

CONCOURS EXTERNE

TECHNICIEN Classe Normale – BAP B –

Emploi type : TECHNICIEN EN SCIENCES PHYSIQUES ET EN CHIMIE – BAX22

Epreuve écrite d'admissibilité

(Durée 3 heures, coefficient 3)

Date de l'épreuve : Vendredi 5 juin 2015.

**Le Sujet comporte 28 pages en 3 parties indépendantes pouvant être traitées dans l'ordre souhaité
Assurez-vous que cet exemplaire est complet**

Il est rappelé que l'identité du candidat ne doit figurer que dans la partie supérieure de la bande à en-tête de la copie EN mise à disposition. **Toute mention d'identité ou tout signe distinctif porté sur toute autre partie de la copie mènera à l'annulation de votre épreuve. L'usage d'encre de couleur rouge ou verte est interdit.**

L'usage de la calculatrice scientifique non programmable est nécessaire. L'usage de documents n'est pas autorisé.

Les téléphones portables doivent être rangés et déconnectés. Ils ne devront pas être sortis ou consultés durant toute l'épreuve, même pour regarder l'heure.

Vous devez rédiger vos réponses directement sur le sujet en respectant les emplacements réservés à cet effet et en soignant la présentation. Aucun document complémentaire ne sera accepté ni corrigé. Il ne doit pas être dégrafé et devra être remis aux surveillants à l'issue de la composition.

PARTIE 1 : Chimie des solutions (50 points)

On souhaite installer une salle de TP de chimie des solutions pour des étudiants en 3^{ème} année de Licence de chimie.

Il sera nécessaire de respecter les consignes de sécurité pour l'installation du matériel et le stockage des réactifs.

L'un des postes servira à réaliser des titrages acido-basiques.

Vous devez procéder à l'installation de ce poste et tester le montage.

I] Titrage acido-basique

Expérience à réaliser :

Dosage pH-métrique d'un mélange HCl + NH₄Cl par NaOH.

Données : $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

Indicateurs colorés dont les zones de virage sont indiquées dans le « Handbook of chemistry and Physics »

| Indicateur coloré | Zone de virage | Couleur de la forme acide | Couleur de la forme basique |
|---------------------|----------------|---------------------------|-----------------------------|
| Hélianthine | 3,1 – 4,4 | Rouge | Jaune-orangé |
| Bleu de bromothymol | 6,0 – 7,6 | Jaune | Bleu |
| Phénolphtaléine | 8,0 – 9,9 | Incolore | Rose |

1 – Détermination de la concentration de la **solution titrante**

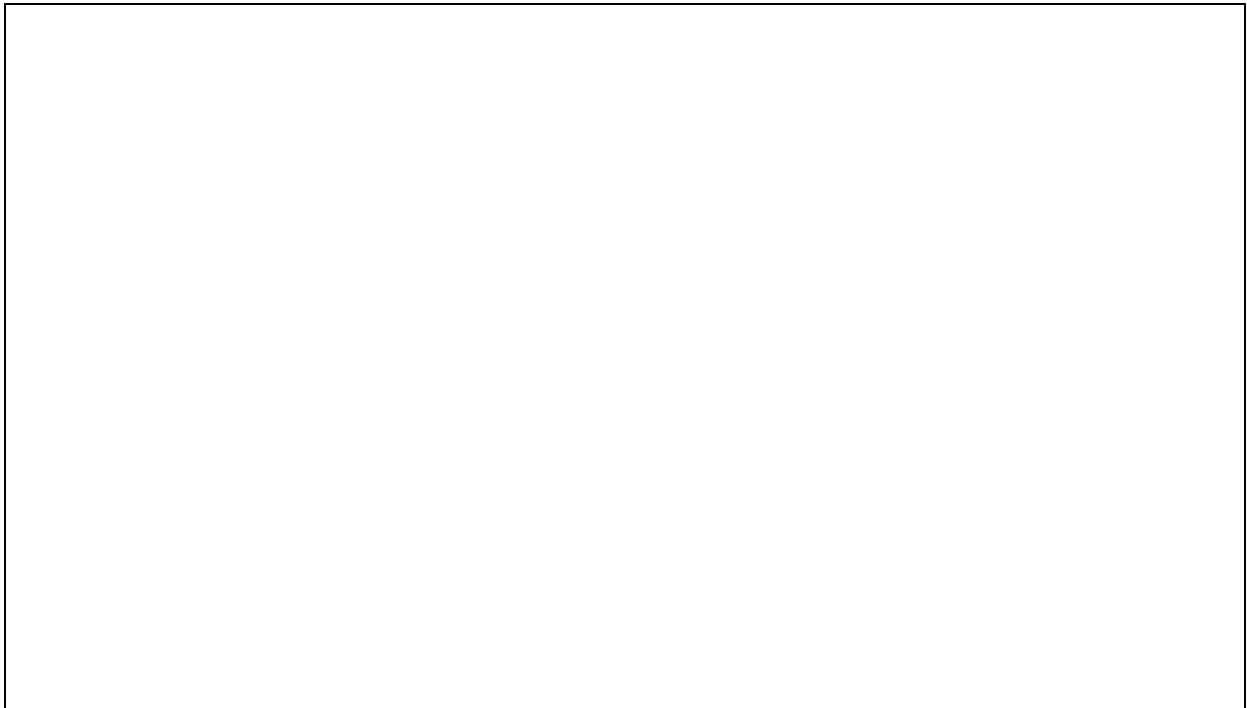
Avant de procéder au dosage du mélange d'acides il est nécessaire de déterminer précisément le titre de la soude.

La concentration de la solution de soude se situe entre 0,08 et 0,12 mol/L.

