



**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.

# BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE

## CHIMIE

SESSION 2015

Durée : 4 heures  
Coefficient : 7

**Matériel autorisé :**

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'imprimante (circulaire n° 99-186 du 16/11/99).

**Tout autre matériel est interdit.**

**Aucun document autorisé.**

**Documents à rendre avec la copie :**

- Annexe 1 page 8
- Annexe 2 page 8
- Annexe 3 page 9
- Annexe 4 page 9

**Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.  
Le sujet comporte 18 pages, numérotées de 1/18 à 18/18.**

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code Sujet : 15-CHCHI-P	Session 2015
CHIMIE		Page 1 sur 18

# CHIMIE GÉNÉRALE

## DONNÉES

### Constantes :

Pression standard :  $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$

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

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

### Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard :

	CO <sub>2</sub> (g)	CO(g)	C(s)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol <sup>-1</sup>	-393,5	-110,5	0	0
$S_m^\circ$ en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	213,7	197,7	5,68	205,1

### Atomistique :

Élément	C	O	Au	Ni
Numéro atomique Z	6	8	79	28
Masse molaire $M / \text{g.mol}^{-1}$	12,0	16,0	197,0	58,3

Le pot catalytique est un dispositif qui permet de transformer les résidus imbrûlés des gaz d'échappement des automobiles en dioxygène et dioxyde de carbone. Il a été inventé en 1974 par General Motors. Ce n'est qu'en 1993 que le pot catalytique est devenu obligatoire sur toutes les voitures neuves après le remplacement progressif du carburant « super » par de l'essence sans plomb.

Dans le sujet qui suit, nous nous intéressons à l'une des transformations se déroulant dans le pot catalytique : l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

## 1. Structure du monoxyde de carbone

### 1.1. Étude des atomes constitutifs de la molécule

- 1.1.1. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène. Préciser les électrons de cœur et les électrons de valence.
- 1.1.2. Donner la configuration électronique de l'atome de carbone. Préciser les électrons de cœur et les électrons de valence.
- 1.1.3. Proposer un schéma de Lewis de la molécule de monoxyde de carbone.
- 1.1.4. Donner la représentation tridimensionnelle conventionnelle correspondant à une orbitale atomique 2s.
- 1.1.5. Combien existe-t-il d'orbitales atomiques 2p ? Donner les représentations tridimensionnelles conventionnelles de ces orbitales atomiques.

### 1.2. Structure électronique de la molécule de monoxyde de carbone

Pour obtenir une description approchée d'une molécule en chimie, on limite l'étude à la fonction d'onde électronique de la molécule et on utilise les orbitales moléculaires que l'on exprime par la théorie C.L.O.A. appelée aussi L.C.A.O.

- 1.2.1. Que signifie ce sigle C.L.O.A. (ou L.C.A.O.) ?

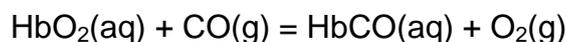
Un extrait du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de monoxyde de carbone CO, correspondant uniquement aux orbitales de valence des atomes engagés, est fourni en **annexe 1 page 8 à rendre avec la copie**.

- 1.2.2. Compléter ce diagramme d'orbitales moléculaires à l'aide des électrons de valence des atomes de la molécule de monoxyde de carbone.
- 1.2.3. La molécule de monoxyde de carbone est-elle paramagnétique ou diamagnétique ? Justifier.

### 1.3. Intoxication au monoxyde de carbone

Le dioxygène est faiblement soluble dans le sang. Le stockage et le transport du dioxygène dans le corps sont assurés par deux protéines, la myoglobine (notée Mb) et l'hémoglobine (notée Hb).

Le monoxyde de carbone peut se lier à l'ion fer II de l'hémoglobine et peut prendre la place du dioxygène pour former la carboxyhémoglobine HbCO, ce que l'on modélise par la réaction d'équation :



BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code Sujet : 15-CHCHI-P	Session 2015
CHIMIE		Page 3 sur 18

1.3.1. Justifier que le monoxyde de carbone puisse se lier à l'ion fer II de l'hémoglobine.

Pour traiter l'intoxication au monoxyde de carbone, on fait respirer au patient intoxiqué du dioxygène dans un caisson hyperbare.

1.3.2. Justifier cette méthode.

## 2. Diagramme d'Ellingham de l'élément carbone

On s'intéresse à présent au diagramme d'Ellingham de l'élément carbone. Le carbone est considéré sous forme graphite (solide) ; le dioxygène, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont sous forme gazeuse. Les températures sont comprises entre 500 K et 2000 K.

Soient les trois réactions d'oxydation suivantes mettant en jeu **une mole de dioxygène** :

- (1) Oxydation du carbone graphite en dioxyde de carbone gazeux ;
- (2) Oxydation du carbone graphite en monoxyde de carbone gazeux ;
- (3) Oxydation du monoxyde de carbone gazeux en dioxyde de carbone gazeux.

2.1. Écrire les équations de ces trois réactions.

2.2. Calculer, pour la réaction (2), l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction à 298 K.

2.3. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

2.4. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (2).

2.5. Les enthalpies libres standard des réactions (1) et (3), exprimées en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sont données respectivement par :

$$\Delta r^{\circ}G_1(T) = -394 - 3,01 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta r^{\circ}G_3(T) = -566 + 1,73 \times 10^{-1} T.$$

Attribuer à chaque droite du diagramme figurant à **l'annexe 3 page 9 (à rendre avec la copie)** la réaction correspondante.

2.6. En étudiant les positions relatives des différents tracés, justifier la simplification proposée du diagramme d'Ellingham du carbone figurant à **l'annexe 4 page 9** pour une température inférieure à 980 K.

On considère la réaction de réduction de l'oxyde de nickel (II) par le carbone selon l'équation :



2.7. En justifiant la réponse, préciser l'influence sur cet équilibre :

- d'une variation de la température à pression constante
- d'une variation de la pression totale à température constante.

Industriellement la réduction du nickel s'effectue à 1000 °C.

