

N° :

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Session 2013

**CONCOURS EXTERNE D'ACCES AU CORPS DES ASSISTANTS
INGENIEURS DE RECHERCHE ET FORMATION**

**BAP B : Sciences Chimiques et Sciences des Matériaux
Emploi type : Assistant en techniques de synthèse chimique**

Epreuve écrite d'admissibilité

Durée : 3 heures – Coefficient 4
Date de l'épreuve : Vendredi 3 mai 2013 de 13h30 à 16h30

Les divers problèmes du sujet sont indépendants.
Les temps donnés pour faire chacun des exercices sont indicatifs.
Vos réponses doivent-être formulées dans les cadres libres du dossier.

Ce document comporte 40 pages numérotées de 1 à 40 dont :
35 pages (p. 2 à 36) consacrées au sujet,
3 pages (p. 38 à 40) permettant aux candidats de compléter au besoin leurs réponses et

(Assurez-vous de posséder la totalité du document)

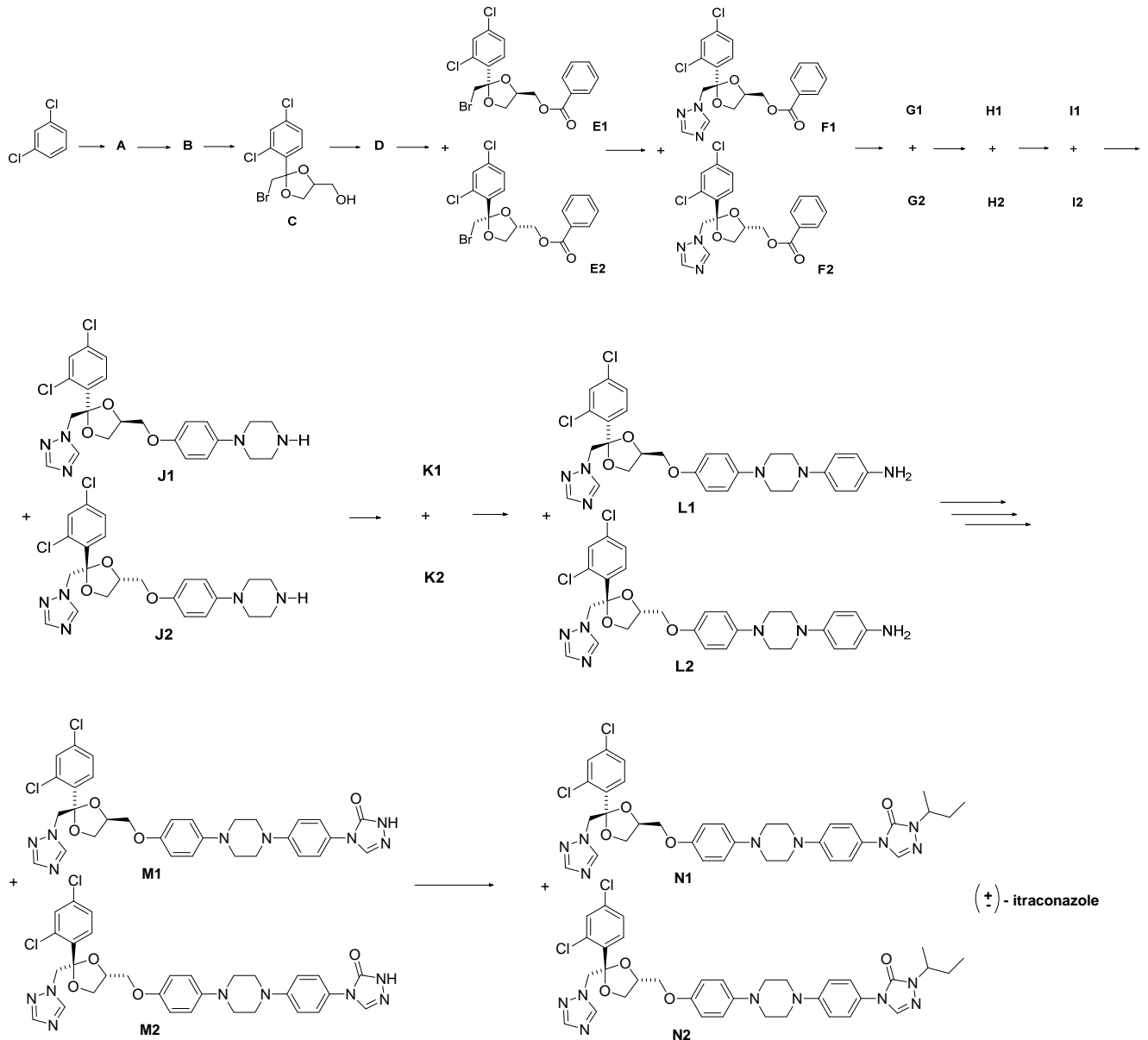
Aucun document n'est autorisé.

Conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999, l'usage des calculatrices scientifique de poche est autorisé.

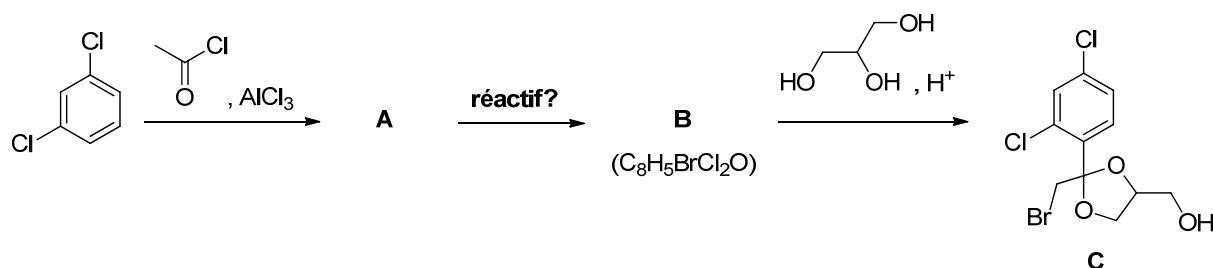
Problème I : Chimie organique (45 minutes).

Le (+/-)-itraconazole **N** est un antifongique de synthèse, prescrit pour le traitement d'un grand nombre de mycoses superficielles ou systémiques. Il appartient à la famille des antifongiques « conazolés ». Il est commercialisé sous forme d'un mélange (50/50) des isomères **N1+N2**.

Une de ses voies de synthèse industrielle est celle figurée ci-dessous :



I.1 – Obtention de C.



a) Réaction pour obtenir **A**.

- Donnez la formule semi-développée de **A**.

- Donnez le nom de la réaction permettant d'obtenir **A**.

- Cette réaction pourrait conduire à la formation d'un isomère de position de **A** ; donnez sa formule semi-développée. Expliquez pourquoi la formation de cet autre produit est moins favorisée que celle de **A**.

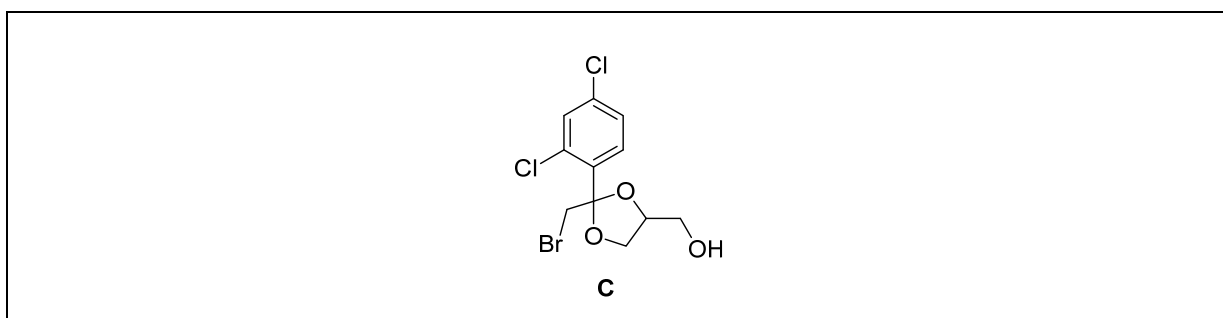
b) Réaction pour obtenir **B** à partir de **A**.

- Donnez la formule semi-développée de **B**.

- Proposez un réactif permettant de préparer **B** à partir de **A**.

