

**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).

Une feuille de papier millimétré est fournie.

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

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

Les pages 5/10 et 10/10 sont à remettre avec la copie.

Code sujet : CHCHI/N08

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

Données (à 298 K)

Pour simplifier l'écriture, on pourra omettre l'indice (aq) pour les espèces ioniques en solution aqueuse.

Numéros atomiques

- pour l'oxygène $Z = 8$
- pour le phosphore $Z = 15$
- pour l'iode $Z = 53$

Constantes en solution aqueuse :

Constantes d'acidité K_A de l'acide phosphorique H_3PO_4 telles que :

$$pK_{a1} = 2,1$$

$$pK_{a2} = 7,2$$

$$pK_{a3} = 12,4$$

Constante d'acidité K_a du couple $HCN(aq)/CN^-(aq)$ telle que $pK_a = 9,2$.

Constante K_e d'autoprotolyse de l'eau telle que $pK_e = 14,0$

Produit de solubilité K_{s1} du phosphate de triargent tel que $pK_{s1} = 15,8$

Produit de solubilité K_{s2} de l'hydroxyde d'argent ($AgOH$) tel que $pK_{s2} = 7,7$

Constantes β_n de formation globale des complexes cyanés de l'or telles que :

- pour $[Au(CN)_2]^-$ $\lg \beta_2 = 38$
- pour $[Au(CN)_4]^-$ $\lg \beta'_4 = 56$

Potentiels standard :

- couple $Au^+(aq)/Au(s)$ $E_1^\circ = 1,68 \text{ V}$
- couple $Au^{3+}(aq)/Au^+(aq)$ $E_2^\circ = 1,41 \text{ V}$
- couple $Au^{3+}(aq)/Au(s)$ $E_3^\circ = 1,50 \text{ V}$
- couple $O_2(g)/H_2O(l)$ $E_4^\circ = 1,23 \text{ V}$

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \lg x, \text{ en V}$$

Tous les gaz sont supposés parfaits ; la constante des gaz parfaits est $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Grandeurs thermodynamiques :

| Espèce | Au(l) | Cl ₂ (g) | AuCl ₃ (s) |
|----------------------------------------------------|-------|---------------------|-----------------------|
| $\Delta_f H^\circ / \text{kJ}.\text{mol}^{-1}$ | 12,6 | 0 | -117,6 |
| $S^\circ / \text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ | 56,8 | 223,1 | 148,0 |

$\Delta_f H^\circ$ désigne une enthalpie molaire standard de formation et S° une entropie molaire standard.

1- Étude de structures

- 1.1. Établir la configuration électronique d'un atome d'oxygène, d'un atome de phosphore et d'un atome d'iode, tous ces atomes étant pris dans leur état fondamental.
- 1.2. L'élément antimoine (symbole Sb) appartient à la famille du phosphore et à la période de l'iode.
 - 1.2.1. Donner et expliquer la position de l'antimoine dans la classification périodique des éléments.
 - 1.2.2. En déduire la structure électronique de l'atome d'antimoine dans son état fondamental, et son numéro atomique.
- 1.3. On étudie l'ion phosphate PO_4^{3-} .
 - 1.3.1. Établir un schéma de Lewis probable de cet ion.
 - 1.3.2. Préciser s'il existe d'autres possibilités d'écriture équivalente ; justifier.
 - 1.3.3. Indiquer la structure géométrique de l'ion phosphate.

2-pH et solubilité

On s'intéresse maintenant à la solubilité du phosphate de triargent, composé peu soluble de formule Ag_3PO_4 .

- 2.1. Établir un diagramme de prédominance des espèces acido-basique phosphatées. Indiquer l'espèce prédominante à $\text{pH} = 8,3$.
- 2.2. On sature en phosphate de triargent une solution tampon de pH égal à 8,3. On suppose que l'hydroxyde d'argent (AgOH) ne précipite pas.
 - 2.2.1. Dans ces conditions, l'équation de la réaction de dissolution est la suivante :
$$\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} = 3 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$$
Exprimer la constante thermodynamique K de cette réaction en fonction des constantes données.
 - 2.2.2. Calculer la solubilité s du phosphate de triargent dans cette solution tampon.
 - 2.2.3. Montrer que, dans ces conditions, il n'y a effectivement pas précipitation de l'hydroxyde d'argent.