2.8. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre notée  $K$  de la réaction (4). Conclure.

2.9. Quels avantages apporte le carbone en tant que réducteur ?

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code Sujet : 15-CHCHI-P	Session 2015
CHIMIE		Page 4 sur 18

### 3. Quel rôle pourrait jouer l'or dans la lutte contre la pollution ?

#### 3.1. Structure cristalline de l'or

L'or est un métal noble. Il a longtemps été considéré comme catalytiquement inactif. L'or cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (cfc). Les atomes d'or sont assimilés à des sphères rigides de rayon  $r = 144,2$  pm.

**3.1.1.** Compléter la maille conventionnelle de l'or sur **l'annexe 2 page 8 à rendre avec la copie**, en respectant la représentation imposée pour l'atome d'or.

**3.1.2.** Établir la relation entre le rayon  $r$  de l'atome d'or et le paramètre  $a$  de la maille.

**3.1.3.** En déduire la valeur numérique du paramètre de maille  $a$ .

**3.1.4.** Déterminer le nombre d'atomes par maille.

**3.1.5.** Exprimer, puis calculer la masse volumique de l'or. Commenter.

Les plus grands sites d'insertion dans une maille cfc sont les sites octaédriques.

**3.1.6.** Représenter sur la maille conventionnelle de l'or de **l'annexe 2 page 8 (à rendre avec la copie)** les centres des sites octaédriques, en respectant la représentation imposée pour ces centres.

**3.1.7.** Établir la condition pour qu'un atome étranger, de rayon  $r_0$ , puisse occuper un site octaédrique.

**3.1.8.** En déduire le type d'alliage formé par l'or et le nickel, le nickel ayant un rayon métallique  $r' = 124,6$  pm.

#### 3.2. Le pot catalytique

Le pot catalytique est constitué d'une chambre d'acier inoxydable dans laquelle sont acheminés les gaz d'échappement. Ils traversent des conduits en céramique en forme de nid d'abeille, recouverts de particules microscopiques de métaux précieux (rhodium, platine et palladium). En fonctionnement normal, le pot catalytique élimine plus de 99 % des gaz toxiques, cependant il faut que la température dépasse les 400°C. Or cette température est atteinte seulement après 10 km de trajet environ ; le pot catalytique n'est donc pour l'instant d'aucune efficacité pour les petits trajets.

**3.2.1.** Quels sont les principaux constituants d'un acier inoxydable ?

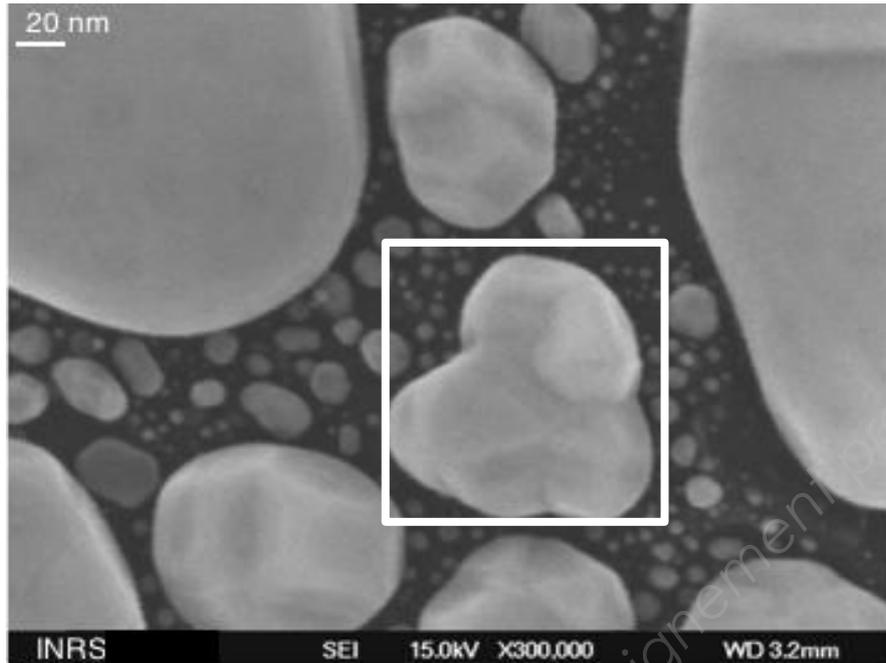
**3.2.2.** Définir le terme de catalyse.

**3.2.3.** Dans le cas du pot catalytique, de quel type de catalyse s'agit-il ? Justifier.

Les documents suivants sont issus de travaux de recherche portant sur l'introduction de l'or dans les pots catalytiques.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code Sujet : 15-CHCHI-P	Session 2015
CHIMIE		Page 5 sur 18

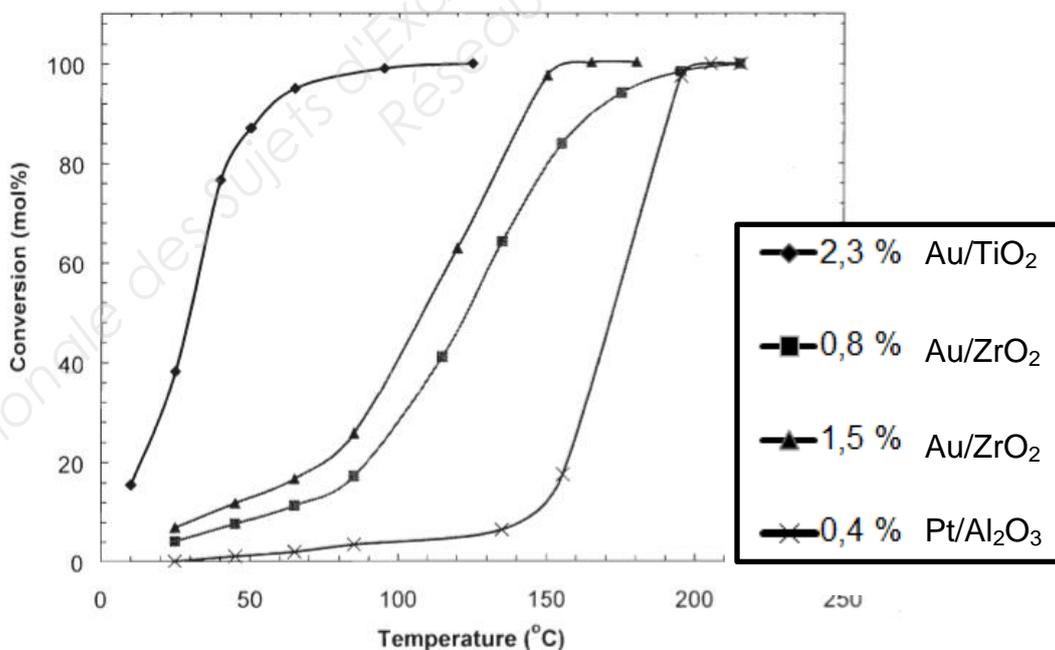
Une nanoparticule est définie par la norme ISO TS/27687 comme étant un nano-objet dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une particule dont le diamètre est inférieur à 100 nm environ.