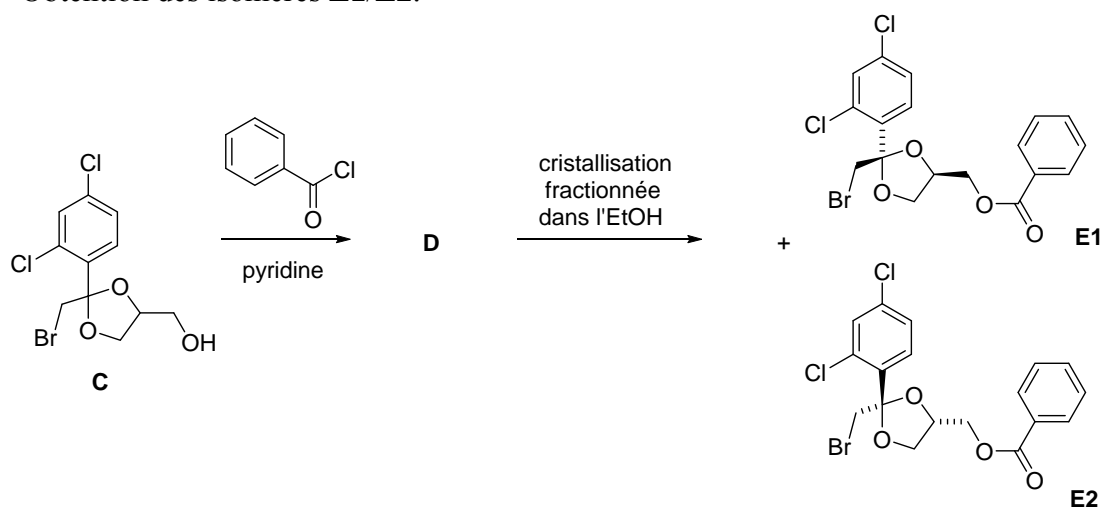
c) Propriétés de la molécule **C** :

- Notez avec une étoile le(s) centre(s) d'asymétrie sur la molécule **C** représentée ci-dessous.



- Représentez **2 diastéréoisomères** possibles pour **C** et pour chacun d'eux, précisez la configuration absolue de leur(s) centre(s) d'asymétrie.

I.2 – Obtention des isomères **E1/E2**.



a) Réaction pour obtenir **D**.

- Donnez la formule semi-développée de **D**.

- Proposez un autre réactif pour préparer **D** à partir de **C**.

b) Propriétés de **E1** et **E2**.

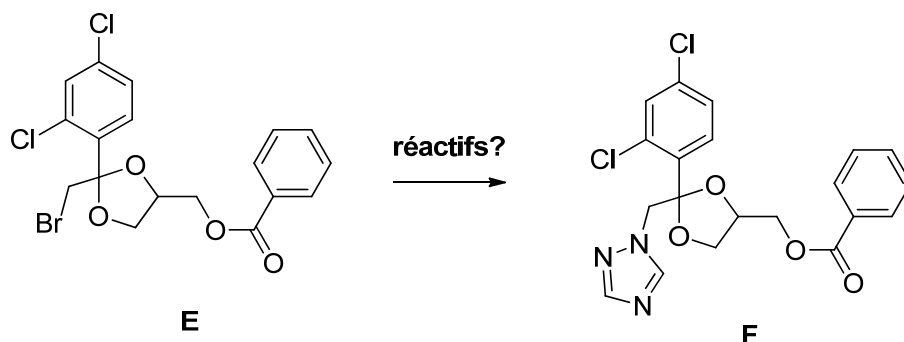
- Quel est le but de l'étape de cristallisation ?

- **E1** et **E2** (répondre par oui ou par non) :

- Sont des diastéréoisomères :
 - Ont un point de fusion identique :
 - Migrent au même R_f sur CCM dans un solvant donné :

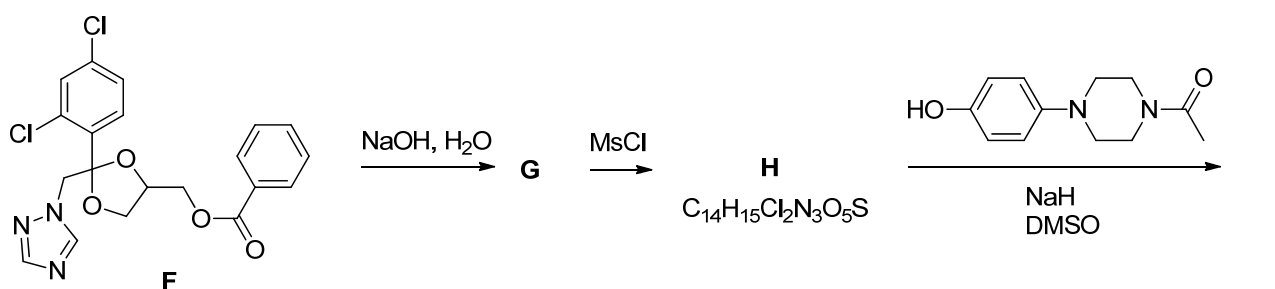
Remarque : par soucis de simplification, il ne sera plus tenu compte dans la suite du problème de la stéréochimie des molécules ; Le mélange des isomères E1 et E2 sera appelé E.

I.3 – Obtention de la molécule F.



a) Proposez des réactifs permettant de synthétiser F à partir de E.

I.4 – Obtention de I.



a) Donnez la formule semi-développée de G.

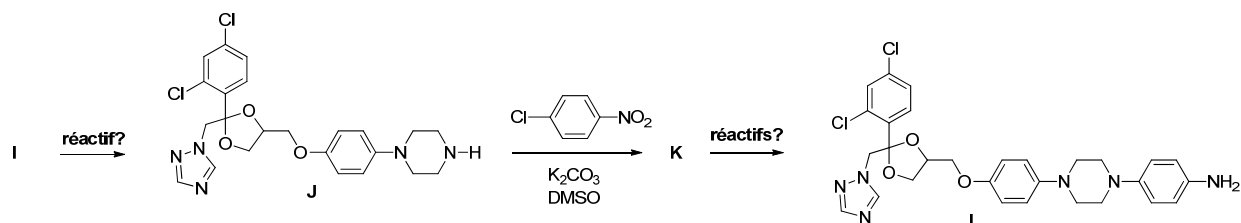
b) Donnez la formule semi-développée du chlorure de methanesulfonyle MsCl.

c) Donnez la formule semi-développée de **H**; proposez un mécanisme pour son obtention à partir de **G** et de MsCl.

d) Selon vous, quelle est l'utilité de l'étape de transformation de **G** en **H** ?

e) Donnez la formule semi-développée de **I**.

I.5 – Obtention de L.



a) Proposez des réactifs pour préparer **J** à partir de **I**.

b) Réaction pour obtenir **K**.

- Donnez la formule semi-développée de **K**.

- Donnez le nom de la réaction pour préparer **K** à partir de **J**.

- Pourquoi cette réaction peut-elle se produire sur le dérivé parachloronitrobenzène ?

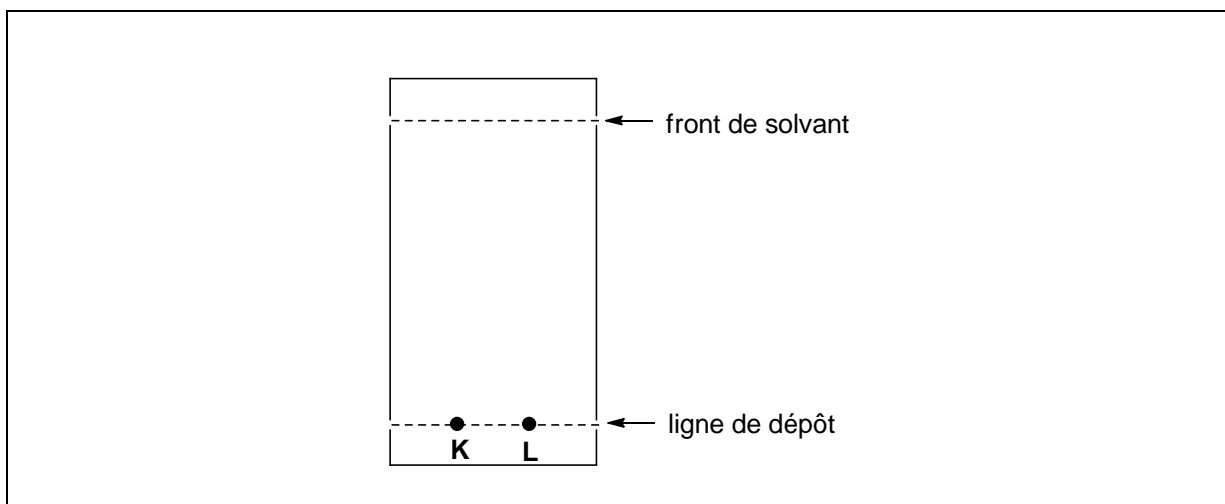
c) Réaction pour obtenir **L**.

- Proposez des réactifs pour préparer **L** à partir de **K**.

- Cette réaction, dans des conditions de réactivité douces, peut conduire à un autre dérivé ; dessinez sa structure. Donnez le nom de la fonction ainsi générée.

- Qui, des dérivés **K** et **L** est le plus polaire ?

- Représentez sur cette CCM, par des cercles, la migration des molécules **K** et **L**.



- Si on décide d'analyser les 2 molécules **K** et **L** en HPLC et en travaillant en phase inverse, laquelle de ces 2 molécules aura le temps de rétention (T_r) le plus faible ? Justifiez.

- Parmi les techniques d'analyse présentées ci-dessous, la(les)quelle(s) permet(tent) de distinguer le dérivé **K** du dérivé **L** ? Répondre par « oui » ou par « non ».