3- Étude et exploitation du diagramme $E = f(\text{pCN})$ de l'or

L'or métal $\text{Au}(\text{s})$ donne deux cations en solution aqueuse, Au^+ et Au^{3+} , qui forment des complexes avec les ions cyanure, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ pour l'ion or(I) et $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ pour l'ion or(III).

- 3.1. Le diagramme $E = f(\text{pCN})$, où $\text{pCN} = -\lg([\text{CN}^-])$, est fourni en annexe, **page 5/10, à rendre avec la copie**. Il fait intervenir les nombres d'oxydation 0, I et III de l'or. Ce diagramme a été établi pour une température de 298 K, et une condition de concentration pour chaque espèce soluble de l'élément or sur une frontière telle que $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - 3.1.1. Calculer la valeur de pCN sur la frontière correspondant au système $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-/\text{Au}^{3+}$. Quelle est la position du domaine de prépondérance du complexe par rapport à cette frontière ?
 - 3.1.2. Écrire la demi-équation électronique du couple $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}(\text{s})$. Calculer le potentiel standard du couple $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}(\text{s})$ et établir la relation entre le potentiel de frontière de ce couple et pCN . Indiquer quel est le segment du diagramme correspondant.
 - 3.1.3. Quel phénomène est mis en évidence au point **C** ? Donner l'équation de la réaction correspondante.
 - 3.1.4. Préciser pour chacun des quatre domaines du diagramme l'espèce de l'or correspondante, en indiquant la formule de l'espèce dans les rectangles du diagramme.
 - 3.1.5. Établir par le calcul la valeur de la pente du segment **BC**.

3.2. Au cours du traitement d'un minerai d'or, l'or métal qu'il contient est soumis à l'action d'une solution aqueuse de cyanure de sodium (NaCN), de concentration $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, saturée en dioxygène gazeux, et maintenue à un $\text{pH} = 10,5$ par addition de chaux. Cette opération porte le nom de cyanuration de l'or.

3.2.1. Préciser pourquoi la sécurité impose de s'assurer que le milieu est nettement basique.

3.2.2. Établir la relation permettant de calculer le potentiel du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ à si le pH est égal à $10,5$ et sous une pression de dioxygène de $1,00 \text{ bar}$; donner la valeur numérique correspondante.

3.2.3. Lire sur le diagramme $E = f(\text{pCN})$ de l'or les espèces solubles de cet élément pouvant être présentes dans la solution $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ en cyanure de sodium.

3.2.4. Montrer que, dans ces conditions, le dioxygène doit oxyder l'or. Écrire l'équation de la réaction correspondante.

4- Affinage de l'or

L'or obtenu après traitement des complexes cyanés contient en général de l'argent et d'autres métaux. L'une des méthodes d'affinage de l'or consiste à faire barboter du dichlore gazeux dans de l'or fondu à $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ (procédé Miller); les impuretés sont éliminées sous forme de chlorures gazeux ou liquides.

On considère que l'or à l'état liquide réagit avec le dichlore pour former seulement du trichlorure d'or, AuCl_3 .

4.1. Écrire la réaction de formation du trichlorure d'or, en faisant intervenir une mole de dichlore.

4.2. Établir la relation donnant l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de cette réaction en fonction de la température T . On se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