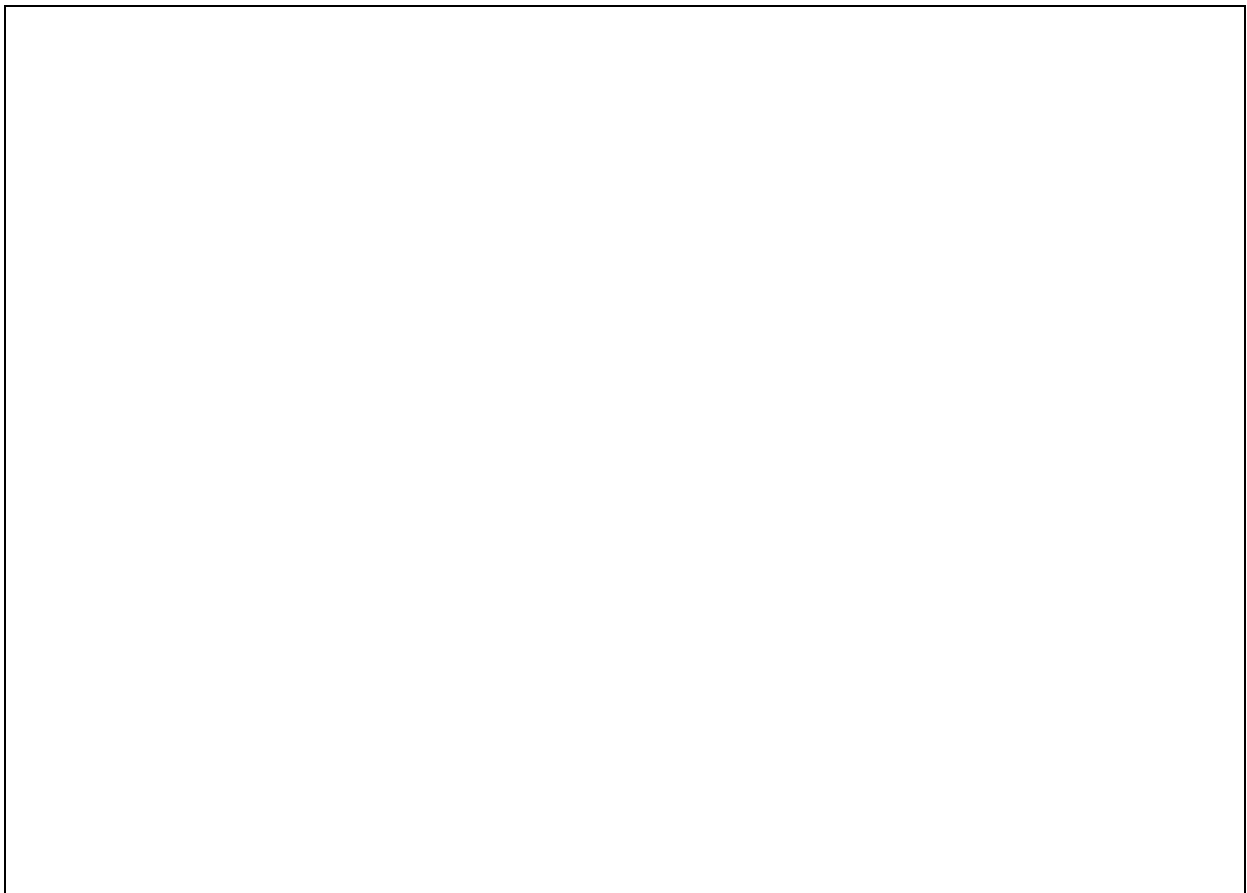
Matériel et solutions à disposition : *un pH-mètre, une burette graduée de 20 mL et le support adapté, des entonnoirs, des béchers, des pipettes jaugées (1, 5, 10, 25mL), un agitateur magnétique et un barreau aimanté, une solution d'acide chlorhydrique à 0,1mol/L (Normadose), des indicateurs colorés et de l'eau distillée.*

a) Pourquoi le titre de la solution de soude n'est-il pas stable dans le temps ?

- b) En tenant compte du matériel et des solutions à disposition, expliquer et schématiser le montage pour titrer la solution de NaOH (préciser le volume de la prise d'essai et le volume du bécher utilisé pour le titrage).



- c) Proposer un protocole pour titrer la solution de NaOH.

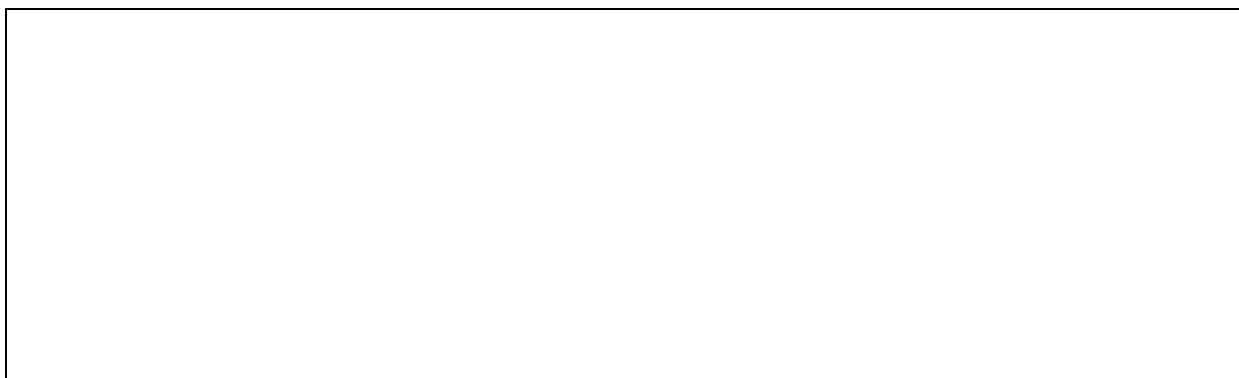


2 – Etude théorique du dosage du mélange $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ par NaOH

- a) Donner l'allure de la courbe de titrage pH-métrique et indiquer le nombre de sauts de pH.



- b) Ecrire les réactions de dosage correspondant à chaque saut.



- c) Etablir les relations à l'équivalence permettant de déterminer les concentrations en HCl et NH_4Cl .
On notera le volume de la prise d'essai V_e et les volumes équivalents V_{eq_x} (avec x en référence au saut de pH).



3 – Protocole de dosage et préparation de la salle de TP

On réalise le titrage pH-métrique du mélange HCl + NH₄Cl par la solution de NaOH titrée précédemment.