- la RMN ^1H :

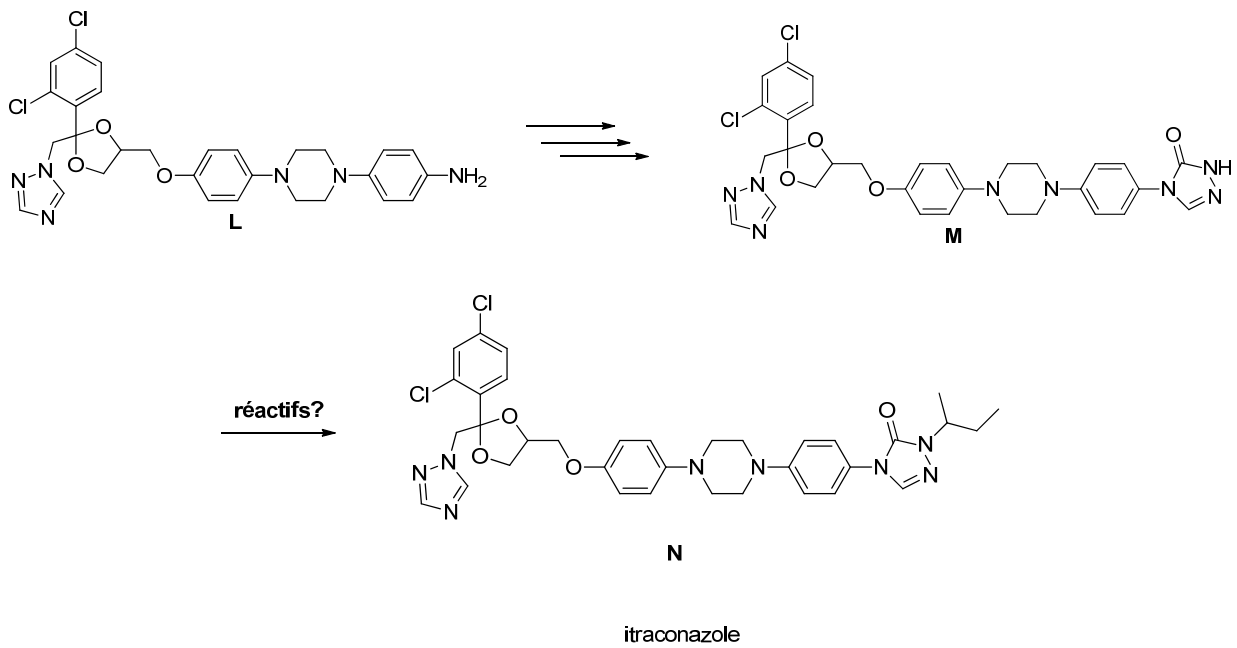
- la RMN ^{13}C :

- la spectrométrie de masse :

- la spectroscopie UV-visible :

- la spectroscopie IR :

I.6 – Obtention du (+/-)-itraconazole.



a) Donnez les réactifs pour préparer le (+/-)-itraconazole (**N**) à partir de **M**.

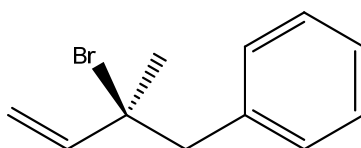
b) Donnez le nom de cette réaction.

Problème II : Chimie organique (30 minutes).

Les différentes parties II.1, II.2, II.3 et II.4 sont indépendantes et peuvent être traitées séparément.

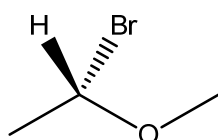
II.1 – Substitution nucléophile.

a) Pourquoi l'hydrolyse de type SN1 du 3-bromo-3-méthyl-4-phénylbut-1-ène conduit-elle, en plus de l'alcool tertiaire attendu, à un second composé portant un alcool primaire ?

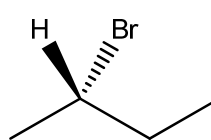


3-bromo-3-méthyl-4-phénylbut-1-ène

b) Pourquoi le (S)-2-bromo-2-méthoxyéthane donne-t-il plus facilement une SN1 que le 2-bromobutane ?

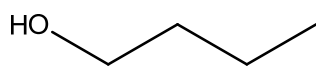


(S)-2-bromo-2-méthoxyéthane



(S)-2-bromobutane

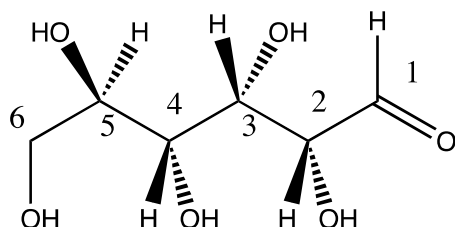
c) Pourquoi, le butan-1-ol ne donne-t-il aucun produit de substitution quand il est traité par NaBr dans l'eau ?



butan-1-ol

d) Que faut-il ajouter à la solution de butan-1-ol et de NaBr pour qu'une réaction de substitution ait lieu ?

II.2 – Stéréochimie du glucose.



a) Quels sont les carbones asymétriques dans le glucose ?

b) Combien de stéréoisomères du glucose existe-t-il théoriquement ?

c) Représentez cette molécule de glucose en représentation de Fischer. Le glucose appartient-il à la série D ou L des sucres ? Pourquoi ?



d) Donnez, toujours en représentation de Fischer, l'énantiomère de cette molécule. Cet énantiomère appartient-il à la série D ou L ?

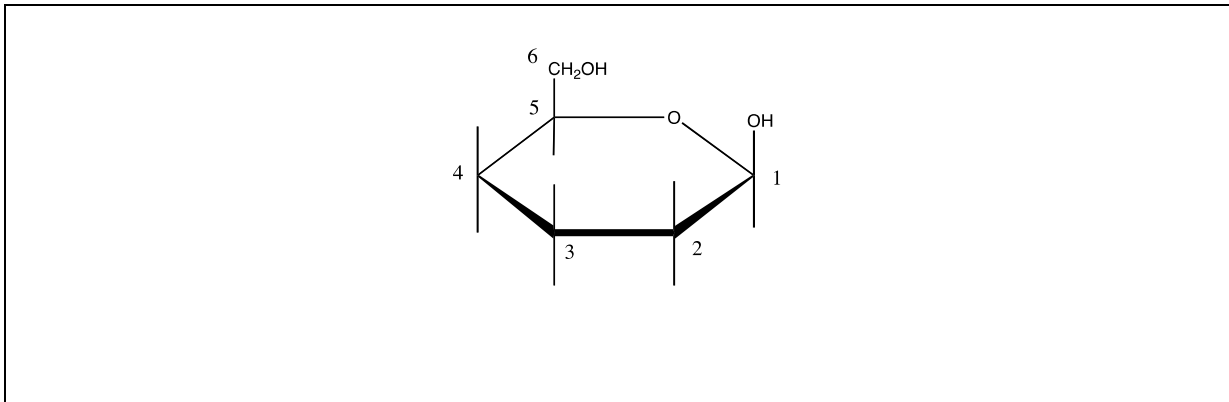


II.3 – Hémicétylation intramolécule du glucose.

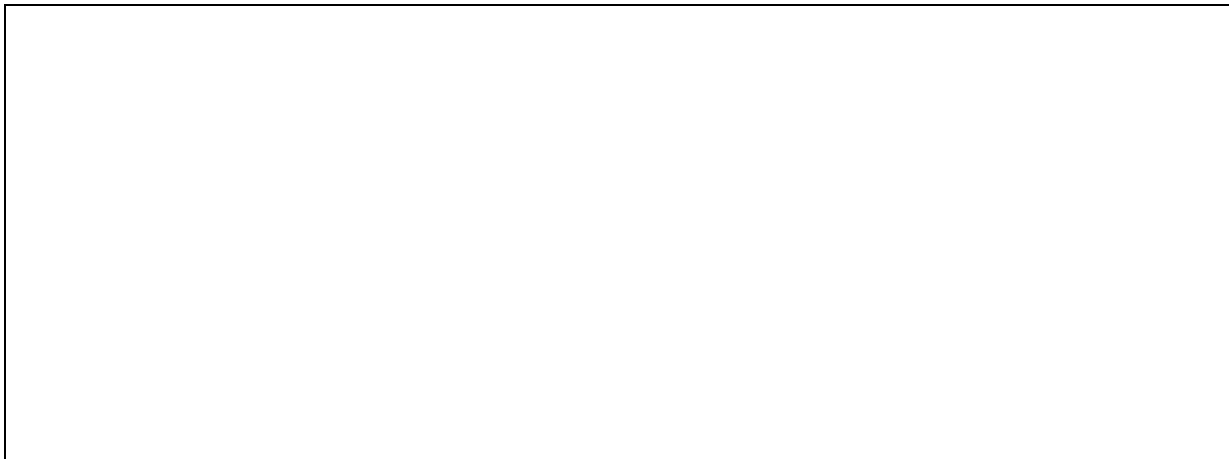
a) Donnez la réaction générale d'hémicétylation entre un alcool et un aldéhyde.



b) Le D-glucose subit naturellement une hémicétalisation, intramoléculaire, ce qui fournit deux formes cycliques anomères. Une des deux représentations en représentation de Haworth est donnée ci-dessous. Compléter cette représentation qui doit correspondre à la forme anomère β du glucose.



c) Donnez la forme chaise de cette représentation.



d) Donner la représentation de Haworth et la conformation chaise de la forme anomère α .

