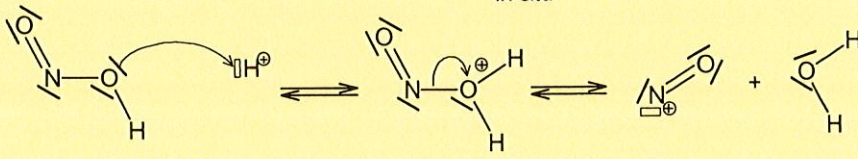
Corrigé Chimie (70 points)

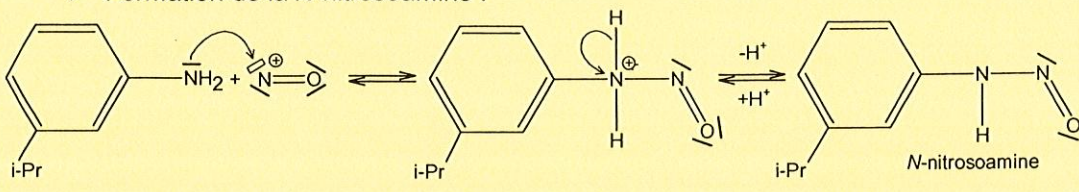
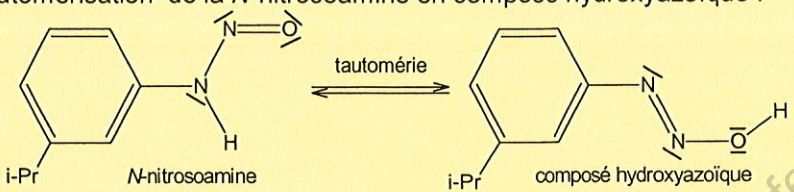
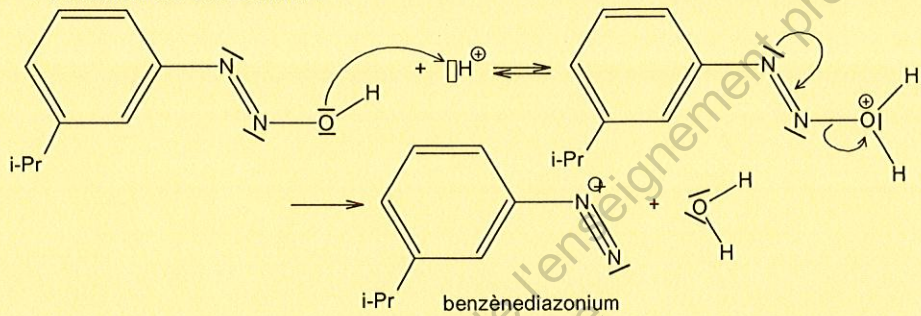
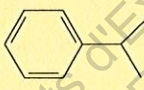
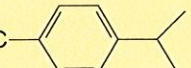
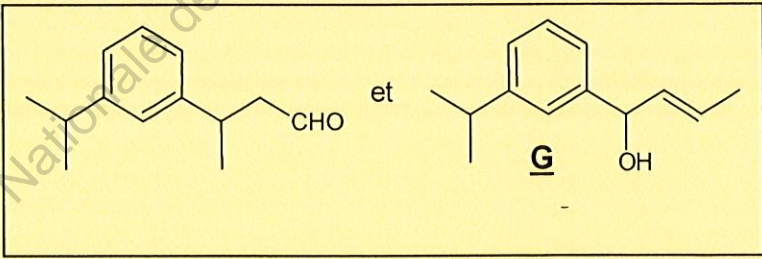
I	La pollution atmosphérique : étude des pluies acides	25 points
1.1.	Configurations électroniques : N : $1s^2 2s^2 2p^3$; O : $1s^2 2s^2 2p^4$ L'atome d'azote a 5 électrons de valence, l'atome d'oxygène en a 6.	1 0,5
1.2.	\bullet N=O	1
1.3.	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi)^4 (\sigma_{2p})^2 (\pi^*)^1$	2
1.4.	L'indice de liaison vaut : $i_l = \frac{n_{\text{électrons}} - n_{\text{électrons célibataires}}}{2} = \frac{8 - 3}{2} = \frac{5}{2}$ La molécule est paramagnétique car elle possède un électron célibataire.	2 1
2.1.1.1.	Les espèces sont HCO_3^- et CO_3^{2-} . La courbe 1 est associée à $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$, la courbe 2 à HCO_3^- et la courbe 3 à CO_3^{2-} .	1 3x0,5
2.1.1.2.	A $\text{pH} = \text{p}K_a$ les proportions d'acide et de base conjugués sont identiques. Le $\text{p}K_a$ du couple $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}) / \text{HCO}_3^-$ vaut donc 6,4 et celui du couple $(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-})$ vaut 10,3.	0,5 2x1