**Document 1 : observation de clusters d'or (petit amas de particules d'or) par microscopie à balayage haute résolution**

[http://lmn.emt.inrs.ca/FR/FichesLMN/Fiche\\_28.htm](http://lmn.emt.inrs.ca/FR/FichesLMN/Fiche_28.htm)

Le taux de conversion correspond au pourcentage de réactif consommé par une transformation chimique.

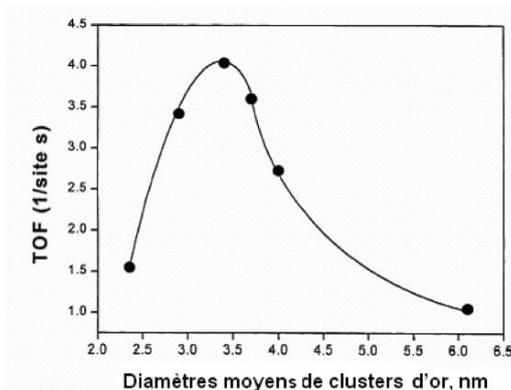


**Document 2 : taux de conversion de CO en fonction de la température pour :**

- des nanocomposites à base d'or ; 2,3 % Au/TiO<sub>2</sub> signifie qu'il y a 2,3 % d'or dans le nanocomposite TiO<sub>2</sub>,
- le pot catalytique commercial Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[www.theses.ulaval.ca/2008/25081/25081.pdf](http://www.theses.ulaval.ca/2008/25081/25081.pdf)

TOF = Turn Over Frequency : nombre de molécules converties par unité de temps et par site actif



**Document 3 : Évolution du TOF pour le monoxyde de carbone en fonction de la taille des clusters d'or**  
<http://scd-theses.u-strasbg.fr/922/01/IVANOVA2005.pdf>

**3.2.4.** Évaluer la taille du cluster d'or encadré sur le **document 1 page 6**. Peut-on parler, pour ce cluster, de nanoparticule d'or ?

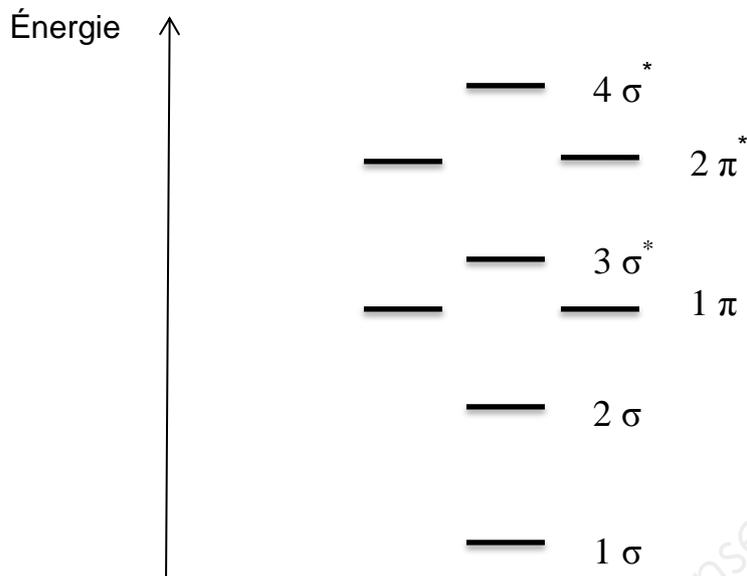
**3.2.5.** Quelle amélioration notable apporte le remplacement du métal platine par l'or ?

**3.2.6.** En vous appuyant sur l'ensemble des documents fournis, déterminer les conditions optimales d'un ajout d'or dans les pots catalytiques.

## ANNEXE 1 (À RENDRE AVEC LA COPIE) :

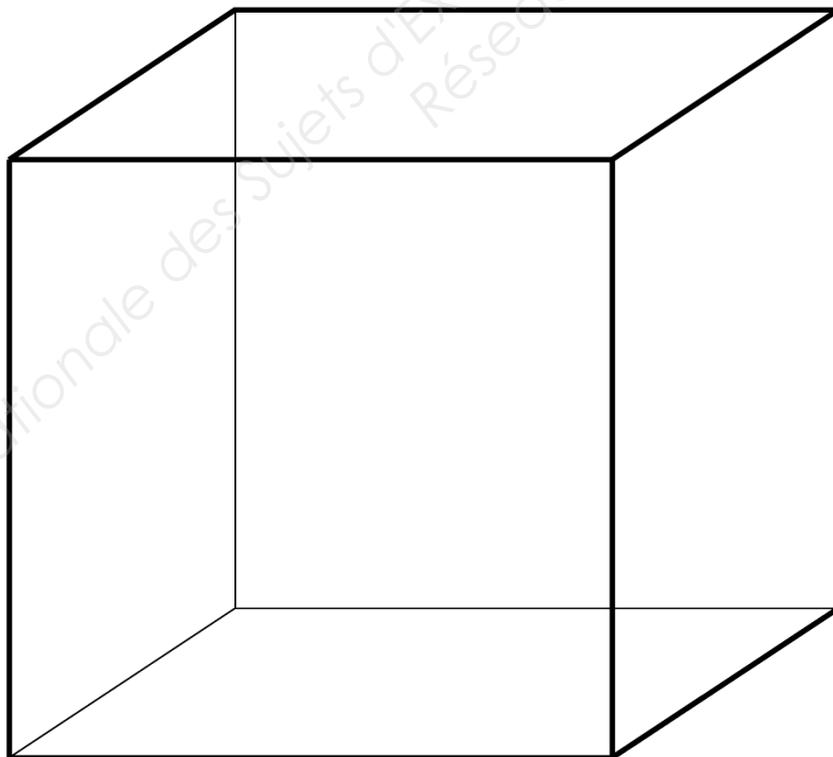
### Diagramme des orbitales moléculaires de la molécule CO