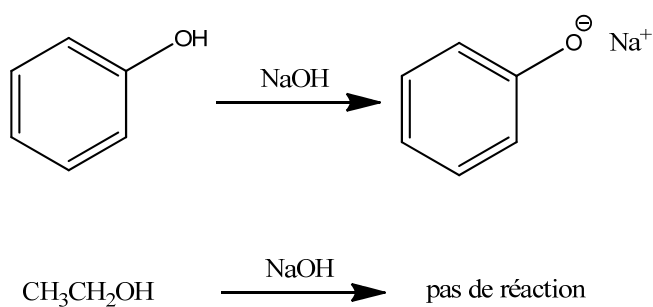


e) L'équilibre entre les formes α,β et la forme ouverte s'appelle mutarotation. Justifiez le fait que l'anomère β est le plus stable.

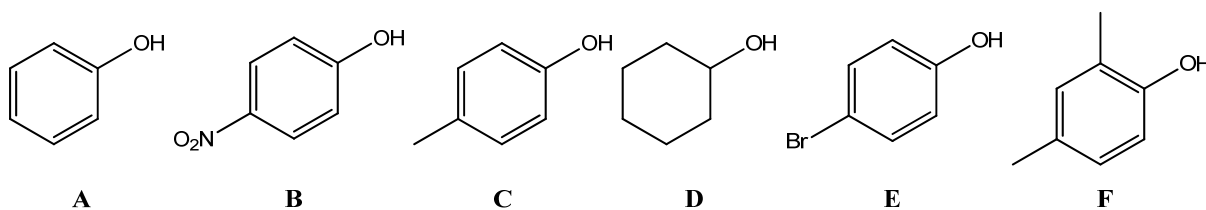
II.4 – Le Phénol et ses dérivés.

a) Acidité du phénol.

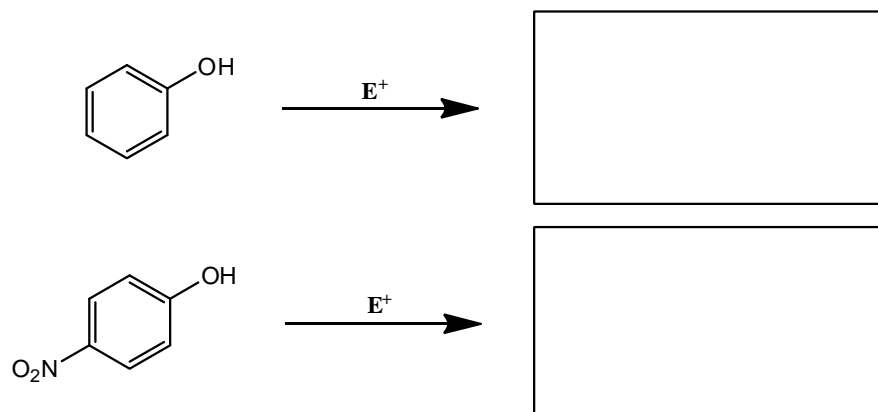
- Expliquez les différences de réactivité suivantes :



- Classez ces alcools par acidité décroissante :

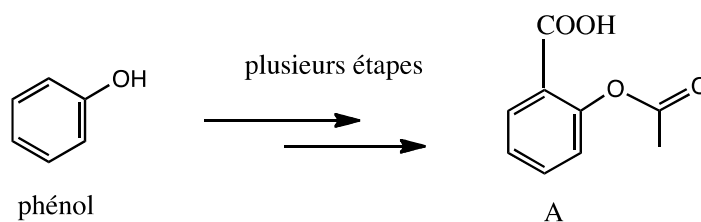


- Sachant que E^+ est un groupement électrophile, quels sont les produits majoritaires obtenus dans les réactions suivantes ?

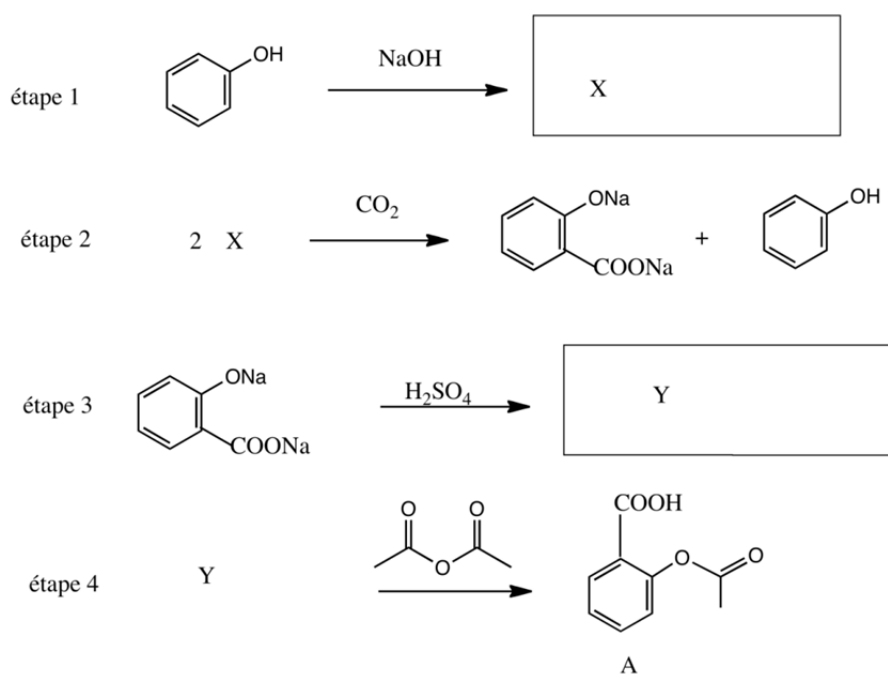


- Ce type de réaction est-il possible avec le cyclohexanol ?

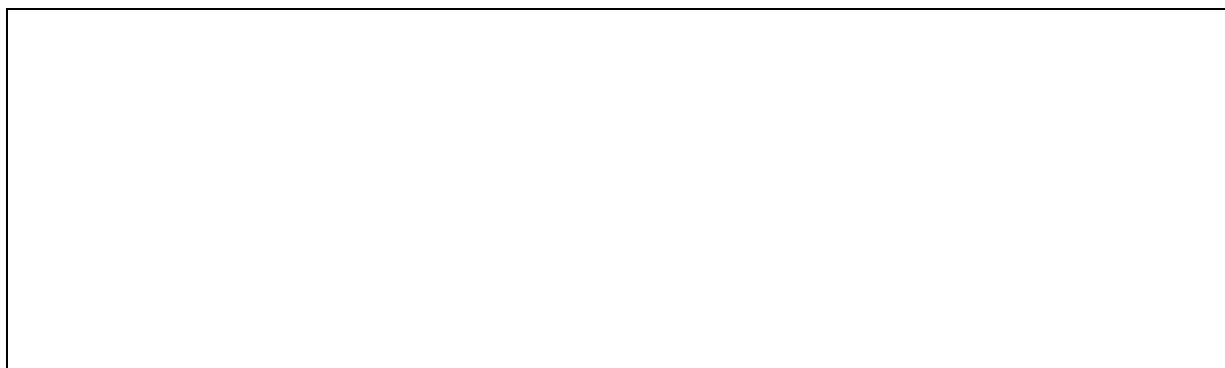
b) Le phénol dans l'industrie.



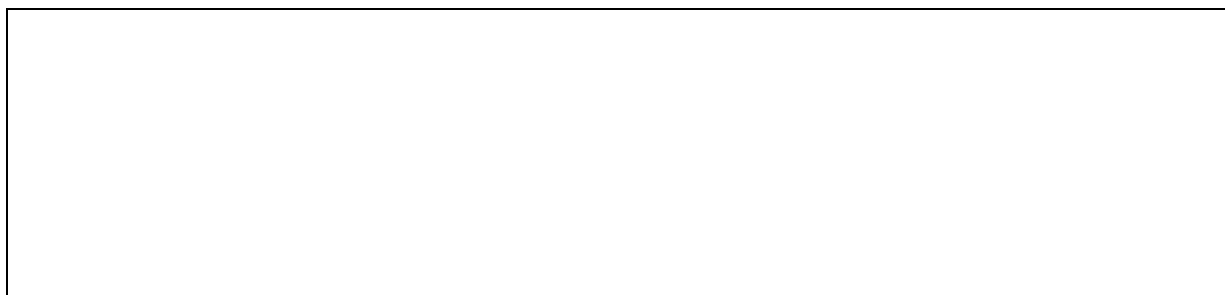
Une des synthèses possibles de A à partir du phénol vous est proposée ci-dessous.



- Donnez la structure de **X** ; quel type de réaction est mis ici en jeu ?



