Banque « Agro-véto »
A-0703

CHIMIE

Durée 3 heures 30 minutes

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Cette épreuve est constituée de deux problèmes indépendants, comprenant chacun des parties indépendantes.

Premier problème : DIHYDROGÈNE ET DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS

A. Synthèse du dihydrogène

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse, d'équation suivante :

$$CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2$$

La réaction se déroule sous une pression totale constante, P_{tot} = 10 bar.
La température du système demeure constante et telle que la constante d'équilibre $K°$ est égale à 15.
L'enthalpie standard de réaction est supposée indépendante de la température, $\Delta_r H° = 206$ kJ.mol^{-1}.

Initialement, le système contient 10 moles de méthane, 30 moles d'eau, 5 moles de monoxyde de carbone et 15 moles de dihydrogène.
A.1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants et de $P°$ = 1 bar.
A.2. Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale P_{tot} et de $P°$. Calculer la valeur de Q_r à l'instant initial.
A.3. Le système est-il en équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse.
A.4. Si le système n'est pas en équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ? Justifier brièvement la réponse.

Dans un nouvel état initial, le système ne contient que 10 moles de méthane et 10 moles d'eau.
A.5. Déterminer la composition du système à l'équilibre, en partant de ce nouvel état initial. La pression totale reste égale à 10 bar.
A.6. Quelle est l'influence d'une élévation isobare de la température sur cet état d'équilibre. Une brève justification est demandée.

A.7. Au système dans l'état d'équilibre précédemment obtenu, (question **A.5.**) on ajoute, de façon isotherme et isobare, une mole de monoxyde de carbone. Dans quel sens se produira l'évolution ? Justifier la réponse.

B. Fluorure d'hydrogène

Une synthèse industrielle du fluorure d'hydrogène s'effectue selon le bilan :

(1) $CaF_{2(s)} + H_2SO_{4(l)} = CaSO_{4(s)} + 2\ HF_{(g)}$

Les enthalpies standard de formation $\Delta_f H°$ et les entropies standard $S°$ sont données à 25 °C.

	$CaF_{2(s)}$	$H_2SO_{4(l)}$	$CaSO_{4(s)}$	$HF_{(g)}$
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	- 1219,6	- 814,0	- 1434,1	- 271,1
$S°$ (J.mol^{-1}.K^{-1})	68,9	156,9	106,7	173,7

Masses molaires en g.mol^{-1} : H : 1,01 O : 16,0 F : 19,0 air (masse molaire moyenne) : 29,0
Numéros atomiques : H : 1 O : 8 S : 16
R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}

B.8. Proposer une représentation de Lewis de l'acide sulfurique.
B.9. Définir et calculer la variance d'un système siège de l'équilibre (1). Commenter brièvement.
B.10. Calculer la valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.
B.11. Calculer la pression de fluorure d'hydrogène à l'équilibre à 25 °C.
B.12. A-t-on intérêt à pratiquer cette synthèse à faible pression ? Justifier très brièvement.

En réalité, le fluorure d'hydrogène existe sous forme d'un polymère $(HF)_n$ qui se dissocie sous l'action d'une élévation de la température en monomère HF. On mesure la densité d'un mélange réactionnel ne contenant, initialement, que du fluorure d'hydrogène sous forme de polymère. A la pression standard, pour des températures élevées, la densité tend vers une valeur limite égale à 0,69 ; la valeur maximale de la densité est 4,14. À 25 °C et à la pression P = 1 bar, la densité vaut 1,77. Dans le mélange réactionnel, se produit l'équilibre d'équation :