Le mode opératoire est le suivant :

- Prélever un volume de prise d'essai = 10 mL du mélange HCl + NH₄Cl
- Ajouter 10 mL d'eau distillée
- Titrer par la solution de NaOH de concentration C = 0,085 mol/L
- Tracer la courbe de titrage et repérer les sauts de pH

a) Pourquoi ajouter de l'eau distillée dans le mélange réactionnel ?

b) Cet ajout d'eau distillée a-t-il une influence sur le dosage ? Si oui, sur quel paramètre ?

c) L'exploitation de la courbe de titrage permet de déterminer les volumes équivalents suivant : $V_{eq1} = 2,8$ mL et $V_{eq2} = 7,5$ mL. Déterminer les concentrations en HCl et en NH₄Cl.

- d) Lister le matériel nécessaire pour la mise en place du poste de dosage du mélange d'acides.

- e) Lister les réactifs nécessaires pour la mise en place du poste de dosage du mélange d'acides. Indiquer les volumes à préparer pour assurer le fonctionnement de 3 groupes de TP composés de 6 binômes chacun. Définir le volume d'eau distillée nécessaire pour assurer le rinçage de la verrerie.

II] Questions à Choix Multiples








Afin d'installer les autres postes de TP il est nécessaire de valider au préalable un certain nombre de données (cocher la ou les bonnes réponses)

| | | | |
|---|--|---|--|
| KMnO ₄ est un : | oxydant <input type="checkbox"/> | réducteur <input type="checkbox"/> | acide <input type="checkbox"/> |
| La force d'un oxydant est déterminée par : | son potentiel <input type="checkbox"/> | sa concentration <input type="checkbox"/> | sa charge électrique <input type="checkbox"/> |
| La force des oxydants est généralement la plus forte en milieu ? | acide <input type="checkbox"/> | neutre <input type="checkbox"/> | basique <input type="checkbox"/> |
| Lors du dosage d'une solution d'eau oxygénée par du permanganate faut-il..... la solution? | acidifier <input type="checkbox"/> | chauffer <input type="checkbox"/> | agiter <input type="checkbox"/> |
| Un titrage oxydant-réducteur répond à la loi ou au théorème ou à l'équation de ? | Beer-Lambert <input type="checkbox"/> | Biot <input type="checkbox"/> | Nernst <input type="checkbox"/> |
| Une solution 1M d'acide sulfurique correspond à une solution : | 1N <input type="checkbox"/> | | 2N <input type="checkbox"/> |
| Une mesure de pH dépend de : | la concentration <input type="checkbox"/> | le nombre de moles <input type="checkbox"/> | |
| Un acide peut être dosé par : | conductimétrie <input type="checkbox"/> | pHmétrie <input type="checkbox"/> | oxydo-réduction <input type="checkbox"/> |
| Une solution tampon se prépare à partir d'un (une) même d'acide et de base conjuguée. | volume <input type="checkbox"/> | nombre de moles <input type="checkbox"/> | concentration <input type="checkbox"/> |
| Une mesure de conductance dépend de : | la température <input type="checkbox"/> | la pression <input type="checkbox"/> | du volume <input type="checkbox"/> |
| La solubilité d'un composé dépend de : | la température <input type="checkbox"/> | la force ionique <input type="checkbox"/> | du pH <input type="checkbox"/> |
| Un ion commun vala solubilité d'un composé : | augmenter <input type="checkbox"/> | | diminuer <input type="checkbox"/> |
| En général, si le pH augmente, la solubilité d'un composé : | augmente <input type="checkbox"/> | | diminue <input type="checkbox"/> |
| L'activité d'un solide est égale à : | sa concentration <input type="checkbox"/> | son nombre de moles <input type="checkbox"/> | 1 <input type="checkbox"/> |
| La solubilité de la chaux dans l'eau à 20°C est de quel ordre de grandeur ? | g/L <input type="checkbox"/> | mg/L <input type="checkbox"/> | µg/L <input type="checkbox"/> |

III] Rangement des produits chimiques

Vous venez de recevoir une commande de réactifs chimiques qui vous serviront pour réaliser les TP. Après identification des pictogrammes, vous décidez de les ranger dans les armoires à réactifs de la salle.

Compléter le tableau suivant en cochant dans quel espace vous envisagez de stocker les réactifs listés dans le tableau.

| Réactifs chimiques | Pictogrammes | | | | | | | Armoire fermée à clef | Armoire à deux compartiments avec ventilation et bac de rétention | Armoire à portes coupe-feu | Libre accès |
|--|---|---|---|---|--|---|---|-----------------------|---|----------------------------|-------------|
| |  |  |  |  |  |  |  | | | | |
| Acide nitrique HNO ₃ 69% | | × | × | | | | | | | | |
| Acide sulfurique H ₂ SO ₄ 98% | | | × | | | | | | | | |
| Acide Chlorhydrique HCl 37% | | | × | × | | | | | | | |
| Permanganate de potassium KMnO ₄ | | × | | × | × | | | | | | |
| Dichromate de potassium K ₂ Cr ₂ O ₇ | | × | × | | × | × | × | | | | |
| Chlorure de sodium NaCl | | | | | | | | | | | |
| Sélénium 99,99% | | | | | | × | × | | | | |
| Hydroxyde de sodium NaOH 0,1 M | | | | | | | | | | | |

PARTIE 2 : Chimie organique (50 points)

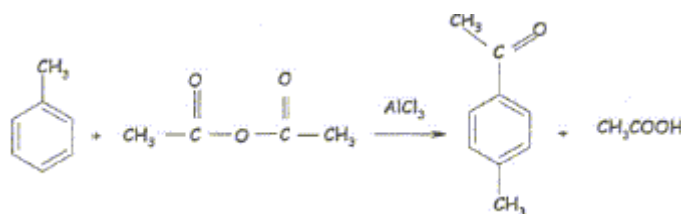
Un enseignant de chimie organique propose en séance de travaux pratiques de DUT d'étudier la réaction de Friedel-Craft.

Pour préparer la séance, il vous donne le protocole suivant :

Protocole :

Les réactions de Friedel-Craft sont des réactions de type substitution électrophile aromatique qui ont lieu en présence d'un catalyseur AlCl_3 et au cours desquelles un cycle benzénique est alkylé,

L'acylation de Friedel-Craft est la méthode la plus importante de préparation des cétones aromatiques. La réaction envisagée est la préparation de la 4-méthylacétophénone.