2.1.2.	Les réactions envisageables sont $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_1 = 10^{-6,4}$ $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \quad K_2 = K_e = 10^{-14}$ $K_1 \gg K_2$, la réaction 1 est certainement la réaction prépondérante. On ne considère que la réaction 1, on suppose l'autoprotolyse de l'eau négligeable ($\text{pH} < 6,5$). $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ en mol pour 1 L EI C_a EF C_a x x $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{C_a}$ $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_a) = 5,3$ $\text{pH} < 6,5$: on n'a pas à tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau.	0,5 0,5 0,5 2 (tableau) 1 1 1
2.2.	L'acide nitrique est un acide fort, il est totalement dissocié dans l'eau. Les réactions possibles sont : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \quad K_1 = 1$ $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_2 = 10^{-6,4}$ $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \quad K_3 = K_e = 10^{-14}$ $K_1 \gg K_2 \gg K_3$, la réaction 1 est la réaction prépondérante. On ne considère que la réaction 1, d'autant que la concentration en acide nitrique est du même ordre que celle en acide carbonique, ce qui amène à faire régresser l'équilibre de dissociation de $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$. Alors $\text{pH} = -\log C_{\text{HNO}_3} = 4,2$ Ce pH est bien inférieur à 5,3 (et a fortiori à 6,5), ce qui valide les approximations faites. On nomme l'eau de pluie polluée par les NO_x , pluie acide car le pH est inférieur à celui d'une eau de pluie non polluée.	0,5x3 0,5 1 1 1