(construit à partir des orbitales atomiques de valence des atomes C et O)



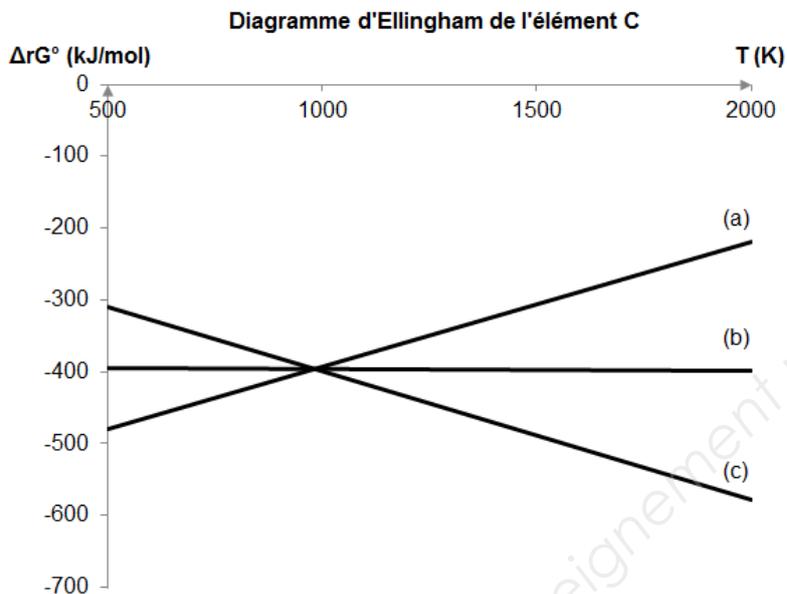
## ANNEXE 2 (À RENDRE AVEC LA COPIE) :

Représentation de la maille élémentaire de l'or

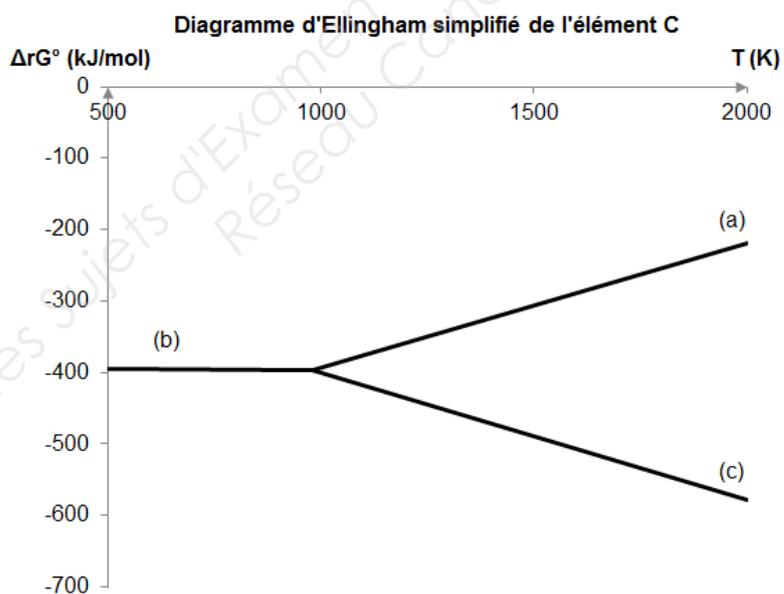


- Atome d'or
- ⊕ centre des sites

**ANNEXE 3 (À RENDRE AVEC LA COPIE) :**



**ANNEXE 4 (À RENDRE AVEC LA COPIE) :**



# CHIMIE ORGANIQUE

## ÉTUDE D'ANTI-INFLAMMATOIRES

De nombreux médicaments visant à lutter contre les inflammations sont disponibles commercialement. En fonction de la formule chimique et du mécanisme d'action biologique de leur principe actif, on distingue deux catégories d'anti-inflammatoires : les anti-inflammatoires non-stéroïdiens (notés AINS) et les anti-inflammatoires stéroïdiens (notés AIS).

Les anti-inflammatoires non-stéroïdiens présentent une grande diversité de structure chimique mais ont un mode d'action biologique commun : ils inhibent la synthèse de prostaglandines, molécules intervenant dans le processus inflammatoire mais également dans l'agrégation plaquettaire, la protection de l'estomac et la fièvre.

Les anti-inflammatoires stéroïdiens présentent une plus grande homogénéité de structure : ce sont tous des stéroïdes, lipides possédant un noyau stérane composé de quatre cycles accolés selon le squelette représenté sur la figure 1.

Le mécanisme d'action biologique des AIS est complexe et leurs effets perceptibles au niveau de presque tous les organes. Les AIS agissent directement sur l'ADN présent dans le noyau des cellules, ce qui réduit la production des facteurs inflammatoires et immunitaires.

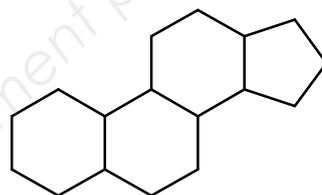


Figure 1 : Squelette d'un noyau stérane

Dans ce sujet, quatre molécules possédant des propriétés anti-inflammatoires seront étudiées. Leurs formules topologiques sont représentées sur les figures 2 à 5.