1) Préparation de la 4-méthylacétophénone :

Dans un ballon tricol de 100 mL muni d'une agitation magnétique, d'une ampoule à brome isobare, placer 169 mmol de AlCl_3 anhydre, diluer avec 358 mmol de toluène anhydre, refroidir le mélange réactionnel dans un bain d'eau et de glace. Sur le tricol, placer un réfrigérant à boules équipé d'un piège à eau, surmonter l'ensemble d'un piège à HCl , puis placer un thermomètre sur le second col latéral.

- Verser 75 mmol d'anhydride acétique dans l'ampoule à brome.

- Placer le ballon dans un chauffe-ballon, régler une agitation aussi élevée que possible et ajouter l'anhydride acétique goutte à goutte. L'addition devra durer de 15 à 20 min. Durant celle-ci, le dégagement gazeux sera très visible.

Lorsque l'addition est terminée, chauffer le mélange réactionnel pendant 30 min en veillant à ce que la température ne dépasse pas 90°C . Vérifier que le dégagement gazeux est bien terminé après ce temps de réaction.

Après refroidissement, verser avec précautions, sous hotte ventilée avec évacuation extérieure, le contenu du tricol dans un mélange composé de 50 g de glace et de 50 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. Agiter jusqu'à dissolution complète des sels d'aluminium.

2) Séparation de la 4-méthylacétophénone :

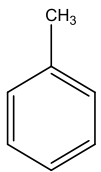

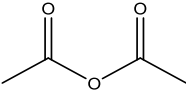

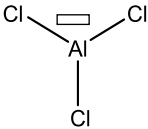

Transférer le mélange refroidi dans une ampoule à décanter et extraire la 4-méthylacétophénone avec 2 fois 10 mL d'éther diéthylique. Recueillir les phases organiques, les réunir et les laver avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10%. Laver la phase organique étherée avec de l'eau jusqu'à la neutralité, puis sécher cette dernière avec du sulfate de magnésium anhydre. Filtrer puis évaporer l'éther à l'évaporateur rotatif.

Matériel et réactifs :

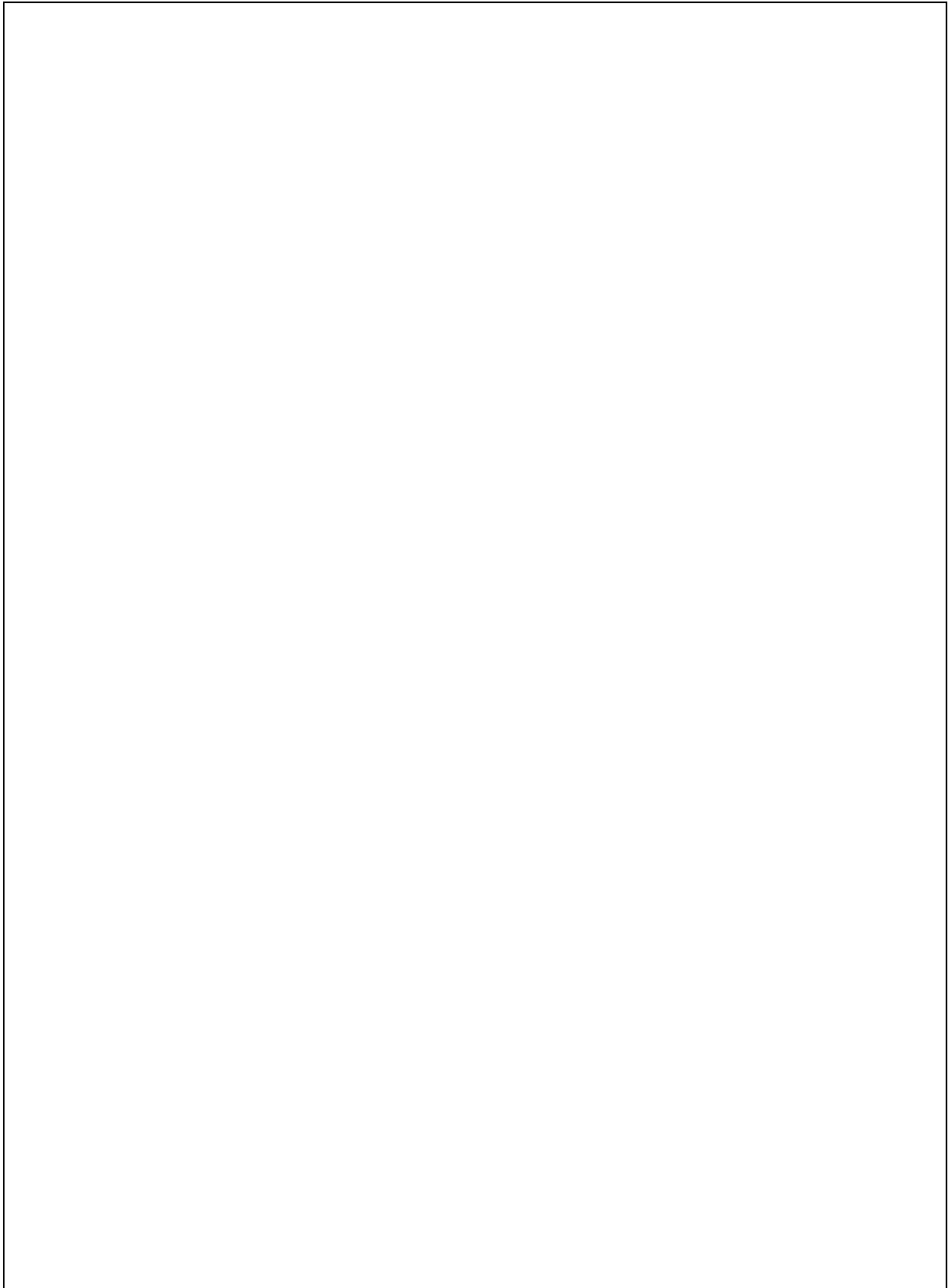
- Tricol de 100 mL
- Thermomètre
- Piège à eau et à HCl
- Réfrigérant à boules
- Entonnoir et filtre en papier plissé
- Dispositif de chauffage et d'agitation magnétique
- Support élévateur
- Ampoule à décanter de 250 mL
- 2 béchers de 250 mL
- Eprouvette graduée de 50 mL
- Papier pH
- Hydroxyde de sodium (Soude caustique)
- Chlorure de calcium anhydre (pour le piège à eau)
- Toluène anhydre
- Anhydride acétique
- Acide chlorhydrique concentré
- Ether diéthylique
- Chlorure d'aluminium anhydre
- Sulfate de magnésium anhydre
- Glace pilée