(2) $(HF)_{n(g)} = n\ HF_{(g)}$

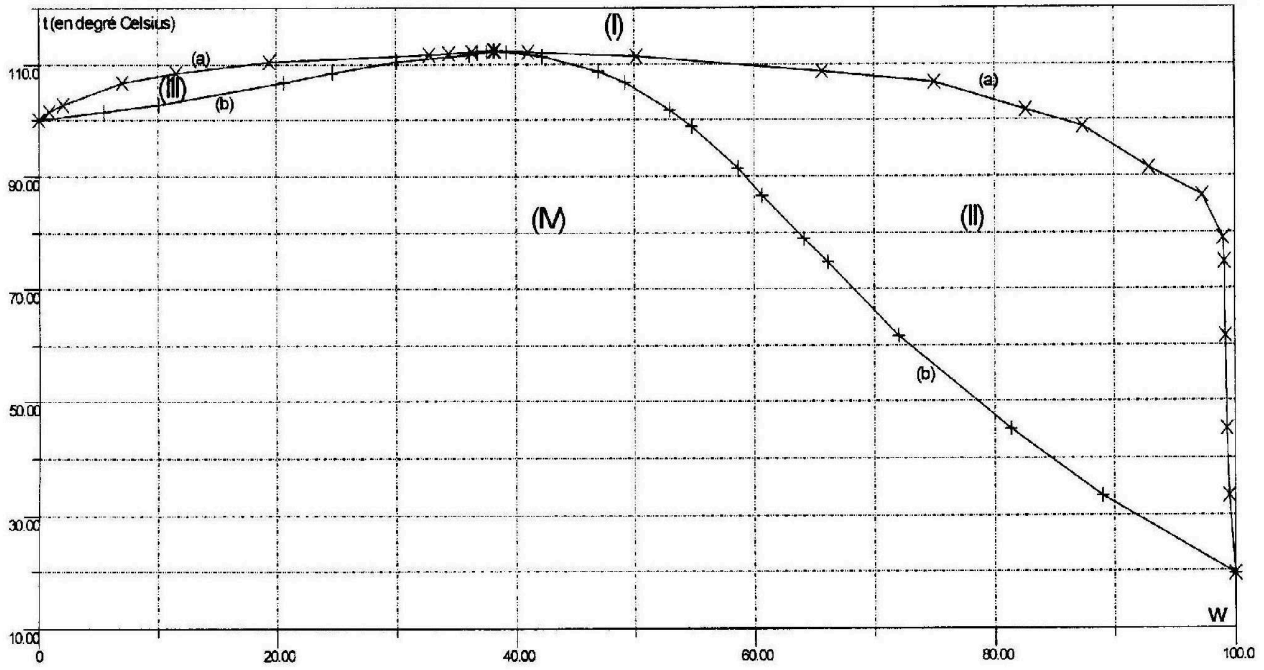
On rappelle que la densité d d'un mélange gazeux peut être considérée comme le rapport de la masse molaire moyenne de ce mélange sur la masse molaire moyenne de l'air. Le coefficient α de dissociation du polymère est égal au rapport de la quantité de polymère dissocié sur la quantité initiale de polymère.

B.13. Quelle peut être la nature des interactions assurant la cohésion du polymère ?
B.14. Exprimer numériquement la densité d du mélange à l'équilibre en fonction du degré de polymérisation n et du coefficient de dissociation α.
B.15. Calculer la valeur de n (degré de polymérisation).
B.16. a) Déterminer la valeur de la constante de l'équilibre (2) à 25 °C.
b) En déduire la valeur de la densité du mélange réactionnel à 25 °C sous une pression de 5 bar.
Un ordre de grandeur de la densité est accepté pour cette question.

C. Eau et fluorure d'hydrogène

Binaire eau-fluorure d'hydrogène

Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur isobare du binaire HF/H_2O est représenté ci-après. En abscisse sont portés w_l (pourcentage massique de HF dans la phase liquide) et w_g (pourcentage massique de HF dans la phase gazeuse). La température est en ordonnée.
La pression totale est maintenue à 1,013 bar.
On néglige la polymérisation du fluorure d'hydrogène dans cette partie **C**.



Binaire eau-fluorure d'hydrogène

Le tableau ci-dessous rappelle quelques valeurs particulières relatives à ce diagramme.

Température (°C)	100	112,4	86,6	19,5
w_l	0	38,3	60,7	100
w_g	0	38,3	97,3	100

C.17. A quoi correspond la pression de 1,013 bar ?
C.18. Préciser la nature (nombre de phases et composition qualitative) des domaines numérotés de I à IV.
C.19. Le binaire HF/H_2O peut-il être considéré comme idéal ?
C.20. Indiquer le nom et la signification de chacune des courbes (a) et (b) tracées.
C.21. Que se passe-t-il lorsque l'on effectue une distillation fractionnée d'un mélange de fraction massique en HF égale à 0,383 ?

Fractions massiques et fractions molaires
C.22. Indiquer la relation entre x (fraction molaire en HF dans le liquide) et w_l.
C.23. Indiquer la relation entre y (fraction molaire en HF dans le gaz) et w_g.
C.24. Un mélange contenant 35,0 moles de HF et 15,0 moles d'eau est porté à 86,6 °C sous $P°$ = 1,013 bar. Calculer la quantité de matière de chacun des constituants dans chacune des phases.