4.3. Exprimer, puis calculer, la constante thermodynamique K de cette réaction à $1150 \text{ }^\circ\text{C}$.

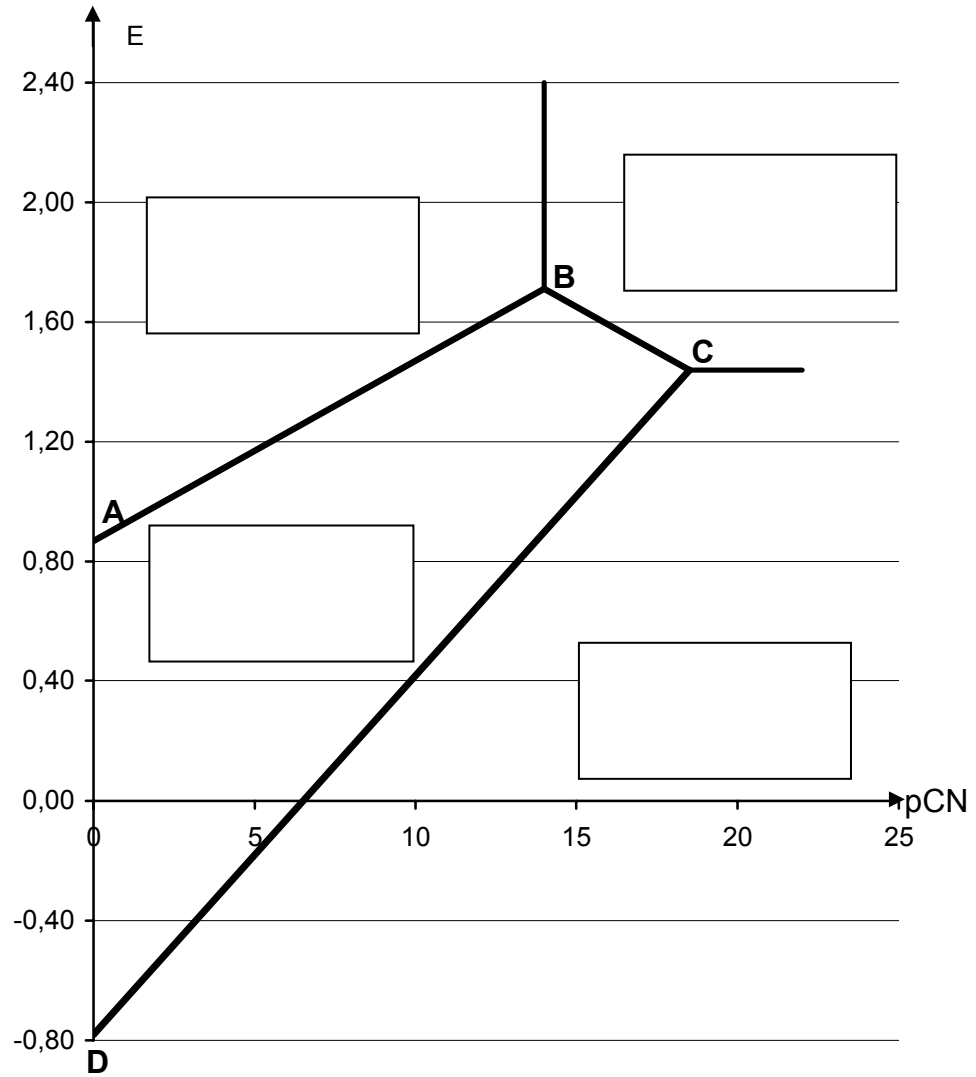
4.4. Calculer la pression de dichlore à l'équilibre, à $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, pour la réaction étudiée.

4.5. Montrer que, à $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ et sous une pression de dichlore égale à $1,0 \text{ bar}$, le trichlorure d'or se décompose spontanément en or et en dichlore.

Annexe

(à compléter et à rendre avec la copie)

Diagramme $E = f(\text{pCN})$ de l'or à 298 K pour $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



Les parties I et II sont indépendantes.

I- SYNTHÈSE DE LA VITAMINE A₁

Les trois parties de cet exercice sont indépendantes.

La vitamine A₁, aussi appelée rétinol, joue un rôle déterminant dans le mécanisme de la vision. Elle est également impliquée dans de nombreuses fonctions de l'organisme.

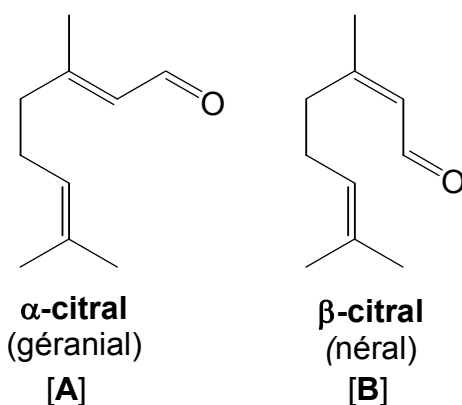
La vitamine A₁ utilisée pour palier aux carences est essentiellement obtenue par voie de synthèse, même si on la trouve dans de nombreux aliments. Cette synthèse met en jeu deux molécules odorantes : le citral et l'ionone. Le schéma de synthèse simplifié est le suivant :



Cet exercice étudie cette synthèse multi-étapes.