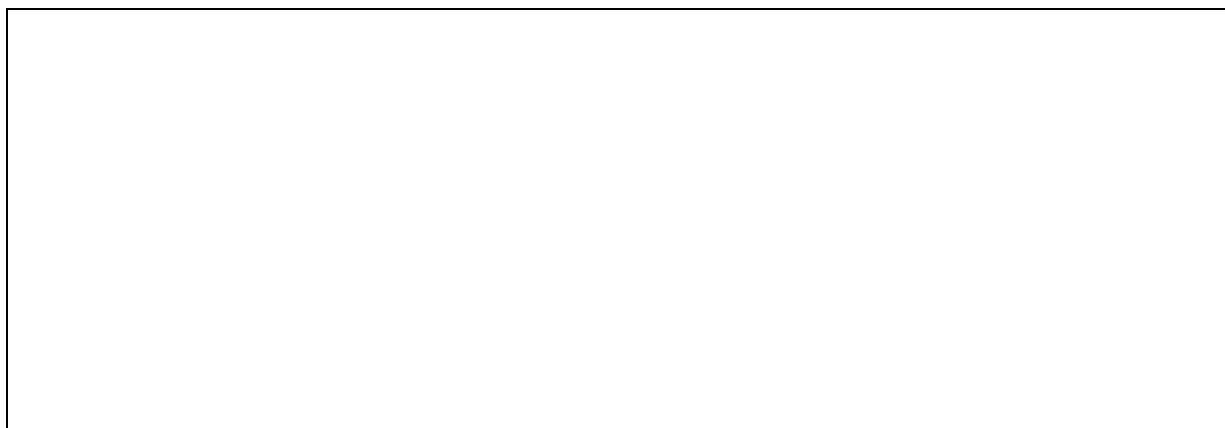
- Proposez un mécanisme pour le greffage de CO₂ sur le noyau aromatique décrit dans l'étape 2.



- Donnez la structure de **Y** ; quel type de réaction est mis en jeu ?



- Donnez le mécanisme de l'étape permettant la synthèse de **A** à partir de **Y**.



- Nommez **A** en nomenclature officielle.

- **A** est connu sous un autre nom, lequel ?

Problème III : Cristallographie (25 minutes).

Le fer a la particularité de cristalliser sous plusieurs variétés cristallines selon la température à laquelle il est chauffé sous pression normale :

T (°C)	912		1394
Variété	Fe α	Fe γ	Fe δ
Structure	cc	cfc	cc

Note : pour l'ensemble de ce problème on considérera les atomes comme des sphères indéformables.

III.1 – Partie 1 : Le fer seul.

a) Représentez la structure cubique centrée (cc). Précisez le nombre de motifs par maille pour la structure cubique centrée, mais également pour la structure cubique faces centrées.



b) Sachant que dans une structure cfc compacte, on a contact des sphères le long de la diagonale d'une face du cube, donnez la relation reliant le paramètre de maille de la structure a_{cfc} au rayon atomique du fer R_{Fe} .



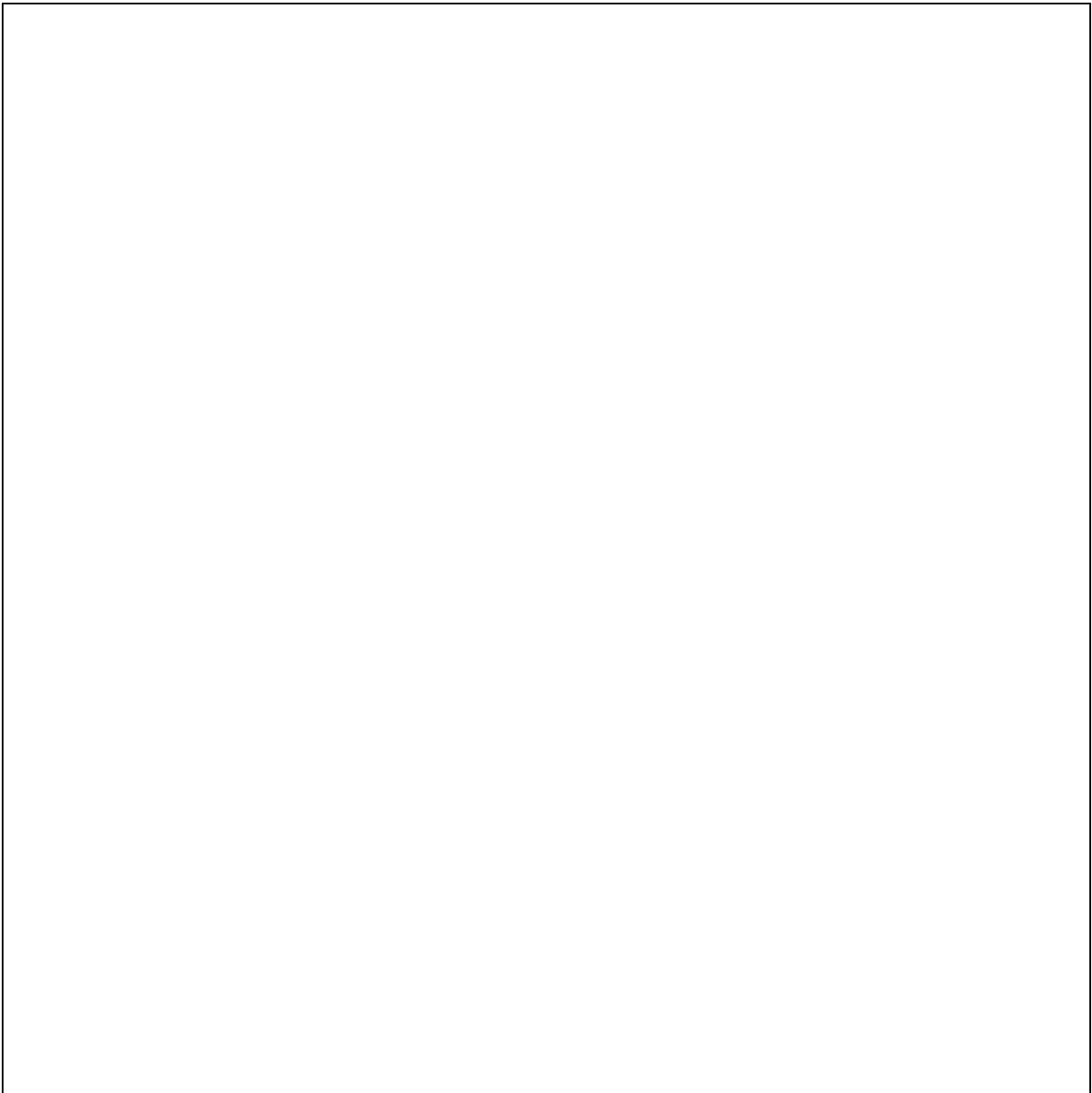
c) La compacité χ d'une structure est définie comme étant le rapport entre le volume réellement occupé par les atomes et celui de la maille. Déterminez la compacité d'une structure cfc.

Rappel : volume d'une sphère de rayon R : $\frac{4\pi R^3}{3}$

d) Donnez la formule littérale permettant de calculer la masse volumique du fer γ (de structure cfc) en fonction du rayon atomique d'un atome de fer R_{Fe} .

Données : $M_{Fe} = 55,845 \text{ g.mol}^{-1}$; Nombre d'Avogadro = $A_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$

e) Connaissant la masse volumique du fer α (de structure cc) : $\rho = 7,72 \text{ g.cm}^{-3}$, calculez son paramètre de maille a_{cc} . Sachant que dans une structure cc, on a contact des sphères le long de la grande diagonale du cube, déduisez-en le rayon atomique d'un atome de fer R_{Fe} .

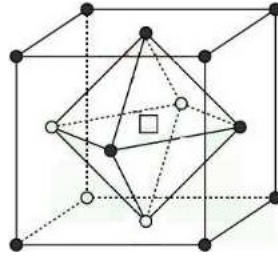


f) Déduisez des questions d) et e) la masse volumique du Fe γ (de structure cfc).



III.2 – Partie 2 : L'alliage fer-carbone.

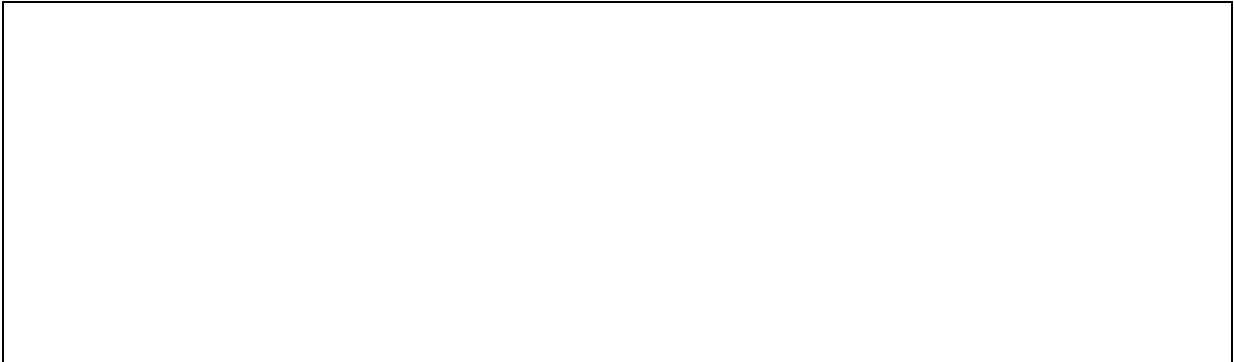
On a représenté ci-dessous un exemple de sites d'insertions octaédrique pour une maille de structure cfc :