D. Solutions diluées d'acide fluorhydrique

Les solutions aqueuses de fluorure d'hydrogène sont usuellement nommées solutions d'acide fluorhydrique.

Les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique sont siège de la réaction d'équation :

(3) $HF = H^+ + F^-$ $\quad K_3 = 10^{-3,18}$

Elles contiennent, par ailleurs, l'ion hydrogénodifluorure qui apparaît par l'équilibre :

(4) $F^- + HF = FHF^-$ $\quad K_4 = 10^{0,67}$

Dans la suite, on néglige l'ionisation du solvant eau.

On note ***c*** la concentration totale en élément fluor d'une solution d'acide fluorhydrique.

D.25. Proposer une représentation de Lewis pour l'ion FHF^-, noté HF_2^- par la suite.

D.26. Exprimer ***c*** en fonction de [HF], $[F^-]$ et de $[HF_2^-]$.

D.27. Quels seraient le pH et la valeur de ***c***, d'une solution d'acide fluorhydrique où l'on trouverait des concentrations égales en ions F^- et HF_2^- ?

D.28. En déduire la proportion de fluorure d'hydrogène qui a globalement réagi dans les conditions de la question **D.27**.

Deuxième problème : SALBUTAMOL®

Le salbutamol® est un bronchodilatateur utilisé pour des traitements anti-asthmatiques. C'est aussi un produit dopant pour les sportifs, classé parmi les substances pouvant agir comme stimulant.
Usuellement le salbutamol® est fabriqué à partir de l'aspirine. Dans cette partie on étudie un mode de synthèse possible.

Lors de l'écriture des mécanismes, une écriture simplifiée des composés est admise.

A. Préparation de l'acide 2-acétoxybenzoïque ou aspirine

Protocole opératoire :

Sécurité

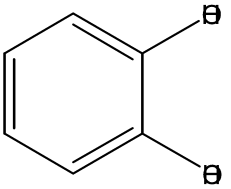
L'anhydride éthanoïque est inflammable, corrosif par contact, ses vapeurs sont irritantes pour les yeux et les voies respiratoires.

L'acide phosphorique provoque de graves brûlures.

L'éthanol est inflammable.

1. Dans un ballon tricol équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à boules et d'une ampoule de coulée isobare, introduire 9,4 g d'acide salicylique, puis 10,8 g d'anhydride éthanoïque et 10 gouttes d'acide phosphorique.
2. Chauffer vers 90 °C durant 30 minutes en maintenant l'agitation.
3. Laisser refroidir. Ajouter lentement, tout en agitant vigoureusement, 50 mL d'eau glacée. Continuer l'agitation 15 minutes tout en refroidissant le ballon tricol dans un bain d'eau glacée.
4. Filtrer sur büchner et laver à l'eau froide jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage indique que tout l'acide éthanoïque a été éliminé. Essorer.
5. Placer le solide obtenu dans un ballon de 100 mL, y verser 20 mL d'éthanol. Placer un réfrigérant, chauffer à reflux, jusqu'à disparition du solide. Arrêter le chauffage. Ajouter progressivement de l'eau jusqu'à ce que la solution devienne légèrement trouble. Réchauffer jusqu'à dissolution totale. Refroidir lentement à la température ambiante, puis dans un bain de glace.

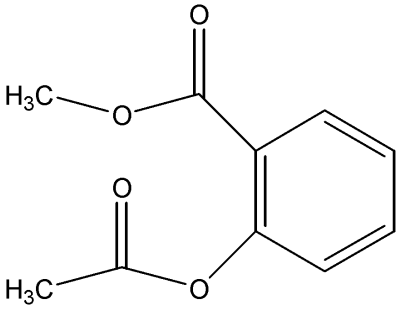
6. Filtrer sur büchner, laver avec de l'eau glacée et sécher.
7. Repérer la température de fusion du composé obtenu.
On obtient une masse de 6,4 g de produit sec.
L'acide salicylique est le nom usuel de l'acide 2-hydroxybenzoïque :



A.29. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse de l'aspirine.
A.30. Pour tenir compte des règles de sécurité, quelles précautions sont à prendre lors de l'étape 1 ? Proposer un mode de chauffage pour l'étape 5.
A.31. Faire un schéma annoté du montage réalisé lors de l'étape 1.
A.32. Préciser la suite des opérations à effectuer lors des lavages à l'eau froide lors de l'étape 4. Comment peut-on repérer que l'acide éthanoïque a été éliminé ?
A.33. Quel est l'objectif de l'étape 5 ?
A.34. Comment peut-on prendre le point de fusion d'un solide ? Une réponse brève de 3 à 4 lignes maximum est demandée.
A.35. Au laboratoire, pourquoi, généralement, préfère-t-on utiliser un anhydride d'acide plutôt qu'un chlorure d'acyle ?
A.36. Proposer une synthèse de l'anhydride éthanoïque à partir de l'acide éthanoïque comme seul réactif organique. On dispose de tout solvant et de tout composé minéral.