Informations sur les produits et sécurité :

Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques physico-chimiques des réactifs nécessaires.

| Réactifs | Masses molaires | Densité | Températures de fusion (°C) | Températures d'ébullition (°C) | Pictogrammes |
|---|-----------------|---------|-----------------------------|--------------------------------|---|
|  | 92.14 | 0.867 | -95 | 111 |  |
|  | 102.08 | 1.08 | -73 | 139 |  |
|  | 133.34 | | 190 | |  |

1) Dessiner le montage de préparation de la 4-méthylacétophénone en prenant soin d'identifier les éléments constitutifs et en précisant le sens de circulation des fluides.



2) Donnez la définition d'un catalyseur, quel est son rôle ?

3) Quelles précautions prenez-vous pour effectuer cette manipulation ?

4) Quel produit utilisez-vous, dans le piège, pour neutraliser le chlorure d'hydrogène gazeux ?

5) Comment vérifiez-vous, à la fin de la réaction, qu'il n'y a plus de dégagement gazeux ?

6) Calculer en masse (g) ou en volume quand il s'agit de liquides (mL), les quantités de réactifs nécessaires à cette synthèse. Donner les détails des calculs.

6-a) Toluène

6-b) Anhydride acétique

6-c) AlCl_3

7) Lors de l'extraction à l'éther diéthylique, la phase aqueuse est : (rayer la phase inutile)

Au-dessus

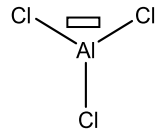
Au-dessous

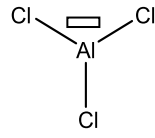

8) La 4-méthylacétophénone est un composé ayant plusieurs isomères possibles. Donner la définition d'un isomère.

9) Dessiner tous les isomères possibles de la méthylacétophénone.

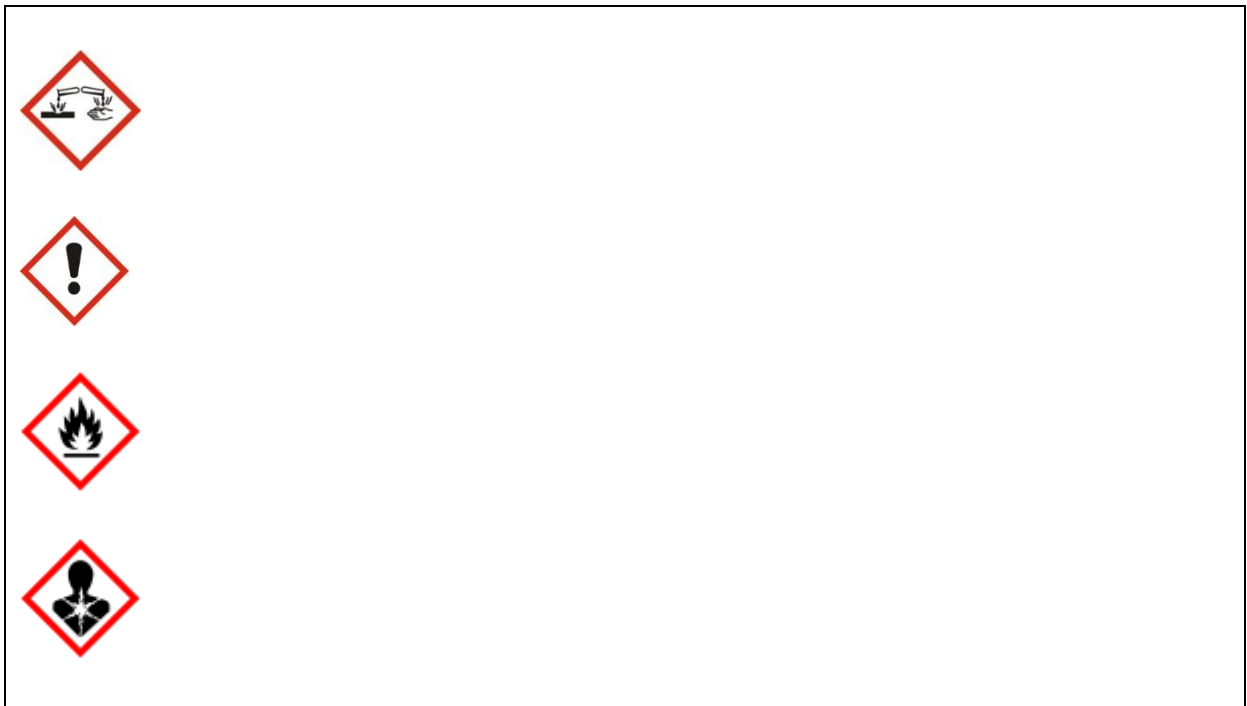
10) Le produit final majoritaire est la 4-méthylacétophénone, pourquoi ce composé est-il majoritaire ?

11) Il faut veiller à ce que la température de réaction ne dépasse pas 90°C, que peut-il se passer si l'on chauffe trop le milieu réactionnel ?



12) Conventionnellement on peut représenter ainsi AlCl_3 : , quelle est la signification du symbole  au-dessus de l'atome d'aluminium, et quelle propriété y est associée ?