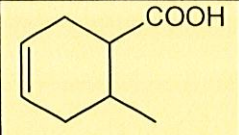
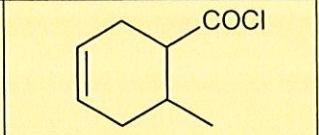
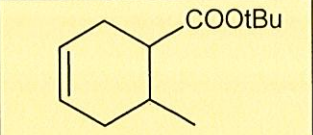
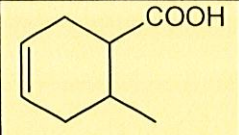
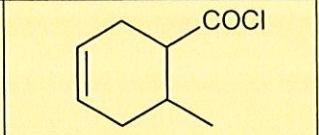
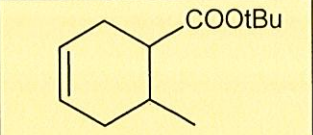
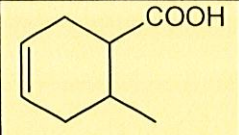
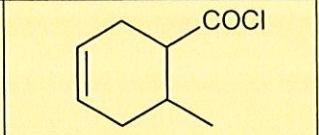
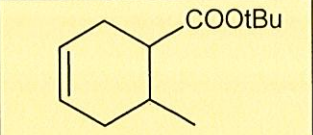
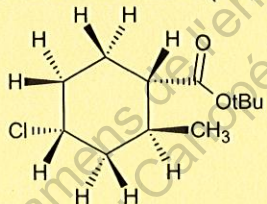
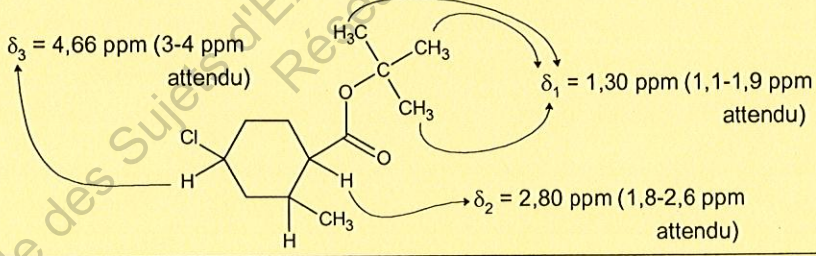
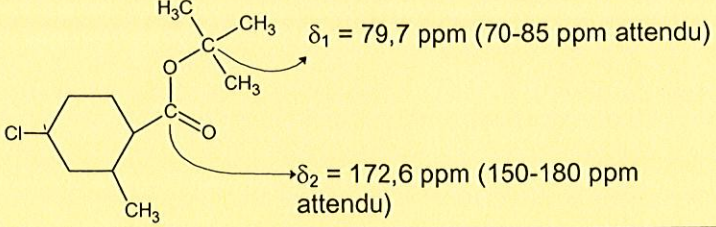
II	Objectifs de la chimie verte	45 points
1.1.1.	À 298 K , $\Delta_r H^\circ = -44,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ La réaction est exothermique.	1 0,5
1.1.2.	À 298 K , $\Delta_r S^\circ = -125,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ Il y a diminution du désordre.	1 0,5
1.1.3.	Selon l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température (énoncé équivalent : $\Delta_r C_p^\circ$ est nul).	1
1.1.4.	Ainsi $\Delta_r G^\circ (T) = -44,8 + 0,1255 T$ (en kJ.mol^{-1}) À 300 °C soit 573 K, $\Delta_r G^\circ = 27,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ Donc $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$ $K^\circ = 3,37 \times 10^{-3}$	1 1 1 1
1.2.1.	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{g})$ EI 1 2 0 EF 1- x_e 2- x_e x_e $K^\circ = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} P^\circ$ $K^\circ = \frac{x_e(3-x_e)}{(1-x_e)(2-x_e)} \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}}$ On vérifie que $x_e = 0,13$ mol est solution de cette équation.	2 1 3 1
1.2.2.	Le rendement de la réaction est $\rho = \frac{x_e}{x_{\text{max}}}$ ($x_{\text{max}} = 1$) donc $\rho = 0,13$ soit 13 %	1 0,5
1.2.3.	L'augmentation de la pression tend à la diminution de la quantité de matière de gaz, soit au déplacement de l'équilibre dans le sens direct.	1
1.2.4.	L'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, soit dans le sens indirect.	1
1.2.5.	Afin d'améliorer le rendement, on choisit une pression élevée (70 bar) et une température relativement basse (300 °C), mais suffisamment élevée pour des raisons cinétiques.	1 0,5
2.1.	Un catalyseur est une espèce qui permet d'accélérer une réaction thermodynamiquement possible sans apparaître dans l'équation de la réaction.	1
2.2.	La vitesse instantanée est la valeur de la pente de la tangente à la courbe à $t=0$. Soit $v_0 = 2,8 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (résultat imprécis, mais on tiendra compte du tracé de la tangente, qui ne doit pas être confondue avec la courbe...).	3 (unité : 1)
2.3.	Si la réaction est d'ordre 1 par rapport à la fénamidone : $-\frac{dC}{dt} = kC$ On intègre de $t=0$ (C_0) à t (C) : $-\frac{dC}{C} = k dt$ soit : $\ln C - \ln C_0 = -kt$ ou $C = C_0 \cdot e^{-kt}$	1 1 1
2.4.	On choisit une méthode graphique : on obtient une droite en traçant $\ln C$ en fonction du temps ou un calcul de régression linéaire à la calculatrice (dans ce cas, il faut exiger le coefficient de corrélation). $\ln C = -11,1 - 2,03 \times 10^{-2} t$ avec $r = -0,9994$.	3