Figure 2 : aspirine

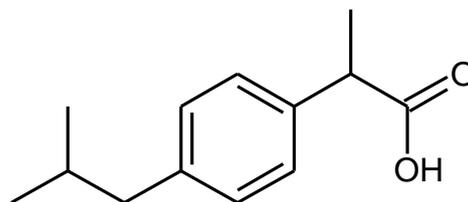


Figure 3 : ibuprofène

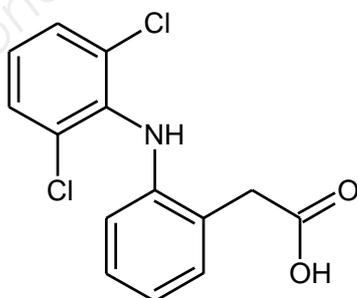


Figure 4 : diclofénac

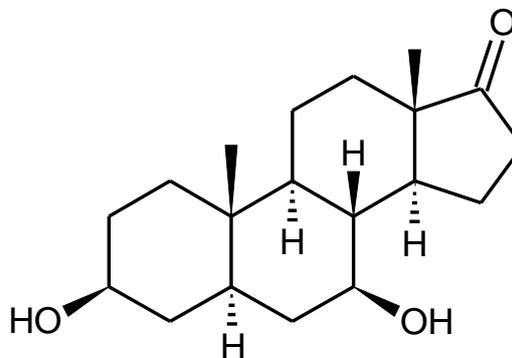


Figure 5 : 7β-hydroxy-épiandrosterone notée 7β-OH-EpiA

## Les cinq parties de ce sujet sont indépendantes.

Le candidat trouvera en **annexe 1, page 17**, une table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation en spectroscopie infrarouge ainsi que les domaines de déplacement chimique de divers carbones en RMN du carbone 13 en **annexe 2, page 18**.

Les abréviations suivantes seront utilisées dans toute la partie chimie organique :

3,5-DMP	3,5-diméthylpyrazole
Pd/C	palladium sur charbon
AcOEt	acétate d'éthyle
TA	température ambiante
APTS	acide paratoluènesulfonique (acide 4-méthylsulfonique)

### Partie 1 : Comparaison des formules des quatre molécules étudiées

1. Parmi les quatre molécules représentées sur les *figures 2 à 5*, identifier celle(s) qui apparten(en)nt à la catégorie des anti-inflammatoires stéroïdiens et celle(s) qui apparten(en)nt à la catégorie des anti-inflammatoires non stéroïdiens. Justifier.
2. Préciser quel groupe caractéristique est commun à toutes les molécules représentées appartenant à la catégorie des anti-inflammatoires non stéroïdiens.

### Partie 2 : L'aspirine ou acide acétylsalicylique (figure 2)

L'acide acétylsalicylique est un des principes actifs les plus utilisés avec une consommation mondiale annuelle estimée à 40 000 tonnes, soit l'équivalent de 120 milliards de comprimés de 300 mg.

Il est prescrit pour ses propriétés antalgiques (qui diminuent la douleur), antipyrétiques (qui diminuent la fièvre), anti-inflammatoires et d'antiagrégant plaquettaire.

La synthèse industrielle de l'acide acétylsalicylique s'effectue à partir de phénol et d'anhydride acétique (ou anhydride éthanoïque). Dans un premier temps, on prépare l'acide salicylique (ou acide 2-hydroxybenzoïque) à partir du phénol par la réaction de Kolbe. L'acide salicylique réagit ensuite avec l'anhydride éthanoïque pour former l'acide acétylsalicylique.

Le procédé industriel fait intervenir les étapes suivantes :

- Étape 1 : Du phénol pur est introduit dans un réacteur avec une quantité stoechiométrique d'hydroxyde de sodium (solution à 50 %). En fin de transformation, l'eau présente dans le réacteur est éliminée par évaporation sous vide. Un solide est alors obtenu.
- Étape 2 : Le solide obtenu est introduit dans un autoclave broyeur avec du dioxyde de carbone sous pression pour former du salicylate de sodium.
- Étape 3 : De l'acide sulfurique est ajouté au salicylate de sodium.
- Étape 4 : À une température voisine de 98 °C, de l'anhydride éthanoïque est ajouté au produit issu de l'étape 3. L'acide acétylsalicylique est isolé par filtration après refroidissement à 0 °C.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code Sujet : 15-CHCHI-P	Session 2015
CHIMIE		Page 11 sur 18

3. Donner les formules topologiques du phénol et de l'anhydride éthanoïque.
4. Écrire l'équation de la réaction associée à la première étape du procédé industriel. Nommer le solide obtenu.
5. Donner la formule topologique et le nom de l'espèce chimique obtenue à l'issue de l'étape 3.
6. Écrire l'équation de la réaction modélisant l'étape 4.

**Partie 3 : L'ibuprofène ou acide 2-(4-(2-méthylpropyl)phényl)propanoïque (figure 3)**

L'ibuprofène a été développé dans les années soixante par les Laboratoires Boots. Ce médicament est prescrit à faible dose pour son effet antalgique et antipyrétique car son effet anti-inflammatoire n'apparaît qu'à des doses plus élevées (au-delà de 1 200 mg/jour chez l'adulte).

L'énantiomère de configuration absolue *S* de la molécule possède une activité biologique beaucoup plus élevée que l'énantiomère de configuration absolue *R*. Toutefois, dans l'organisme, l'énantiomère de configuration absolue *R* est rapidement transformé en énantiomère de configuration absolue *S* par une enzyme épimérase : l' $\alpha$ -méthylacyl-CoA racémase. L'inversion de configuration n'a pas lieu pour l'énantiomère de configuration absolue *S* dans l'organisme.