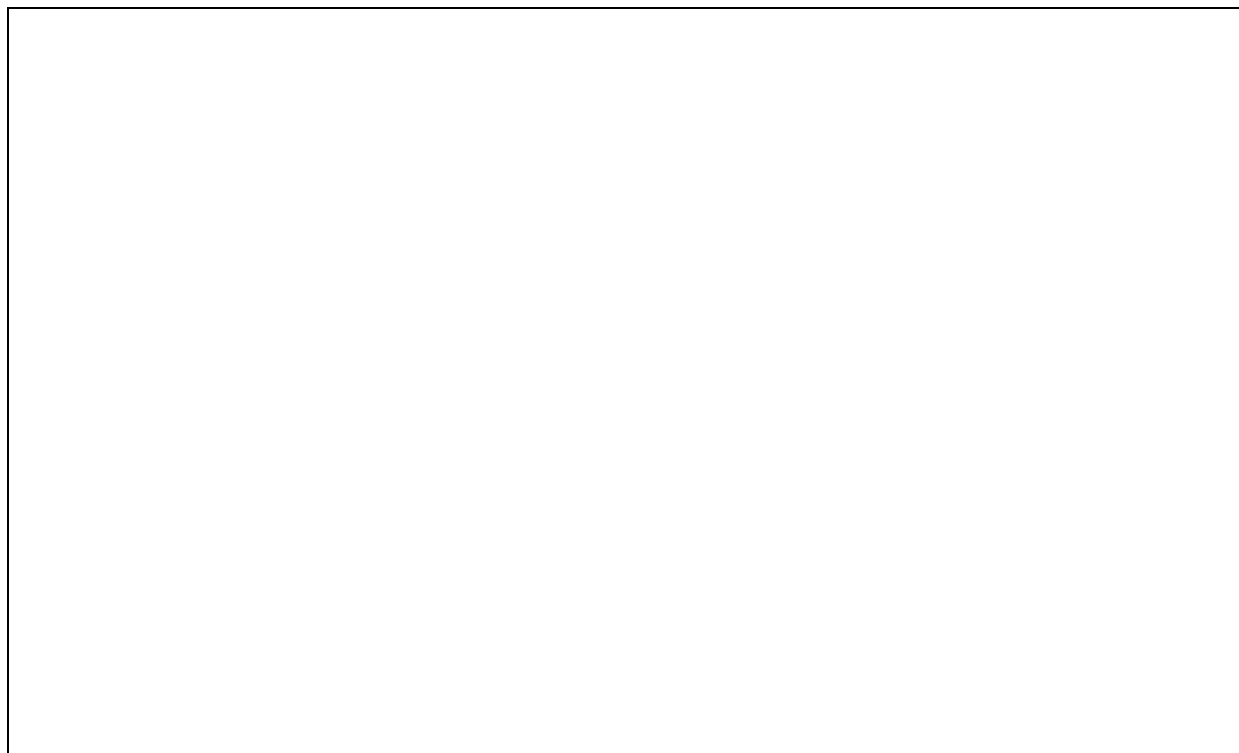
13) Quelle est la signification des pictogrammes suivants ?



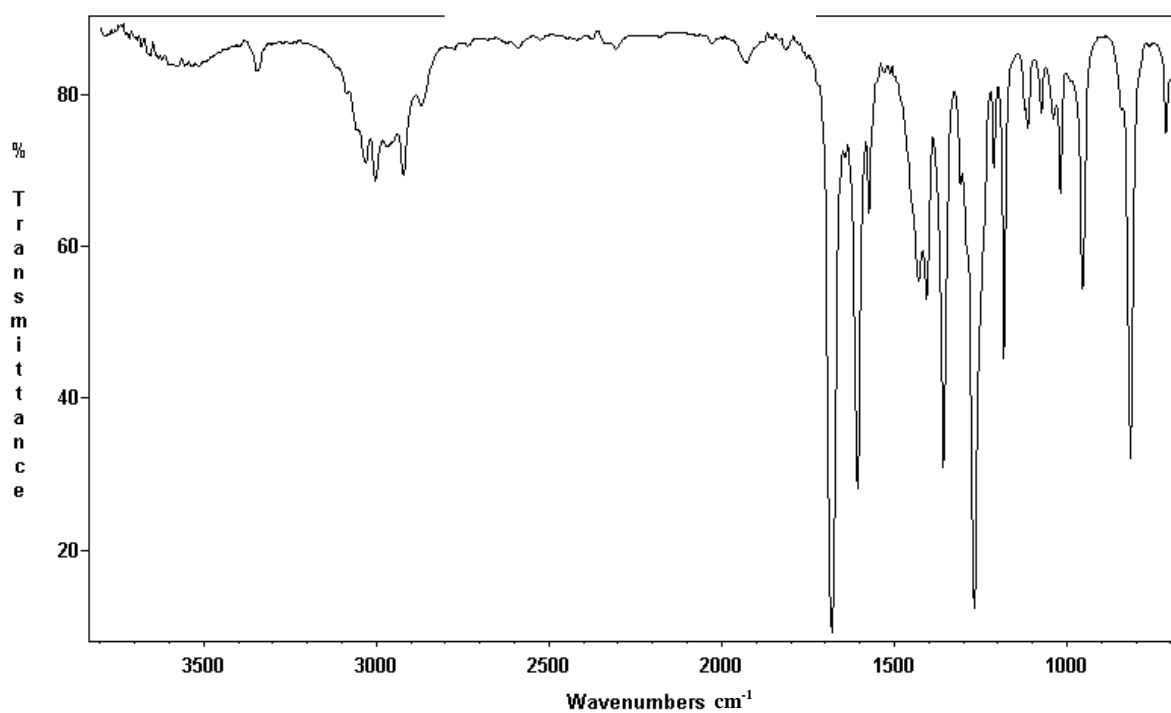
14) Jusqu'au 1^{er} juin 2015, on trouve sur les emballages de produits chimiques les phrases R1 à R68 et S1 à S64. A quoi correspondent-elles ? Et par quoi seront-elles remplacées ?

Pour vérifier l'obtention du produit final, la 4-méthylacétophénone, on fait réaliser aux étudiants un spectre infra-rouge.