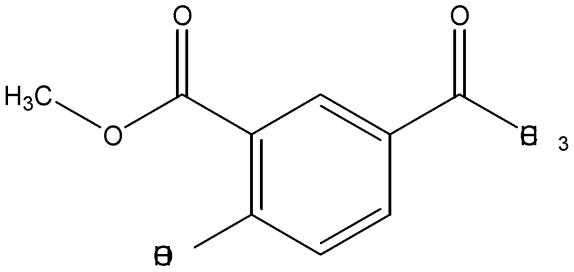
B. Synthèse du salbutamol®

B.37. Proposer une synthèse du composé **A** à partir de l'aspirine ou de l'un de ses dérivés et d'un composé organique ayant un atome de carbone.



composé **A**

En solution dans le nitrobenzène et en présence de trichlorure d'aluminium, le composé **A** subit une isomérisation pour conduire au composé **B.**



composé **B**

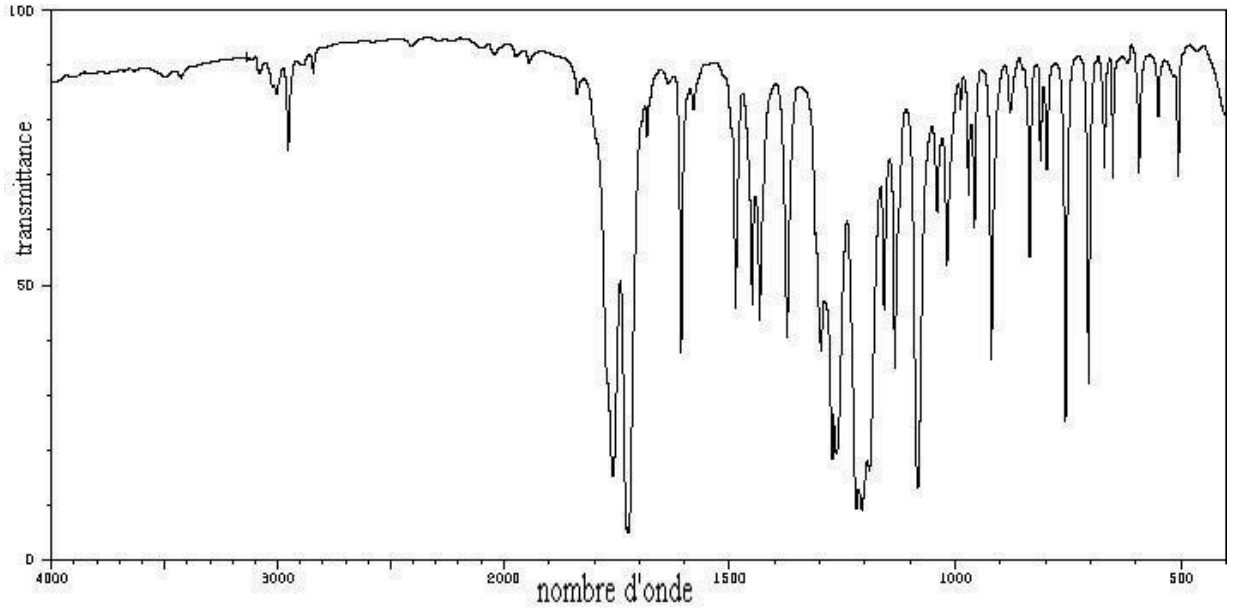
On fournit des indications sur les spectres RMN du proton et les spectres infrarouge pour deux composés **(1)** et (**2**), l'un est **A**, l'autre est **B.**

Composé (**1**)

