



SERVICES CULTURE ÉDITIONS
RESSOURCES POUR
L'ÉDUCATION NATIONALE

**Ce document a été numérisé par le CRDP de Bordeaux pour la
Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel**

session 2011

Session 2011

BREVET TECHNICIEN SUPÉRIEUR

CHIMISTE

Chimie

Durée : 4 heures

Coefficient : 7

CALCULATRICE AUTORISÉE

Sont autorisées toutes les calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimantes.

Le candidat n'utilise qu'une seule machine sur la table. Toutefois, si celle-ci vient à connaître une défaillance, il peut la remplacer par une autre.

Afin de prévenir les risques de fraude, sont interdits les échanges de machines entre les candidats, la consultation des notices fournies par les constructeurs ainsi que les échanges d'informations par l'intermédiaire des fonctions de transmission des calculatrices.

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.

Le sujet comporte 10 pages, numérotées de 1 à 10.

Les annexes, pages 5 sur 10 et 9 sur 10, sont à remettre avec la copie.

Une feuille de papier millimétré est fournie.

Code sujet : CHCHI1-11

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

À PROPOS DE L'EAU OXYGÉNÉE

DONNÉES

Constantes

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Volume molaire à 0 °C, sous $P = 1,013 \text{ bar}$: $V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation à 298 K

	H ₂ O(l)	H ₂ O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol ⁻¹	- 285,8	- 139,4

Énergies de liaison

$E_{\text{H-H}} = 435 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$E_{\text{O=O}} = 491 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de vaporisation de l'eau

$\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Atomistique

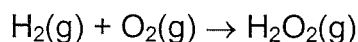
Élément	H	O	Ba
Numéro atomique, Z	1	8	56
Masse molaire M / g.mol ⁻¹		16	137

Potentiels standard d'oxydo-réduction

Couple	E° / V
MnO ₄ ⁻ (aq) / Mn ²⁺ (aq)	1,50
O ₂ (g) / H ₂ O(l)	1,23
O ₂ (g) / H ₂ O ₂ (aq)	0,69
I ₂ (aq) / I ⁻ (aq)	0,54
S ₄ O ₆ ²⁻ (aq) / S ₂ O ₃ ²⁻ (aq)	0,08

1. Calcul d'une énergie de liaison

Du peroxyde d'hydrogène ou « eau oxygénée » peut être obtenu lors de la combustion du dihydrogène dans le dioxygène suivant la réaction :



1.1. Écrire les formules de Lewis de H_2 , O_2 , H_2O et H_2O_2 .

1.2. Écrire la réaction de formation de H_2O liquide.

1.3. Calculer l'enthalpie standard de formation de H_2O gaz, à 298 K.

1.4. On rappelle que l'énergie d'une liaison correspond à l'énergie (assimilée à une enthalpie) qu'il faut fournir pour casser cette liaison, tous les composés étant pris à l'état gazeux.

Calculer l'énergie de la liaison O-H.

1.5. Calculer l'énergie de la liaison O-O dans la molécule de peroxyde d'hydrogène.

2. Étude de la structure d'un solide ionique

L'eau oxygénée peut être également préparée en traitant du peroxyde de baryum BaO_2 par de l'acide sulfurique. Le peroxyde de baryum est obtenu par action du dioxygène sur l'oxyde de baryum BaO , solide ionique dont la structure est étudiée ici.

2.1. Donner la structure électronique de l'ion Ba^{2+} .

2.2. L'oxyde de baryum solide possède la même structure cristalline que le chlorure de sodium : les ions oxyde O^{2-} forment une structure cubique faces centrées, les ions Ba^{2+} occupent la totalité des sites octaédriques.

2.2.1. Compléter la maille conventionnelle de l'oxyde de baryum sur l'**annexe 1 page 5/10, à rendre avec la copie**, en utilisant deux couleurs distinctes pour les éléments Ba et O respectivement.

2.2.2. La masse volumique de l'oxyde de baryum est $\rho = 5,90 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$, le rayon ionique de l'ion oxyde est égal à 0,140 nm. Calculer le rayon ionique de l'ion Ba^{2+} .

3. Étude thermodynamique de la dismutation de l'eau oxygénée

3.1. Donner la valeur du nombre d'oxydation de l'atome d'oxygène dans O_2 , H_2O_2 et H_2O .

3.2. Vérifier que le potentiel standard du couple $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ vaut 1,77 V.

3.3. En déduire que, au moins à $\text{pH} = 0$, l'eau oxygénée se dismute. Écrire l'équation de la réaction de dismutation faisant intervenir une mole de H_2O_2 et définir la constante de réaction correspondante K° .