15) Expliquer brièvement le principe de cette analyse



Le spectre infra-rouge du produit obtenu à la fin de la réaction est le suivant :



16) Quelle est la signification des légendes « Wavenumbers » et « Transmittance »

17) A l'aide des tables ci-dessous, identifier **sur le spectre** les différents groupes fonctionnels.

| Liaison | -O-H | -N-H | =C _{tri} -H | -C _{tet} -H | -C=O | -C=C- | -C _{tet} -H | -C-C- | -C-O- |
|------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| σ (cm ⁻¹) | 3200 à 3400 (FL) | 3100 à 3500 (M) | 3000 à 3100 (M) | 2800 à 3100 (F) | 1650 à 1750 (F) | 1525 à 1685 (M) | 1415 à 1470 (F) | 1000 à 1250 (F) | 1050 à 1450 (M) |

Quelles autres techniques analytiques pourriez-vous proposer pour déterminer :

18) La pureté du produit obtenu ?

19) Sa structure chimique ?

Partie 3 : Chimie générale, organique et analytique - Organisation (50 points)

Un collaborateur chimiste organicien vous donne le protocole de synthèse suivant qui est extrait de l'article dont la référence est : A. J. Souers *et al.*, *Synthesis* **1999**, 583-585.

α -Bromo Acids; General Procedure

Prior to preparation of the acidic media, the concentrated HBr (48% aq, Aldrich Chemical Company) is washed twice with 5% tributyl phosphate/ CHCl_3 to remove contaminating Br_2 . The disappearance of color indicates complete removal of Br_2 .

A 500 mL 3-neck r.b. flask with an overhead stirrer is charged with KBr (3.7 equiv) and 0.75 M aq HBr (4.4 equiv). After cooling to -7°C , 1.9 equiv of sodium nitrite is added in one portion. This is followed by the addition of the respective side chain protected amino acid (1.0 equiv) while maintaining the temperature of the reaction mixture between -4°C and -7°C . The reaction mixture is vigorously stirred for 1.5 h and then extracted with EtOAc that has been precooled to 0°C (3 x 200 mL). The combined organic layers are washed with brine (2 x 150 mL), dried (MgSO_4), and concentrated in vacuo. After purification, ca. 15 mg of the product is converted to its methyl ester with CH_3N_2 and analyzed against a racemic standard for enantiopurity by chiral HPLC or GC analysis.

(S)-2-Bromo-4-*tert*-butylcarboxybutanoic Acid (1)

L-Aspartic acid β -*tert*-butyl ester (5.00 g, 26.4 mmol) was converted to the corresponding α -bromo acid according to the General Procedure. Purification by column chromatography (80:20:1 followed by 70:30:1 petroleum ether/EtOAc/HOAc) furnished 5.75 g of product as a clear oil; yield: 86%; ee: 98% as determined by GC analysis (oven start temp. 100°C , $1.0^\circ\text{C}/\text{min}$, $t_{\text{R}}(\text{S}) = 38.46$ min, $t_{\text{R}}(\text{R}) = 37.97$ min).

^1H NMR (500 MHz, d_4 -MeOH): $\delta = 1.43$ (s, 9H), 2.88 (dd, $J = 6.5$, 16.8 Hz, 1H), 3.08 (dd, $J = 8.6$, 16.8 Hz, 1H), 4.51 (dd, $J = 6.5$, 8.6 Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, d_4 -MeOH): $\delta = 28.4$, 40.5, 42.3, 83.0, 170.6, 172.4.

IR (neat): $\nu = 3200$ (br), 1729 cm^{-1} .

1- Généralités

1-a- Quel est le nom des réactifs suivants ?

| | |
|-----------------|--|
| KBr | |
| HBr | |
| MgSO_4 | |
| Br_2 | |

1-b- Donner le symbole des éléments suivants :

| | |
|-----------|--|
| Sodium | |
| Potassium | |
| Manganèse | |
| Azote | |

1-c- Donner le nom des ions suivants :

| | |
|-----------------|--|
| NH_4^+ | |
| OH^- | |
| H^+ | |
| Cl^- | |

1-d- Dans quel état de la matière se trouvent les réactifs suivants (pression atmosphérique et température ambiante) ?

| | |
|--------------------------|--|
| NH_3 | |
| HCl | |
| Br_2 | |
| Na_2SO_4 | |

1-e- Quel est le nom des composés organiques suivants ?

| | |
|---------------------------|--|
| HOAc | |
| EtOAc | |
| $(\text{BuO})_3\text{PO}$ | |
| <i>t</i> BuOH | |

2- Chimie organique

2-a- Ce protocole de synthèse permet de transformer un acide α -aminé en l'acide α -bromé correspondant. Quelles sont les deux fonctions organiques présentes dans un acide α -aminé ?

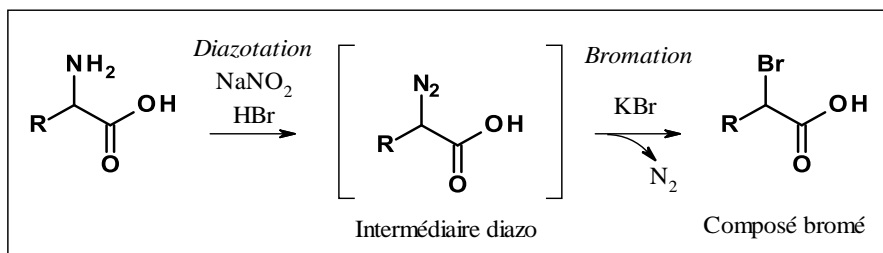
2-b- Citez quatre autres fonctions organiques :

2-c- Écrire la formule générale semi-développée d'un acide α -aminé ?

2-d- Les acides α -aminés sont les composants d'une grande famille de macromolécules naturelles : laquelle ?

2-e- L'acide *L*-aspartique est un des 22 acides α -aminés naturels. Selon la nomenclature de l'*IUPAC* (International Union of Pure and Applied Chemistry), il s'agit de l'acide (2*S*)-2-aminobutanedioïque. Écrire sa formule semi-développée.

2-f- La réaction mise en jeu est une diazotation/bromation qui peut être schématisée ainsi :



A quelle grande famille appartient cette réaction dans laquelle un composé diazo est transformé en composé bromé ?

Quel est l'électrophile ?

Quel est le nucléophile ?

Quelle est la force motrice de cette réaction ?

2-g- Traduire en français le protocole général d'α-bromation d'acides correspondant au paragraphe « Prior to preparation of by HPLC or GC analysis ».