7. Représenter l'énantiomère de configuration absolue *S* de l'ibuprofène en justifiant la réponse.
8. L'ibuprofène est commercialisé sous forme de racémique. Qu'est-ce qu'un racémique (ou mélange racémique) ?
9. Indiquer quelle proportion des molécules d'ibuprofène contenues dans un comprimé aura une activité biologique. Justifier.

**Partie 4 : Le diclofénac ou acide 2-(2-(2,6-dichlorophényl)aminophényl)éthanoïque (figure 4)**

Le diclofénac est une molécule possédant des propriétés antalgiques, antipyrétiques, anti-inflammatoires et d'inhibition de courte durée des fonctions plaquettaires. Il est notamment prescrit en cas de douleurs liées à des inflammations articulaires, à de l'arthrose, à des tendinites ou pour traiter des œdèmes. Il est présent dans le Voltarène®.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code Sujet : 15-CHCHI-P	Session 2015
CHIMIE		Page 12 sur 18

Une voie de synthèse du diclofénac présente les étapes indiquées sur la *figure 6* (les étapes d'hydrolyse ou de modification du pH du milieu réactionnel ne sont pas indiquées). La molécule **A** est synthétisée à partir de l'acide 2-chlorobenzoïque selon la réaction d'équation suivante :

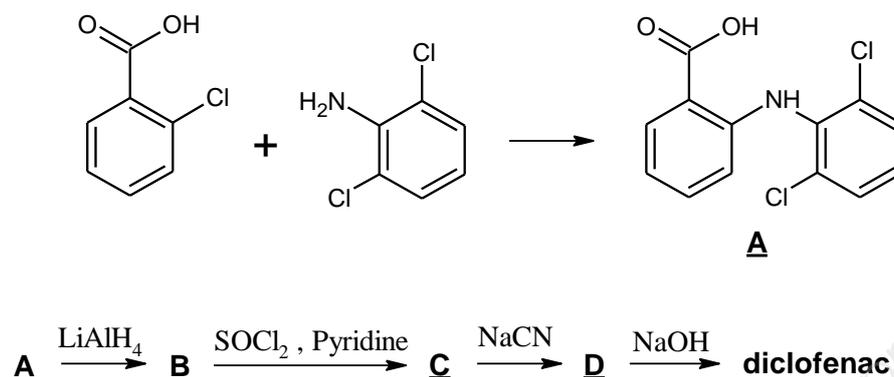


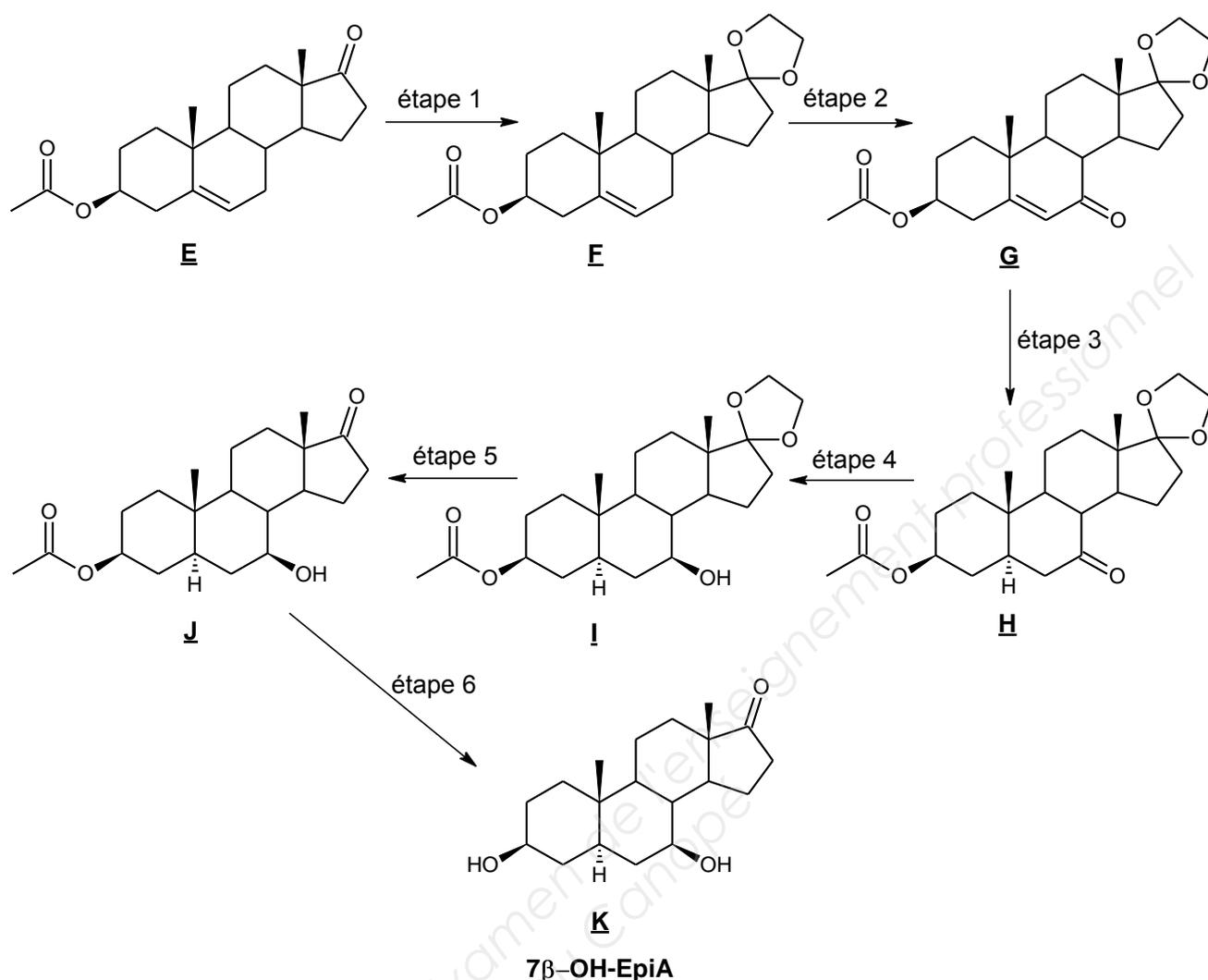
Figure 6 : schéma réactionnel d'une voie de synthèse du diclofénac

10. Donner les formules topologiques des molécules **B**, **C** et **D**.
11. Indiquer à quel type de réaction correspond la transformation **C** → **D**. Préciser le type de réactivité de l'ion cyanure dans cette transformation.
12. Nommer la transformation mise en jeu lors de la formation du diclofénac à partir de la molécule **D** en précisant la fonction chimique de **D** ayant réagi.