1. Le citral

Le citral est le nom donné à deux molécules isomères : le géraniol [A] (ou α -citral) et le néral [B] (ou β -citral) dont les formules topologiques sont données ci-dessous.



Le géraniol et le néral sont présents dans les huiles essentielles de citron et de verveine et sont donc utilisés en parfumerie et en tant qu'arômes alimentaires.

- 1.1. Donner le nom du citral en utilisant les règles de la nomenclature officielle.
- 1.2. Préciser la stéréochimie de la (ou des) double(s) liaison(s) C=C dans la molécule de α -citral et dans la molécule de β -citral. Justifier.
- 1.3. Quelle relation d'isomérisation existe-t-il entre le α -citral et le β -citral ? Justifier la réponse.
- 1.4. On réalise une mesure polarimétrique sur une solution de α -citral. Quel est le pouvoir rotatoire observé ? Justifier la réponse.

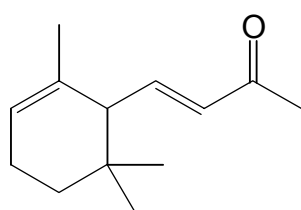
2. Synthèse de l'ionone à partir du citral

L'ionone est un liquide jaune pâle (à température ambiante) composée de deux isomères : la α -ionone et la β -ionone.

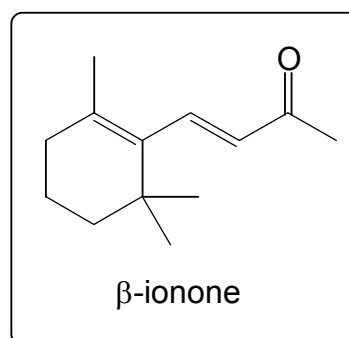
La synthèse de l'ionone à partir du citral a été réalisée pour la première fois en 1893 par Ferdinand Tiemann (1848–1899).

La première étape de cette synthèse consiste en une réaction d'aldolisation croisée entre le α -citral [**A**] et l'acétone (ou propanone) en milieu basique ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$). L'analyse du milieu réactionnel met en évidence un nouveau composé [**C**], qui se déshydrate en un composé [**D**], appelé *pseudo*-ionone.

Le composé [**D**] subit ensuite une réaction de cyclisation (qui ne sera pas étudiée ici) pour conduire à un mélange de α -ionone (minoritaire) et de β -ionone (majoritaire).



α -ionone



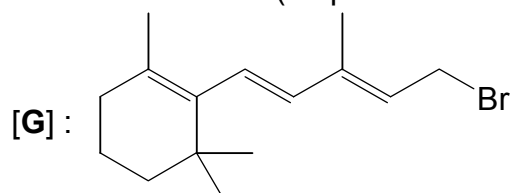
MAJORITAIRE

- 2.1. Indiquer, dans le tableau en **annexe, page 10/10**, les formules semi-développées des molécules [**C**] et [**D**].
- 2.2. Détailler le mécanisme de la réaction d'aldolisation qui conduit à la formation de [**C**].
- 2.3. Quelle particularité structurale pourrait expliquer que la β -ionone est obtenue majoritairement par rapport à la α -ionone ?

3.Synthèse de la vitamine A₁ à partir de la β -ionone

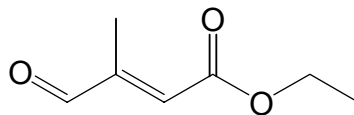
Le chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ est traité par le magnésium métallique dans l'éther diéthylique anhydre. On observe la formation d'un composé [**E**], sur lequel on fait agir la β -ionone. Après hydrolyse acide et purification, on isole le composé [**F**] qui donne un test négatif à la 2,4-DNPH.

En présence de bromure d'hydrogène, le composé [**F**] précédemment obtenu conduit à la formation du composé [**G**] représenté ci-dessous (étape non étudiée) :



Le composé [**G**] est mis en présence de triphénylphosphine $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ dans le dichlorométhane pour conduire au produit [**H**].

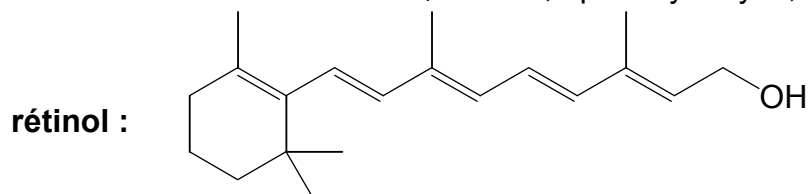
Le produit [**H**] est alors placé dans une solution d'éthanolate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{Na}^+$) dans l'éthanol, à laquelle on ajoute le composé ci-dessous :



La réaction fournit un composé organique [I], de l'éthanol et un composé phosphoré.