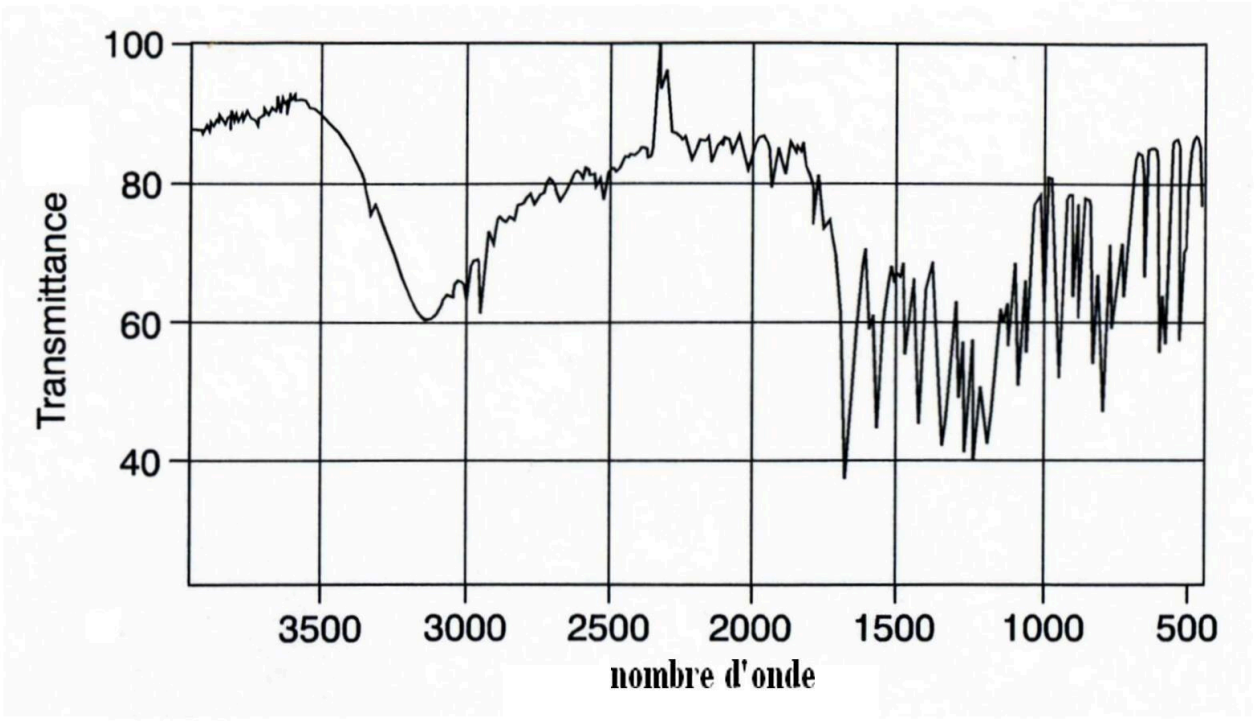
deux singulets intégrant chacun pour trois protons, l'un à 2,3 et l'autre à 3,8 ppm,
des multiplets intégrant pour 4 protons entre 7 et 8 ppm.

Composé (**2**)

deux singulets intégrant chacun pour trois protons, l'un à 2,5 et l'autre à 3,9 ppm,
des multiplets intégrant pour 3 protons entre 7 et 8,2 ppm,
un singulet intégrant pour un proton à 11 ppm.



Spectre infrarouge du composé (**1**)



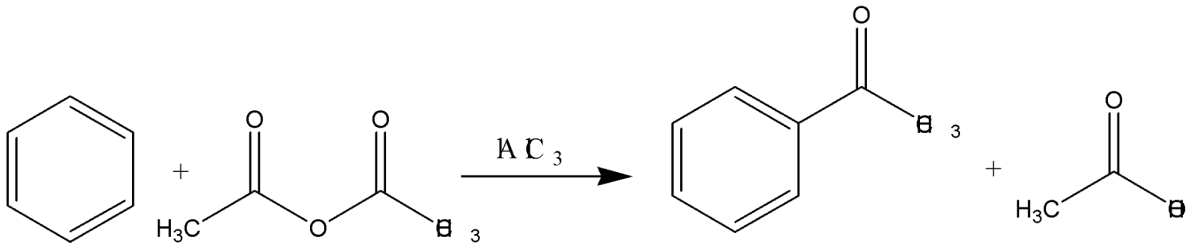
Spectre infrarouge du composé (**2**) (en solution)

En abscisse le nombre d'onde est exprimé en cm^{-1}

Des tables simplifiées concernant les spectres infrarouge et RMN sont données en fin d'énoncé.

B.38. Montrer brièvement que chaque type de spectre (RMN d'une part, IR d'autre part) permet d'identifier les composés **(1)** et (**2**), c'est-à dire de savoir lequel est **A**, lequel est **B**.