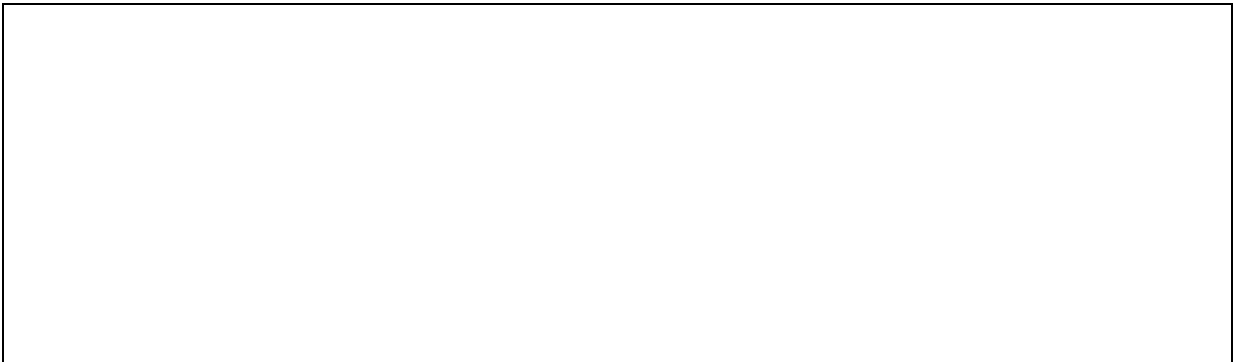
a) Donnez la différence entre un alliage d'insertion et un alliage de substitution.

b) Calculez le rayon maximal que doit avoir un atome pour qu'il puisse occuper ce site d'insertion octaédrique sans déformer la maille élémentaire du Fe γ (de structure cfc), en tenant compte pour ce calcul de la plus courte distance entre l'un des sommets de la cavité et le site interstitiel.

c) Sachant que le rayon atomique d'un atome de carbone $R_C = 77$ pm, indiquez si les sites tétraédriques du fer γ peuvent être occupés par des atomes de carbone sans déformation du réseau.

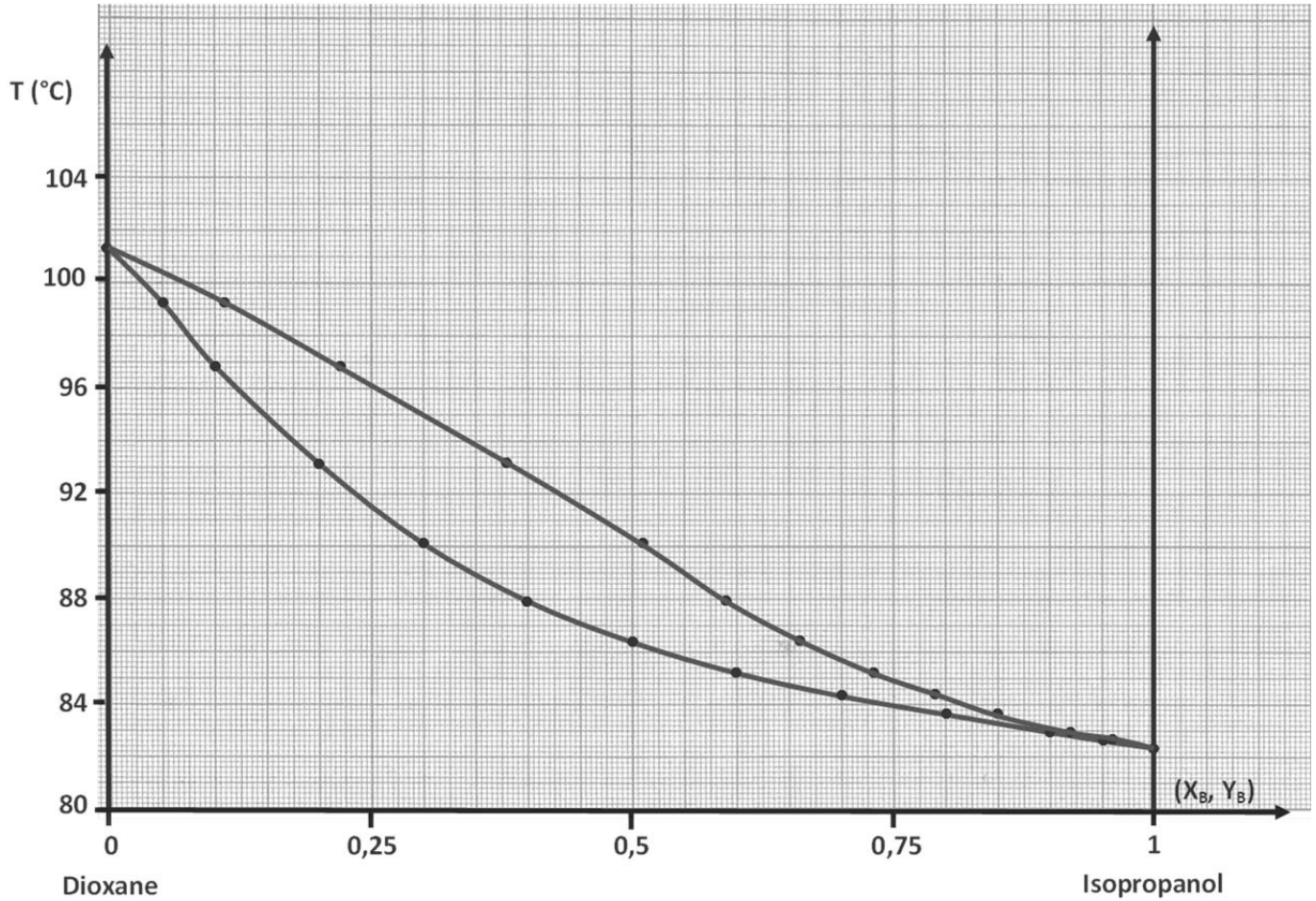


d) Il existe deux alliages fer-carbone en métallurgie. Donnez leurs noms.



Problème IV : Etude d'un système binaire (25 minutes).

Suite à l'étude de l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire formé de dioxane (constituant A) et d'isopropanol (constituant B) sous la pression atmosphérique, on dispose du diagramme binaire suivant :



En abscisse, X_B correspond à la fraction molaire en Isopropanol pour le liquide et Y_B à la fraction molaire en Isopropanol pour la vapeur ; en ordonnée a été placée la température.

a) Indiquez sur le diagramme les domaines de stabilité de chaque phase ainsi que le nom de chacune des deux courbes.

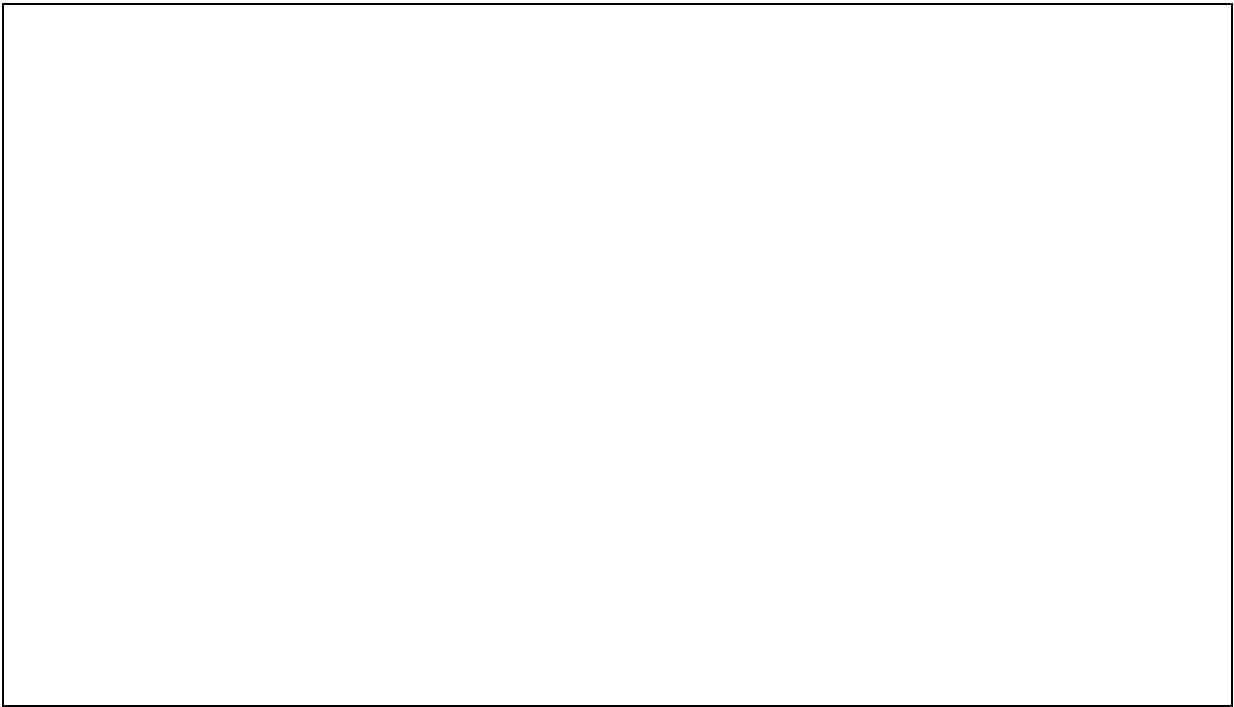
b) Pourquoi peut-on dire qu'on est en présence d'un système binaire avec miscibilité totale en phase liquide ?

c) D'après le diagramme, qu'elle est la température d'ébullition du dioxane pur sous la pression atmosphérique ? Quel est le liquide le plus volatil ?