Le produit [I] est alors soumis à l'action de la potasse ($K^+ + HO^-$) dans un mélange eau-éthanol à reflux, ce qui conduit à [J'] qui, après passage en milieu acide, donne [J].

L'action du tétrahydroaluminate de lithium $LiAlH_4$ conduit, après hydrolyse, au rétinol.



3.1. Indiquer, dans le tableau en **annexe, page 10/10**, les formules semi-développées des composés [E], [F], [H], [I] et [J].

3.2. Étude de la réaction [E] → [F]

3.2.1. Indiquer pourquoi l'éther diéthylique utilisé doit être anhydre. Écrire l'équation de la réaction ainsi évitée.

3.2.2. Qu'indique le test négatif à la 2,4-DNPH ?

3.3. Étude de la réaction [H] → [I]

3.3.1. Écrire l'équation de cette réaction ; on pourra utiliser des formules simplifiées pour les molécules mises en jeu.

3.3.2. Indiquer le nom de cette réaction.

3.4. Étude de la réaction [I] → [J]

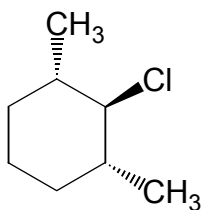
3.4.1. Donner le mécanisme de la réaction [I] → [J'] ; on pourra utiliser des formules simplifiées pour les molécules mises en jeu.

3.4.2. Une hydrolyse acide de [I] conduirait directement à [J]. Expliquer pourquoi l'hydrolyse acide conduirait à un rendement plus faible en [J].

II ÉTUDE D'UN DÉRIVÉ CHLORÉ

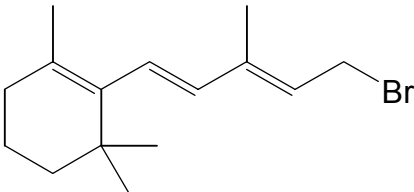
Les trois parties de cet exercice sont indépendantes.

1. On considère la molécule **[M]** représentée ci-dessous :



- 1.1. Cette molécule est-elle chirale ? Justifier la réponse.
 - 1.2. Combien y a-t-il d'atomes de carbone asymétriques dans cette molécule ? Recopier la molécule **[M]** et indiquer l'emplacement de ces atomes sur la représentation.
 - 1.3. Représenter les deux conformations chaise de la molécule **[M]**.
 - 1.4. Des deux conformations proposées ci-dessus, quelle est la plus stable ? Justifier clairement la réponse.
2. En traitant la molécule **[M]** par le benzène en présence d'un catalyseur, on obtient le 1,3-diméthyl-2-phénylcyclohexane.
- 2.1. Écrire l'équation de la réaction.
Pour simplifier l'écriture, on ne tiendra pas compte de la stéréochimie.
 - 2.2. Donner un exemple de catalyseur à utiliser pour cette réaction.
 - 2.3. Détailler le mécanisme de cette réaction.
3. La mononitration du 1,3-diméthyl-2-phénylcyclohexane conduit à deux isomères de position dont l'un est très majoritaire.
- 3.1. Indiquer le(s) réactif(s) nécessaire(s) à la nitration d'un cycle benzénique.
 - 3.2. Donner les formules semi-développées des deux isomères obtenus en précisant celui qui est obtenu majoritairement.
 - 3.3. Justifier la régiosélectivité de la réaction.

Tableau récapitulatif
(À RENDRE AVEC LA COPIE)

| | |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>[C] :</p> | <p>[G] :</p>  <p>The chemical structure shows a cyclohexene ring with a double bond between the top and right vertices. A methyl group is attached to the top vertex. A side chain is attached to the right vertex, consisting of a double bond to a CH group, which is further double-bonded to a CH group with a methyl group, and finally single-bonded to a CH2 group with a bromine atom (Br).</p> |
| <p>[D] :</p> | <p>[H] :</p> |
| <p>[E] :</p> | <p>[I] :</p> |
| <p>[F] :</p> | <p>[J] :</p> |