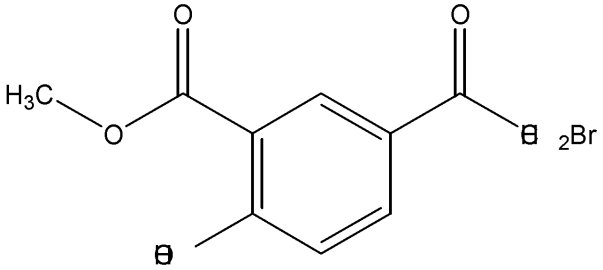
B.39. Proposer un mécanisme pour la réaction dont l'équation est la suivante :



Le mécanisme est semblable à celui mettant en jeu un chlorure d'acyle.

B.40. Proposer un mécanisme pour la formation du composé **B** à partir de **A**. On pourra s'aider de la question **B.39.** Justifier la régiosélectivité de l'isomérisation.

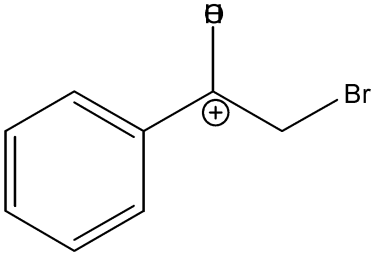
En solution dans le trichlorométhane, on fait réagir un mélange équimolaire de **B** et de dibrome. On obtient un composé **C.**



composé **C**

B.41 Écrire l'équation de l'équilibre de tautomérie dont est siège l'acétophénone : C_6H_5-CO-CH_3.

B.42. Lors de la réaction du dibrome sur l'énol, il se forme transitoirement le cation :



Interpréter la formation sélective de ce cation plutôt que le cation bromonium observé lors de l'addition du dibrome sur un alcène.

B.43. Justifier brièvement la formation de **C.**

Toujours en solution dans le trichlorométhane, on fait réagir 2 moles de 2-amino-2-méthylpropane par mole de **C**, on obtient l'amine **D**. Dans cette réaction, le groupe phénol est inerte.

B.44. Écrire l'équation bilan de la réaction de formation de **D**.

B.45. Proposer et justifier un mécanisme.

B.46. Rappeler l'intérêt d'utiliser 2 moles d'amine par mole de dérivé bromé.

La réduction poussée de **D** conduit au salbutamol® .

B.47. Quel est le produit obtenu par réaction entre $NaBH_4$ et **D** ?

Lors d'une synthèse industrielle du salbutamol®, on utilise $LiAlH_4$ capable de réduire le groupe carbonyle (comme $NaBH_4$) et le groupe ester. On précise que la réduction du groupe ester conduit finalement à deux alcools primaires.

B.48. La réaction conduit-elle à un seul produit ?

B.49. Représenter le salbutamol® sachant que le seul atome de carbone asymétrique de la molécule est de configuration R.

Quelques fréquences caractéristiques en infra rouge

Liaison et environnement	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité (1)
$C_{tétragonal}$-H	2810 - 3000	F
$C_{trigonal}$-H	3000 - 3100	m
O-H libres	3580 – 3670	F
O-H (alcools avec liaison hydrogène)	3200 -3400	F
C=O (aldéhydes et cétones)	1700 - 1740	F
C=O (aldéhydes et cétones conjugués)	1660 - 1715	F
C=O (acides)	1680 - 1710	F
C=O (esters)	1700 - 1740	F
C=C C=C (aromatiques) (2)	1625 - 1680 vers 1600 vers 1500	F m m
C≡C	2100 - 2250	f

(1) : F : forte ; m : moyenne ; f : faible

(2) si le cycle aromatique est conjugué, ces deux bandes sont déplacées vers les plus faibles nombres d'onde (de –20 à –40 cm^{-1}) et elles deviennent fortes

Déplacements chimiques de divers protons en ppm, le TMS étant pris comme référence

CH_3-C	CH_3-C-O	CH_3-CO-R	CH_3-CO-Ar	CH_3-CO-O-R	CH_3-CO-O-Ar
0,9	1,4	2,2	2,6	2,0	2,4

CH_3-O-CO-Ar	Ar-H	Ar-OH	Ar-CHO	R-CHO	H-CO-O-
3,8	7,0 à 9,0	4,2 à 12	9,9	9,9	8,0

Ar désigne un cycle aromatique, R un groupe alcoyle

FIN DE L'ÉPREUVE