3.4. Calculer K° à 298 K.

3.5. Déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène à l'équilibre en supposant que $P_{\text{O}_2} = 1,0 \text{ bar}$. Conclure. Expliquer pourquoi il est cependant possible de trouver au laboratoire des solutions aqueuses d'eau oxygénée.

3.6. L'eau oxygénée, au laboratoire, peut être utilisée comme oxydant ou comme réducteur.

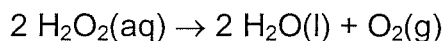
3.6.1. Écrire l'équation de la réaction de l'eau oxygénée avec le permanganate de potassium en présence d'acide sulfurique.

3.6.2. Écrire l'équation de la réaction de l'eau oxygénée avec les ions iodure en solution aqueuse. Proposer un mode opératoire de dosage de l'eau oxygénée utilisant cette dernière réaction en précisant la préparation de l'échantillon, le choix du réactif titrant ainsi que le repérage de l'équivalence.

3.7. Une eau oxygénée est dite à « \underline{v} volumes », si un litre de cette solution dégage par décomposition complète, en eau et en dioxygène, \underline{v} litres de dioxygène, à 0 °C et sous une pression de 1,013 bar. Calculer, en mol.L⁻¹, la concentration d'une eau oxygénée à 110 volumes.

4. Étude cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée

On considère la réaction de dismutation de l'eau oxygénée en solution aqueuse :



Les ions Fe³⁺ catalysent cette réaction.

On considère un litre de solution de peroxyde d'hydrogène à la concentration initiale a égale à 2,0 mol.L⁻¹. À l'instant $t = 0$, on introduit une faible quantité de catalyseur et on commence à mesurer le volume de dioxygène dégagé au cours du temps, V_{O_2} , sous une pression totale constante $P = 1,0$ bar, à 298 K.

On appelle x la quantité de matière de dioxygène dégagé à l'instant t .

4.1. Donner l'expression de la vitesse de la réaction $v(t)$.

4.2. Dans les conditions de la manipulation, la vitesse de la réaction est d'ordre 2 par rapport au peroxyde d'hydrogène. Exprimer $v(t)$ en fonction de a , x et k , constante de vitesse de la réaction à la température de l'expérience.

4.3. En reportant dans une équation différentielle issue des questions précédentes, vérifier que : $\frac{1}{a-2x} - \frac{1}{a} = 2kt$.

4.4. Expérimentalement, on obtient les résultats suivants, V_{O_2} étant le volume de dioxygène dégagé au bout d'un temps t :

t / min	0	10	20	40	100	∞
$V_{\text{O}_2} / \text{L}$	0	7,0	10,8	15,0	19,5	24,4

On appelle V_{∞} le volume de dioxygène dégagé au bout d'un temps très long.

Montrer que la relation ci-dessous est vérifiée :

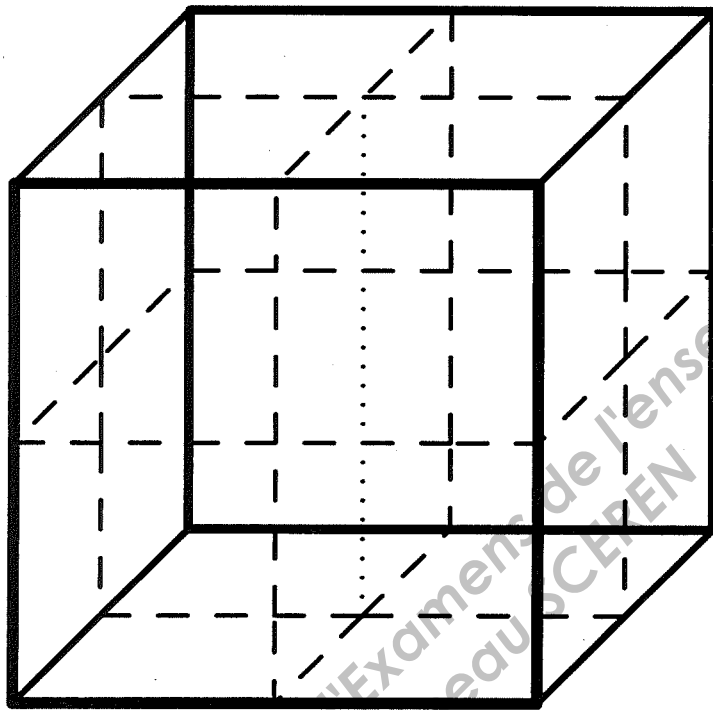
$$\frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\infty} - V_{\text{O}_2}} = 2akt$$