### Partie 5 : La 7β-hydroxy-épiandrostérone (figure 5)

La 7β-hydroxy-épiandrostérone est une molécule naturellement présente dans l'organisme humain. Elle possède d'importantes propriétés anti-inflammatoires. Cette molécule a tout d'abord été synthétisée par voie biologique à l'échelle du milligramme par transformation de l'épiandrostérone par *Rhizopus nigricans*, un champignon encore appelé moisissure du pain. Les quantités synthétisées ont permis les premières études de l'activité biologique de la molécule. La voie biologique ne pouvant être employée pour une synthèse à l'échelle du gramme (obtention d'isomères de position et de stéréoisomères de la 7β-hydroxy-épiandrostérone, grandes quantités de solvants requises pour l'extraction, rendement maximal de 48 %), des voies de synthèse chimique de la 7β-hydroxy-épiandrostérone ont été développées afin de poursuivre les études sur son activité biologique.

Une équipe française a mis au point une synthèse selon le schéma de synthèse et les conditions expérimentales indiqués sur la *figure 7*. Afin de simplifier les représentations, les configurations de certains atomes de carbone asymétriques, dont la configuration n'est pas modifiée lors de la synthèse, n'ont pas été représentées sur cette figure.



Étape	Conditions expérimentales	Rendement
1	HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH, APTS, toluène, 8 h, Dean-Stark	80 %
2	CrO <sub>3</sub> , 3,5-DMP, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 4 h, -20 °C	79 %
3	H <sub>2</sub> , Pd/C, AcOEt, 1 h, TA	97 %
4	NaBH <sub>4</sub> , CeCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> OH, 2 h, 0 °C	89 %
5	APTS, H <sub>2</sub> O, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, 12 h, TA	98 %
6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> OH, 1,5 h, TA	94 %

Figure 7 : schéma d'une voie de synthèse la 7β-hydroxy-épiandrosterone

Pour répondre aux questions **13.1** à **13.4**, une notation simplifiée de la molécule **E** pourra être utilisée et l'acide paratoluènesulfonique, qui joue le même rôle que l'acide sulfurique concentré, pourra être noté H<sup>+</sup>.

**13.1.** En considérant l'ensemble des étapes de cette synthèse, indiquer quel est l'intérêt de la première étape. Justifier avec précision la réponse.

**13.2.** Écrire l'équation de la réaction mise en jeu lors de cette étape.

**13.3.** Indiquer l'intérêt de l'utilisation d'un appareil de Dean-Stark lors de cette étape. Une réponse détaillée est attendue, indiquant notamment le principe de fonctionnement de l'appareil de Dean-Stark.

**13.4.** Proposer un mécanisme pour la réaction mise en jeu lors de cette étape.

**14.** Parmi les étapes 1 à 6, identifier les trois étapes qui correspondent à une oxydation ou une réduction ; préciser, pour chacune de ces trois étapes, s'il s'agit d'une oxydation ou une réduction.

Le spectre infrarouge de la molécule **J** présente une bande autour de  $3450\text{ cm}^{-1}$  et deux bandes à  $1735$  et  $1725\text{ cm}^{-1}$ .

**15.** Préciser les vibrations correspondant à ces différentes bandes d'absorption.

**16.** Citer deux changements observés en RMN ( $^{13}\text{C}$ ) lors de la transformation **J**→**K**.

**17.** Cette synthèse par voie chimique est une synthèse stéréosélective ayant permis de synthétiser un gramme de  $7\beta$ -hydroxy-épiandrostérone. Présente-t-elle un meilleur rendement que la synthèse par voie biologique ?

Afin de caractériser le récepteur de la  $7\beta$ -hydroxy-épiandrostérone dans le corps humain, cette même équipe a proposé la synthèse d'un dérivé (molécule **U**) selon le schéma de synthèse représenté sur la *figure 8*, page 16.

**18.** Citer trois étapes de la synthèse de **I** (*figure 8*) qui correspondent à des transformations analogues à celles mises en jeu lors de la synthèse de **K** (*figure 7*) ? La correspondance entre les étapes des deux synthèses sera clairement identifiée.

**19.** Proposer un ou des réactifs pour réaliser la transformation **M**→**N**.

**20.** Proposer une formule de réactif comprenant une liaison azote-oxygène pour réaliser la transformation **N**→**O**.

La transformation **O**→**P** a été réalisée en utilisant du diazométhane  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , gaz jaune toxique et explosif, en solution dans de l'éther diéthylique.

La solution de diazométhane a été ajoutée lentement à une solution de **O** dans un mélange éther/méthanol (2/1) à  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . La fin de l'addition a été déterminée par l'observation d'une coloration jaune persistante du milieu réactionnel (obtenue après une heure d'addition).

La transformation **N**→**P** (étapes 2' et 3') a été alors effectuée avec un rendement de 95 %.