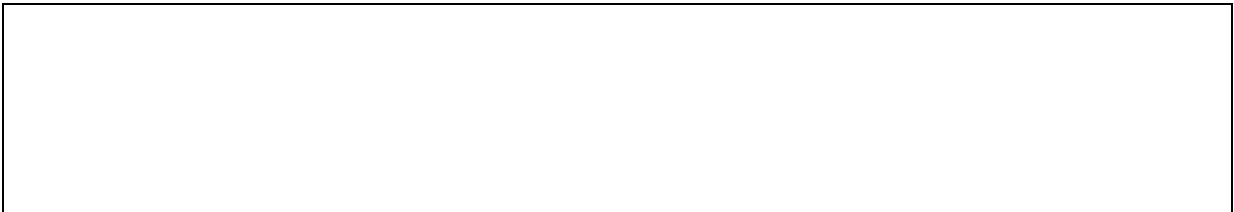
d) Un mélange gazeux de fraction molaire $Y_B = 0,5$ en isopropanol et de température = $100\text{ }^\circ\text{C}$ est refroidi lentement et de façon régulière. A quelle température apparaîtra la première goutte de liquide ? Quelle sera la fraction molaire en isopropanol de cette première goutte de liquide ?

e) On considère un liquide de fraction molaire en isopropanol $X_B = 0,4$. On sait qu'initialement ce liquide contient en tout 1000 moles. On porte ce mélange à une température de $90\text{ }^\circ\text{C}$. En appliquant le théorème des moments, déterminez le nombre de moles dans la phase liquide et dans la phase gazeuse.

f) On sait qu'un mélange, chauffé à une température de 93 °C, contient en mole trois fois plus de vapeur que de liquide. En utilisant le théorème des moments, déterminez la fraction molaire en isopropanol de ce mélange.



g) On distille un liquide de fraction molaire en isopropanol $X_B = 0,1$. Quel nombre de plateaux théoriques doit contenir la colonne pour obtenir une vapeur telle que la fraction molaire en isopropanol $Y_B = 0,75$?



Problème V : Chimie générale (45 minutes).

Les différentes parties V.1, V.2, V.3, V.4, V.5, V.6 et V.7 sont indépendantes et peuvent être traitées séparément.

V.1 – Sachant que les densités du dichlorométhane et du mercure sont respectivement 1,33 et 13,56, quel volume de dichlorométhane présente la même masse que 25 mL de mercure ?

V.2 – On souhaite déterminer la teneur en métal d'un minerai de plomb. Pour ce faire, un échantillon de minerai, de masse égale à 100 g, est attaqué, mis à sec et dissous dans de l'eau, après quoi on ajoute à la solution du sulfate de sodium (Na_2SO_4) en excès afin de faire précipiter le sulfate de plomb II. On obtient 25,46 g de précipité.

a) Ecrivez la réaction de précipitation.

b) Quel est le pourcentage massique de plomb dans le minerai initial ?

Données : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{S}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

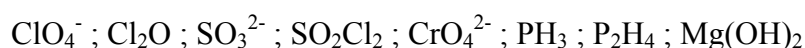
V.3 – En vous aidant de la classification périodique des éléments donnée ci-dessous :

1 0,1 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium															
3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium																	5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon									
11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium																	13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon									
19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 52,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 63,5 Ni Nickel	29 65,5 Cu Cuivre	30 63,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton															
37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Etain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 166,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon															
55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum		72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Fr Francium															
87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium		104 261 Rf Rutherfordium	105 262 Db Dubnium	106 266 Sg Seaborgium	107 264 Bh Bohrium	108 269 Hs Hassium	109 268 Mt Meitnerium	110 271 Ds Darmstadtium	111 272 Rg Roentgenium	112 285 Uub Ununbium	113 284 Uut Ununtrium	114 289 Uuq Ununquadium	115 288 Uup Ununhexium	116 292 Uuh Ununpentium	117 Uus Ununseptium	118 Uuo Ununoctium															
																		57 138,9 La Lanthane	58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,9 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutécium
																		89 227 Ac Actinium	90 232 Th Thorium	91 231 Pa Protactinium	92 238 U Uranium	93 237 Np Neptunium	94 244 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobelium	103 257 Lw Lawrencium

a) Donnez trois ions isoélectroniques de F^- .

b) Donnez les configurations électroniques complètes de l'arsenic As et du calcium Ca, ainsi que les configurations réduites du chrome Cr et du phosphore P. Quel est le nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) maximum de ces éléments.

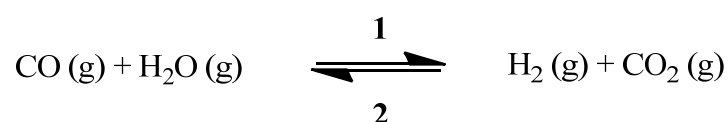
c) Déterminez les nombres d'oxydations (ou degré d'oxydation) des éléments dans les composés suivants :



d) Donnez la configuration électronique complète de Ni^{2+} .

V.4 – On envoie dans un four porté à la température de 900 °C un courant gazeux constitué de CO, CO₂ et H₂O sous la pression d'une atmosphère. Les trois gaz sont supposés parfaits.

a) Sachant qu'il s'établit dans le four l'équilibre :



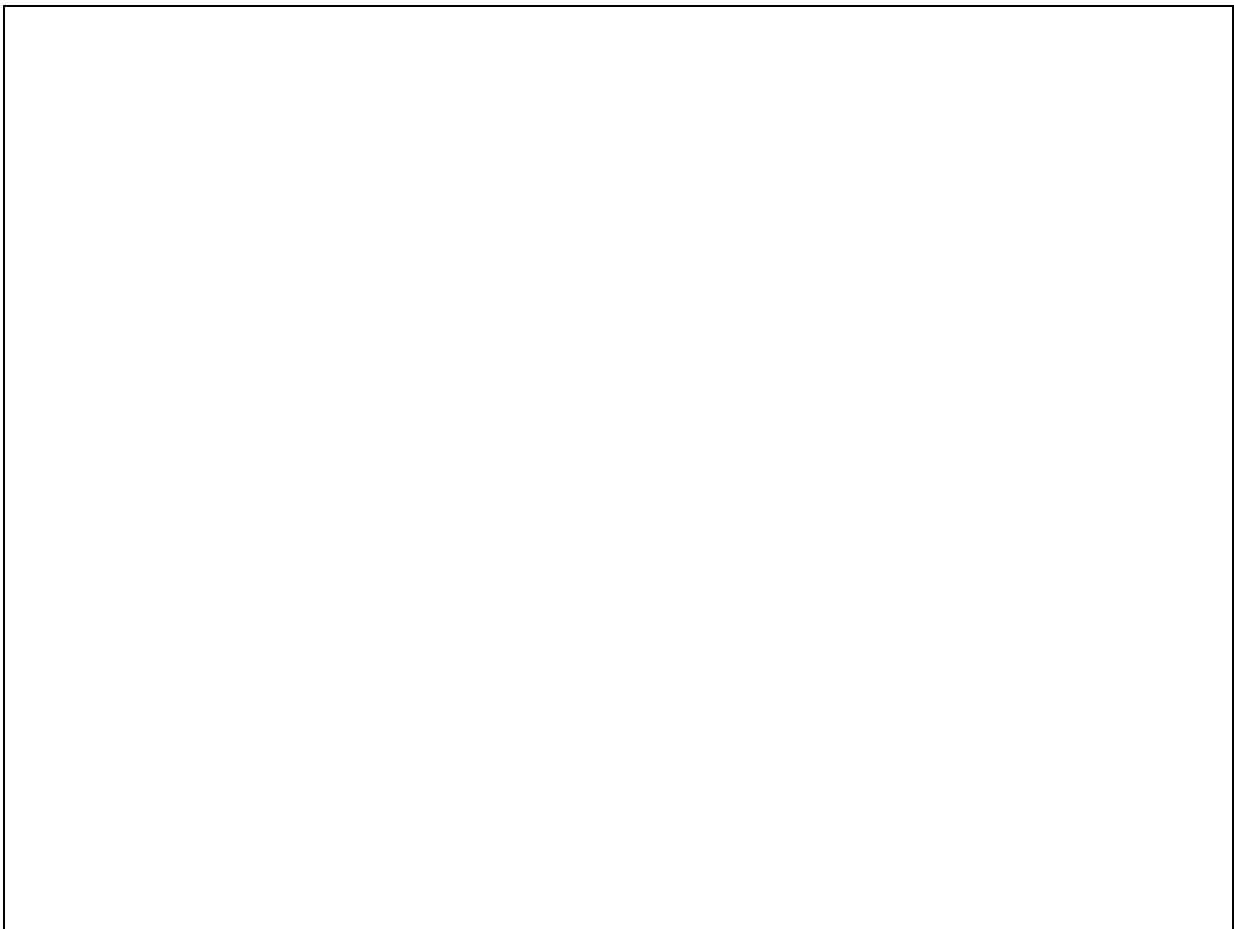
Calculez les variations d'enthalpie ($\Delta H_{r, 298}^0$) et d'entropie ($\Delta S_{r, 298}^0$) standards de la réaction selon son sens direct (1).