4.5. Vérifier graphiquement que la réaction est bien d'ordre 2 et en déduire la valeur de la constante de vitesse k .

Académie :	Session :	Modèle EN.
Examen ou Concours	Série* :	
Spécialité/option :	Repère de l'épreuve :	
Épreuve/sous-épreuve :		
NOM :		
<i>(en majuscules, suivi s'il y a lieu, du nom d'épouse)</i>		
Prénoms :	N° du candidat	<input type="text"/>
Né(e) le :	<i>(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)</i>	

ANNEXE 1, À RENDRE AVEC LA COPIE

Maille conventionnelle de l'oxyde de baryum.



Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel
réseau CEFEN

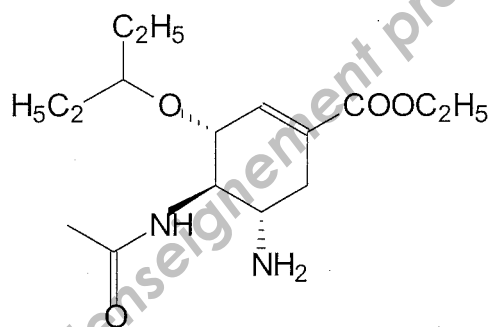
Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

Autour d'un médicament : le Tamiflu®

*L'oseltamivir, distribué sous la marque commerciale **Tamiflu®**, est un principe actif de médicament produit à partir de l'acide (-)-shikimique. Il est utilisé dans le traitement et la prophylaxie de certaines formes humaines du virus de la grippe.*

Partie 1 : l'oseltamivir (les questions 1. et 2. sont indépendantes)

1. La formule de l'oseltamivir est :



Indiquer le nom des quatre fonctions chimiques présentes dans la molécule d'oseltamivir.

2. En 2008, une synthèse totale de l'oseltamivir à partir du 2,6-diméthoxyphénol a été mise au point. La première étape consiste à traiter le 2,6-diméthoxyphénol par butanolate de potassium : on obtient un anion **A**. **A** réagit avec le 3-bromopentane, par un mécanisme de type S_N2 , pour conduire au composé **B**.

2.1. Préciser le rôle du butanolate de potassium et écrire l'équation de la réaction mise en jeu.

2.2. Détailler le mécanisme de la réaction de **A** avec le 3-bromopentane, après avoir expliqué la signification du symbole S_N2 .

2.3. L'étape suivante est une monobromation de **B** par le dibrome.

2.3.1. Indiquer la formule du composé **C** obtenu.

2.3.2. Justifier l'orientation de la réaction.

2.3.3. La bromation se fait ici sans catalyseur parce que le composé **B** est beaucoup plus réactif que le benzène. Indiquer un catalyseur (nom et formule) utilisé habituellement dans ce type de réaction.

La synthèse industrielle conduit ensuite au dérivé dibromé qui, après sept autres étapes, permet d'aboutir en définitive au Tamiflu®.

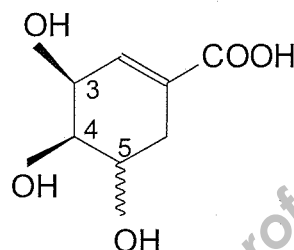
Partie 2 : synthèse de l'acide (-)-shikimique

Données

Élément	H	C	O
Numéro atomique	1	6	8

Acide (-)-shikimique

(la stéréochimie de l'atome de carbone n°5 n'est pas précisée ici)



L'extraction de l'acide (-)-shikimique est réalisée à partir de la badiane mais son exploitation est limitée du fait de la lenteur de maturation du fruit et des variables climatiques, d'où l'intérêt d'une synthèse de ce produit.

1. Étude structurale de l'acide (-)-shikimique.

1.1. Que signifie le symbole (-) dans le nom : acide (-)-shikimique ?

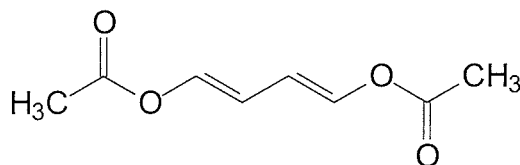
1.2. Le nom officiel de l'acide (-)-shikimique est :
acide (3S, 4R, 5S)-3,4,5-trihydroxy-1-cyclohexènedicarboxylique.