**21.1.** Préciser pourquoi la coloration jaune persistante du milieu réactionnel sert d'indicateur de fin d'addition.

**21.2.** Sachant qu'un gaz se forme au cours de la transformation et constitue le seul produit secondaire obtenu, écrire l'équation de la réaction mise en jeu lors de la transformation **O**→**P**. Nommer le gaz formé. Une notation simplifiée de **P** et **O** pourra être utilisée.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code Sujet : 15-CHCHI-P	Session 2015
CHIMIE		Page 15 sur 18

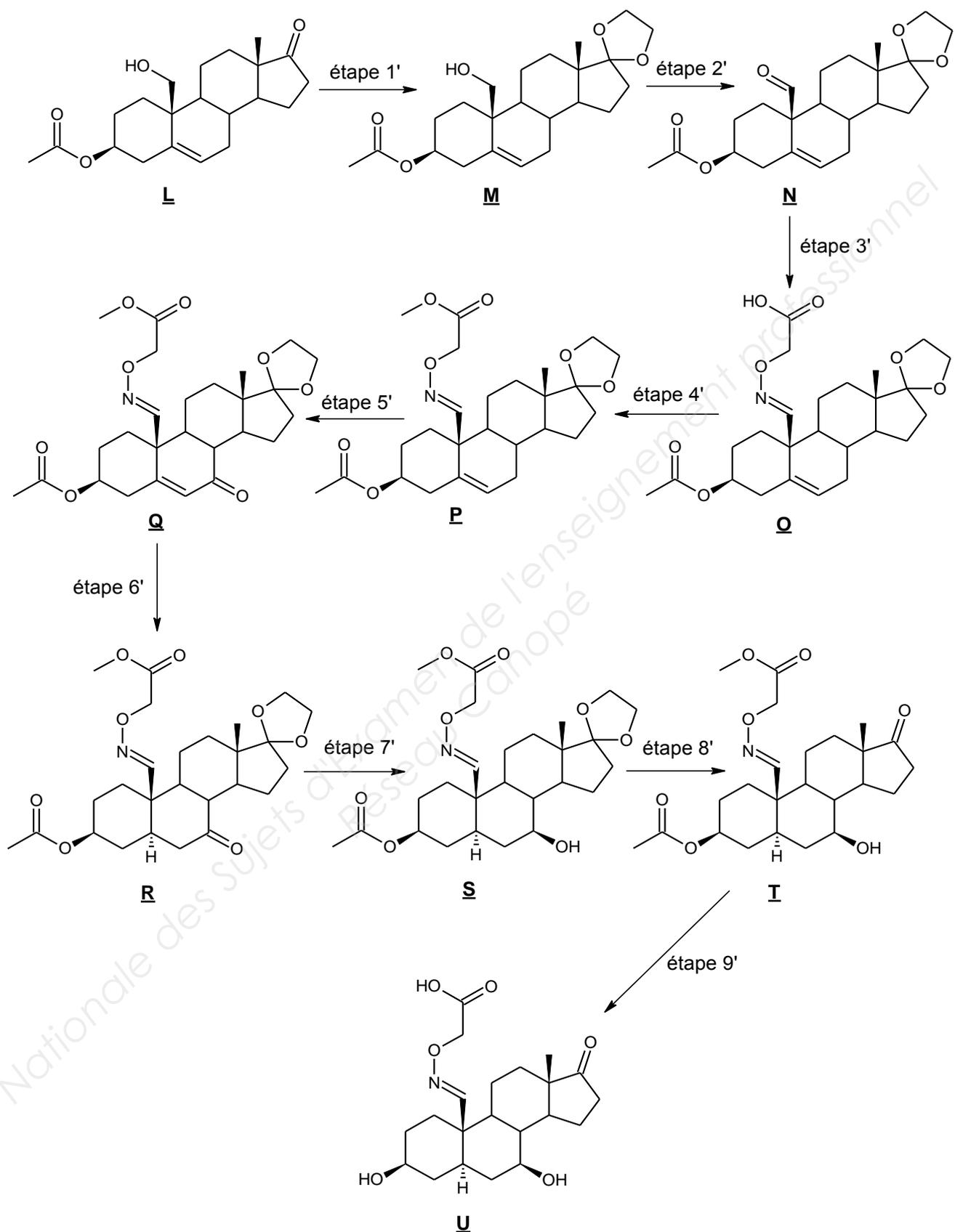


Figure 8 : Schéma de synthèse d'un dérivé de la 7β-hydroxy-épiandrosterone

# ANNEXE 1

## SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

### Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

$C_{tet}$  : C tétragonal

$C_{tri}$  : C trigonal >C=

$C_{di}$  : C digonal -C≡

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	M
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
$C_{di}$ -H	Élongation	~ 3300	M ou f
$C_{tri}$ -H	Élongation	3030-3100	M
$C_{tri}$ -H aromatique	Élongation	3000-3100	M
$C_{tet}$ -H	Élongation	2850-2970	F
$C_{tri}$ -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	M
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C=C	Élongation	2100-2260	F
C=N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm <sup>-1</sup> si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	M
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO <sub>2</sub> ) Conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	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 <sub>3</sub> )	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
$C_{tet}$ -O- $C_{tet}$ (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
$C_{tet}$ -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
$C_{tet}$ -O- $C_{tri}$ (esters) $C_{tri}$ -O- $C_{tri}$ (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	M
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
$C_{tri}$ -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F M
$C_{tri}$ -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
$C_{tri}$ -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
$C_{tri}$ -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
$C_{tet}$ -Cl	Élongation	600-800	F
$C_{tet}$ -Br	Élongation	500-750	F
$C_{tet}$ -I	Élongation	≈ 500	F

## ANNEXE 2

### RMN (<sup>13</sup>C)

#### Domaines de déplacements chimiques de divers <sup>13</sup>C

Type de carbone	δ / ppm	Type de carbone	δ / ppm
RCH <sub>3</sub>	5-35	CHCl <sub>3</sub>	77
R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	15-50	RCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	20-70
R <sub>3</sub> CH	30-60	RCH <sub>2</sub> OH et RCH <sub>2</sub> OR'	50-90
R <sub>4</sub> C	25-40	RNO <sub>2</sub>	60-80
R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub>	100-150	RC≡N	110-130
RC≡CR'	50-95	RCONH <sub>2</sub>	150-170
aromatique	110-175	RCOCl et RCO-O-COR	150-170
RCH <sub>2</sub> I	10-40	RCO <sub>2</sub> R'	150-180
RCH <sub>2</sub> Br	20-40	RCO <sub>2</sub> H	160-190
RCH <sub>2</sub> Cl	25-90	RCHO et RCOR'	190-220