Données :

	CO (g)	H ₂ O (g)	H ₂ (g)	CO ₂ (g)
S_{298}^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	197,7	188,7	130,6	213,4
$\Delta H_{f, 298}^0$ (KJ.mol ⁻¹)	-110,4	-241,6	0	-393,1



b) En utilisant la loi d'action de masse, calculez la constante d'équilibre K_p à 900 °C.
Données : Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$



c) On envoie à présent le même courant gazeux dans un four porté à une température de 800°C. Déterminez le nombre de moles des différents constituants du mélange à l'équilibre sachant qu'à cette température $K_p = 0,61$ et qu'initialement on avait 30 moles de CO, 20 moles de CO₂ et 35 moles d'H₂O.

Rappel : dans le cas d'un polynôme du type $ax^2 + bx + c$,

si le déterminant $\Delta = b^2 - 4a.c$ est supérieur à 0, l'équation admet deux solutions :

$$x_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a}$$

V.5 – Calculez la solubilité du chlorure de plomb dans une solution de chlorure de sodium de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Données : $K_s \text{ PbCl}_2 = 1,2 \cdot 10^{-5}$

V.6 – A une solution de concentration initiale en ions magnésium égale à $C = [\text{Mg}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ on ajoute une solution de d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 1 mol.L^{-1} . A quel pH apparaîtra l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

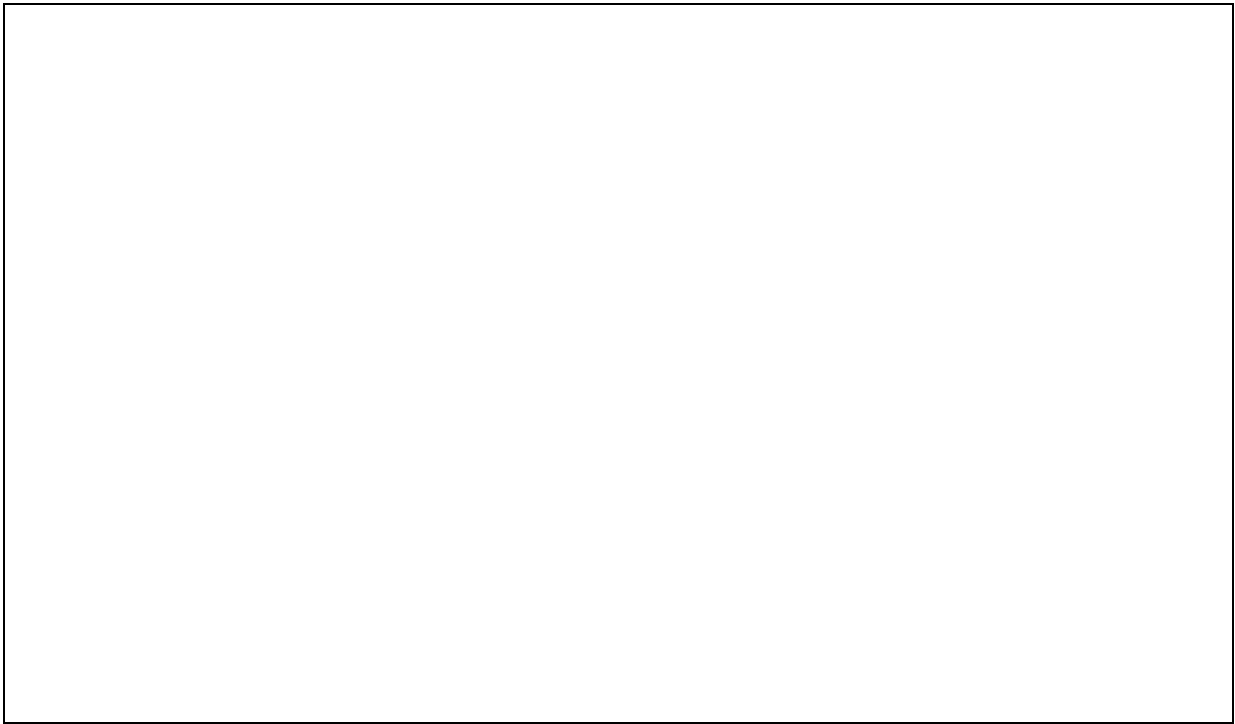
Remarque : on négligera l'effet de dilution lors de l'ajout de l'hydroxyde de sodium.

Données : $K_s \text{ Mg}(\text{OH})_2 = 10^{-11}$

V.7 – Sachant que $\text{p}K_a \text{ CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^- = 4,8$, calculez le pH des solutions suivantes :

a) Solution d'acide acétique CH_3COOH de concentration $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Solution d'acide acétique CH_3COOH de concentration $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$



Problème VI : Sécurité (10 minutes).

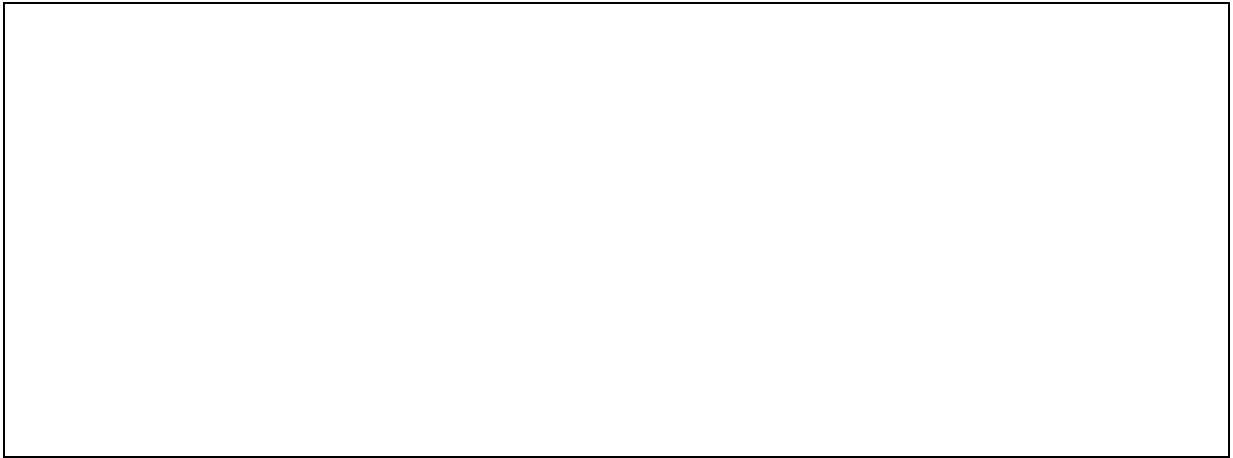
VI.1 – Peut-on stocker sans risque dans les mêmes casiers ou armoires les composés suivants?

Composé 1	Composé 2	OUI	NON
Chlorure de potassium	Acide chlorhydrique 37 %		
Eau de javel	Acide picrique		
Acide sulfurique 98%	Hydroxyde de sodium		
Sodium	Solution de soude 10^{-5} mol.L⁻¹		
Cyanure de potassium	Acide chlorhydrique 37 %		
Hydroxyde de potassium	Hydroxyde de sodium		
Ethanol	Hydruure de lithium et d'aluminium		
Méthanol	Dichlorométhane		
Acide acétique	Eau		
Chlorate de potassium	D-glucose		

VI.2 - On donne ci-dessous une liste de produits susceptibles d'être utilisés au laboratoire. Cocher la case correspondant à leur élimination en fonction des types de produits et de leur concentration.

Composés	Evier	Bidon Solvants non Halogénés	Bidon Solvants Halogénés	Bidon Bases Organiques	Bidon Bases Minérales	Bidon Acides et Sels Minéraux
Acétate d'éthyle						
Hydroxyde de Potassium 10^{-3} mol.L ⁻¹						
Dichlorométhane						
Acide formique						
Aniline						
Benzylamine						
Orthodichlorobenzène						
Sulfate d'ammonium et de Cérium 1 mol.L ⁻¹						
Acétone						
Chlorure de Sodium 10^{-2} mol.L ⁻¹						
Acide acétique 10^{-9} mol.L ⁻¹						
Chlorure de Plomb						
Acide chlorhydrique 10^{-5} mol.L ⁻¹						
Ammoniaque 2 mol.L ⁻¹						
Nitrite de Sodium 1 mol.L ⁻¹						
Carbonate de Sodium 5 mol.L ⁻¹						
Cyanure de potassium						
Ether de pétrole						
Bicarbonate de sodium 10^{-8} mol.L ⁻¹						
Eau régale						

VI.3 – Quelles sont les informations liées à la sécurité que l'on peut trouver de façon classique sur une étiquette de produits chimiques ?



FIN