1.2.1. Expliquer précisément, sur l'exemple de l'atome de carbone n°3, comment déterminer la configuration absolue indiquée.

1.2.2. Dessiner la molécule d'acide (-)-shikimique en précisant cette fois la stéréochimie autour l'atome de carbone n°5.

1.2.3. Montrer que le spectre infrarouge donné en **annexe 2, page 9/10**, est compatible avec la formule de l'acide (-)-shikimique.

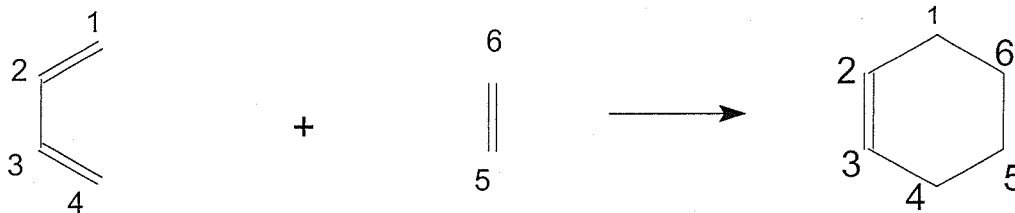
2. L'acide (-)-shikimique peut être obtenu également par voie de synthèse. Il est notamment synthétisé à partir du (E,E)-1,4-diacétoxybuta-1,3-diène :



Ce diester est chauffé dans le toluène à 90 °C en présence d'une quantité équimoléculaire d'acide prop-2-énoïque pour conduire à la formation d'un mélange de produits qui ont tous la même formule brute $C_{11}H_{14}O_6$. Après recristallisation dans un solvant approprié, on obtient majoritairement **F**, molécule cyclique dans laquelle tous les substituants sont en position *cis* par rapport au plan moyen du cycle.

2.1. Donner la formule semi-développée de l'acide prop-2-énoïque.

2.2. On rappelle la réaction de Diels-Alder du buta-1,3-diène avec l'éthylène (ou éthène) :



2.2.1. Recopier sur la copie le schéma de la réaction de Diels-Alder en l'appliquant aux composés étudiés. Donner la structure de **F** dans le tableau donné en **annexe 2, page 9/10**.

2.2.2. Pourquoi obtient-on un mélange avant recristallisation ?

2.3. La fonction acide carboxylique du composé **F** est transformée par action du diazométhane CH_2N_2 dans l'éthoxyéthane en un ester **G** qui fournit ensuite un produit **H** dont la formule est donnée dans le tableau en **annexe 2, page 9/10**.

2.3.1. Donner la formule semi-développée de **G** dans le tableau en **annexe 2, page 9/10**.

2.3.2. Écrire la formule de Lewis du diazométhane.

2.3.3. Écrire l'équation de la réaction du diazométhane avec un acide carboxylique RCOOH .

2.3.4. Proposer une méthode pour transformer **G** en **H**.

2.4. **H** est alors agité dans l'acétone (propanone) en présence d'acide paratoluènesulfonique (acide 4-méthylbenzènesulfonique), pour fournir **I** ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8$).

2.4.1. Rappeler l'équation de la réaction de l'acétone avec l'éthane-1,2-diol en milieu acide.

2.4.2. Donner le mécanisme de cette réaction, après avoir indiqué le rôle de l'acide paratoluènesulfonique.

2.4.3. Donner la formule semi-développée de **I** dans le tableau en **annexe 2, page 9/10**.

2.5. **I**, chauffé dans l'éthoxyéthane en présence d'une base non nucléophile, fournit un produit **J** ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$).

Identifier l'atome d'hydrogène le plus acide de **I**. En déduire la formule de **J**, à reporter dans le tableau en **annexe 2, page 9/10**.

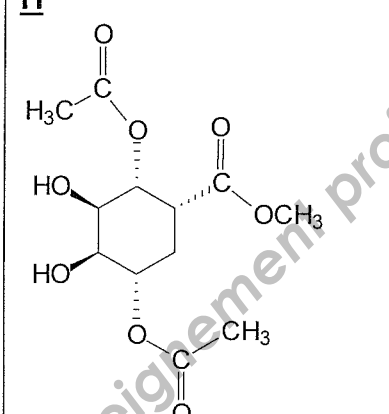
2.6. **J** est finalement chauffé dans une solution aqueuse acidifiée puis saponifié à température ambiante et on obtient, après passage en milieu acide, pour conduire à **l'acide shikimique**.