	La constante de vitesse vaut donc $2,0 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$	1
2.5.	Selon la valeur de la constante : $v_0 = k C_0 = 2,0 \times 10^{-2} \times 15 \times 10^{-6} = 3,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ On obtient le même ordre de grandeur.	1 0,5
3.1.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	1
3.2.	L'équation de la réaction est $3 \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) = 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$ Égalité des potentiels de Nernst pour les deux couples mis en jeu : $0,02 + 0,005 \lg [\text{H}^+]^{12} \cdot p^2_{\text{CO}_2} / [\text{CH}_3\text{OH}]^2 = 1,23 + 0,005 \lg (p_{\text{O}_2})^3 \cdot [\text{H}^+]^{12}$ La constante de la réaction vaut $K^\circ = 10^{242}$, la réaction est quantitative.	2 3 1 0,5
3.3.	3.3.  <p style="text-align: center;">cathode anode</p>	3 (soin : 1) (enlever 0,5 par erreur ou oubli)
3.4.	La toxicité du méthanol et l'émission de dioxyde de carbone (gaz à effet de serre) peuvent être un frein selon les critères écologiques au développement des piles au méthanol.	2 (pour toute réponse pertinente, même incomplète)

Chimie organique (70 points)

I	SYNTHÈSE D'UN COMPOSÉ ODORANT	40 points
1.1.	but-2-éanal	1
1.2.	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(Z)-but-2-éanal</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(E)-but-2-éanal</p> </div> </div>	2×1
1.3.	<p>Nom de cette réaction : <u>aldolisation</u> suivie d'une <u>crotonisation</u>.</p> <p>Mécanisme correct de l'aldolisation :</p> <ul style="list-style-type: none"> - formation de l'énolate - A_N de l'énolate sur la liaison C=O - Régénération du catalyseur OH^- par action de l'adduit sur l'eau <p><i>On ne sanctionnera qu'une fois la mauvaise position éventuelle des flèches traduisant le mouvement des doublets d'électrons, en enlevant 2 points.</i></p>	<p>2</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>1</p>
2.1.	<p>Nitration du benzène par action de l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique : $PhH + HNO_3 \rightarrow PhNO_2 + H_2O$</p> <p>Alkylation de Friedel et Crafts du nitrobenzène, par action du propène en milieu acide :</p> <div style="text-align: center; margin: 10px 0;">  </div> <p>La nitration doit être faite en premier car le groupe nitro oriente en méta alors que le groupe isopropyle oriente en ortho-para.</p>	<p>1</p> <p>0,5</p> <p>1</p> <p>0,5</p> <p>2</p>
2.1.	<p>Mécanisme de la réaction : benzène \rightarrow nitrobenzène</p> <p>Formation de l'électrophile : $HNO_3 + H_2SO_4 = H_2O + HSO_4^- + NO_2^+$</p> <p>$A_N$ de l'ion nitronium sur le noyau aromatique (formation de l'intermédiaire de Wheland)</p> <p>Régénération du cycle aromatique par départ d'un H^+.</p>	<p>1</p> <p>2</p> <p>1</p>
3.1.	<p>Structures des composés obtenus.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin: 10px 0;"> <div style="text-align: center;">  <p>C</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>D</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>E</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>F</p> </div> </div>	<p>8</p> <p>(4×2)</p>
3.2.	<p>Dans l'étape C \rightarrow D, il se forme de l'acide nitreux (HNO_2) quand on ajoute le nitrite de sodium à l'acide chlorhydrique.</p> <p>Mécanisme de l'étape C \rightarrow D :</p> <p style="margin-left: 20px;">> Formation du cation NO^+ :</p> <div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> $NaNO_2 + HCl \rightleftharpoons HNO_2 + Na^+ + Cl^-$ <p style="text-align: center;"><i>in situ</i></p> </div> <div style="text-align: center; margin: 10px 0;">  </div>	<p>1</p> <p>1</p>

	<p>➤ Formation de la <i>N</i>-nitrosoamine :</p>  <p>➤ Tautomérisation de la <i>N</i>-nitrosoamine en composé hydroxyazoïque :</p>  <p>➤ Formation du diazonium :</p> 	<p>2</p> <p>1</p> <p>2</p>
3.3.1.	Le THF joue le rôle de <u>solvant aprotique</u> pour la réaction et permet aussi de <u>stabiliser l'organomagnésien</u> en formant des liaisons avec celui-ci (formation d'un complexe).	2×1
3.3.2.	L'eau et le dioxyde de carbone réagissent avec l'organomagnésien et leur présence diminue donc le rendement. L'action de l'eau donne :  L'action du dioxyde de carbone donne : 	1 1 1
3.4.	 <p>Structures des deux composés obtenus ((±)-<i>Florhydra</i>® (addition 1,4) et <u>G</u> (addition 1,2)) :</p>	2

II.	SYNTHÈSE D'UN PESTICIDE	30 points												
1.	Formules semi-développées des composés I à O . <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Na}$</td> <td style="text-align: center;">$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$</td> <td style="text-align: center;">$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">I</td> <td style="text-align: center;">J</td> <td style="text-align: center;">K</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"></td> <td style="text-align: center;"></td> <td style="text-align: center;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">M</td> <td style="text-align: center;">N</td> <td style="text-align: center;">O</td> </tr> </table>	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Na}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	I	J	K				M	N	O	6×2
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Na}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$												
I	J	K												
														
M	N	O												
2.	Pour la réaction J → K , on aurait obtenu une réduction <u>totale</u> de la triple liaison en présence de platine comme catalyseur.	1												
3.	La réaction L + buta-1,3-diène → M est une réaction de Diels-Alder.	1												
4.	Cette méthode est déconseillée car une réaction d'estérification partant d'un alcool tertiaire est un équilibre très peu favorisé vers la formation de l'ester (si quantités initiales équimolaires).	2												
5.	Il y a $2^3 = 8$ stéréo-isomères au maximum pour le composé P .	1 (si justifié)												
6.	Représentation en perspective de Cram de l'isomère (1S, 2S, 4R) du composé P . 	3 (1 /config)												
7.1.	RMN ^1H : 	3×2 (si justifié)												
7.2.	RMN ^{13}C : 	2×2 (si justifié)												