Indiquer la nature et l'intérêt des différentes réactions mises en jeu dans cette transformation.

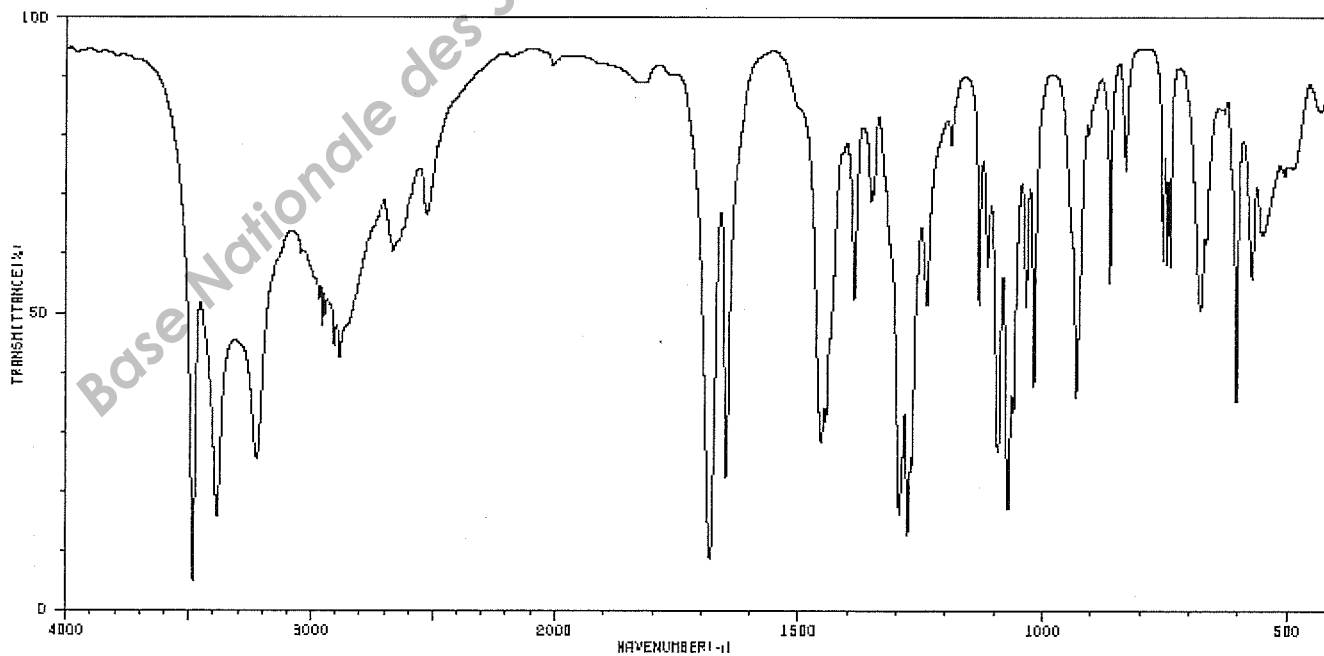
Académie :	Session :	Modèle EN.
Examen ou Concours	Série* :	
Spécialité/option :	Repère de l'épreuve :	
Épreuve/sous-épreuve :		
NOM :		
<i>(en majuscules, suivi s'il y a lieu, du nom d'épouse)</i>		
Prénoms :	N° du candidat	<input type="text"/>
Né(e) le :	<i>(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)</i>	

ANNEXE 2 À RENDRE AVEC LA COPIE

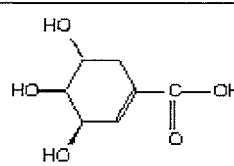
1. Tableau : molécules F à J

F	G	H 
I	J	

2. SPECTRE IR DE L'ACIDE (-)-SHIKIMIQUE



3482	4	2858	58	1294	16	1071	16	746	56
3384	15	2844	60	1277	12	1060	32	739	55
3225	24	1682	6	1269	23	1035	49	678	49
2969	50	1649	21	1239	49	1019	38	666	58
2954	46	1454	26	1131	49	931	34	804	34
2906	43	1445	30	1114	55	863	59	573	53
2883	41	1387	60	1092	26	764	67	661	60



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
		abaissement 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