On donne : "r.b. flask" (round-bottom flask) = ballon à fond sphérique

"overhead stirrer" = agitation mécanique

"brine" = saumure

"ca." (circa) = environ

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2-h- Pourquoi un ballon réactionnel à fond sphérique est-il préconisé ici ?

.....

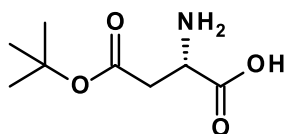
2-i- Qu'est-ce-que la saumure ? Pourquoi utilise-t-on cette solution pour terminer un procédé d'extraction ?

.....

2-j- Votre collaborateur souhaite obtenir 10 g d'acide (2*S*)-2-bromo-4-*tert*-butylcarboxylbutanoïque (1). Compte tenu du rendement de la réaction, quelles sont les quantités de réactifs à prévoir ? Remplir le tableau suivant.

On donne :

« *L*-Aspartic acid β -*tert*-butyl ester »



Formule brute : $C_8H_{15}NO_4$
PM = 189,2 g.mol⁻¹

2-1- La réaction est manifestement exothermique et un bain froid doit être préparé afin que la température du milieu réactionnel soit comprise entre -4°C et -7°C . Vous ne disposez pas de cryostat. Comment obtenir cette température ?

2-m- Énumérer la liste du matériel et verrerie nécessaires pour les différentes étapes de ce protocole. Pour la verrerie, préciser le volume des contenants.

Réaction :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Séparation (extraction) :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Purification :

| |
|-------|
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |

2-n- L'acide (2*S*)-2-bromo-4-*tert*-butylcarboxylbutanoïque souhaité est purifié par chromatographie sur gel de silice. L'éluant préconisé est un éluant ternaire. Indiquer cet éluant. Classer les trois composants de cet éluant par ordre de polarité croissante.

Éluant :

Classement par ordre de polarité croissante :

2-o- Au laboratoire, il n'y a pas d'éther de pétrole. En revanche, les solvants suivants sont disponibles : acétone, éther de diéthyle, cyclohexane et dichlorométhane. Lequel de ces quatre solvants pourrait être utilisé pour remplacer l'éther de pétrole ?

| |
|--|
| |
|--|

3- Analyses chimiques

3-a- Que signifie l'abréviation « ee » ? Quel est le stéréoisomère majoritaire obtenu selon ce protocole ? Donner la définition de l'ee dans ce cas ?

« ee » :

Stéréoisomère majoritaire :

Définition de l'« ee » :

| |
|--|
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |

3-b- La pureté énantiomérique des acides α -bromés obtenus selon ce protocole est déterminée, après dérivation en ester de méthyle correspondant, par GC chirale ou par HPLC chirale.

On rappelle : GC = Gas Chromatography = Chromatographie en Phase Gazeuse

HPLC = High Pressure Liquid Chromatography = Chromatographie en Phase Liquide sous Haute Pression

Pour une analyse par GC, compte tenu de l'appareil disponible au laboratoire, la concentration de l'échantillon analytique doit être de 1 mg/mL (1000 ppm).

Quelle est la concentration en kg/L d'une solution à 1 ppm ?

3-c- Quelle est la précision minimale de la balance nécessaire pour préparer un échantillon analytique destiné à une analyse GC ?

3-d- Pour une analyse par HPLC, compte tenu de l'appareil disponible au laboratoire, la concentration de l'échantillon analytique doit être de 10 ppm. Indiquez comment, à partir de l'échantillon analytique préparé pour l'analyse en GC, vous procéderiez pour préparer 1 mL de d'échantillon analytique pour la HPLC.

.....

.....

.....

.....

3-e- De quel type de matériel de précision avez-vous besoin pour préparer ces échantillons analytiques ?

3-f- Dans le cas de l'acide (2*S*)-2-bromo-4-*tert*-butylcarboxylbutanoïque souhaité, la pureté énantiomérique est déterminée par GC. Pour la colonne préconisée, quel(s) paramètre(s) pourriez-vous modifier pour diminuer le temps d'analyse ? Dans quel sens ?

| |
|--|
| |
|--|

3-g- Pensez-vous qu'une modification des paramètres afin de réduire le temps d'analyse aura des conséquences sur la séparation des deux composés ? Dans quel sens ?

| |
|--|
| |
|--|

3-h- Si l'analyse GC dure 1h, quelle est la température du four à la fin de l'analyse réalisée dans les conditions indiquées dans cet article ?

| |
|--|
| |
|--|

3-i- L'acide (2*S*)-2-bromo-4-*tert*-butylcarboxylbutanoïque souhaité a été caractérisé par RMN. Les spectres en ^1H et ^{13}C ont été décrits dans l'article. Dans la description du spectre ^1H , que signifient s, dd ? A quoi correspond *J* ? Quelle est son unité ? Compléter le tableau suivant :

| | |
|-------------------|--|
| S | |
| Dd | |
| <i>J</i> | |
| Unité de <i>J</i> | |

3-j- L'acide (2*S*)-2-bromo-4-*tert*-butylcarboxylbutanoïque souhaité a également été caractérisé par IR. Que signifie « neat » et pourquoi est-ce possible de faire l'analyse ainsi ?

| |
|--|
| |
|--|

3-k- A quelles fonctions organiques correspondent les 2 bandes caractéristiques indiquées pour décrire le spectre IR obtenu.

| | |
|-----------------------|--|
| 3200 cm ⁻¹ | |
| 1729 cm ⁻¹ | |

4- Organisation

Au cours de votre journée de travail, votre responsable vous demande :

- de réaliser la synthèse de l'acide (2S)-2-bromo-4-*tert*-butylcarboxylbutanoïque selon le protocole fourni (la préparer, la lancer, puis extraire et isoler le produit; la purification par chromatographie sera envisagée le lendemain);
- de ranger une commande de verrerie;
- d'étalonner un pH-mètre pour un TP qui aura lieu le lendemain.

Les différentes actions ainsi que le temps pour effectuer chacune d'elles est indiqué en gras.

action (1a) : effectuer la synthèse du composé. La réaction dure **1h30** et ne nécessite pas d'attention particulière. Il faut néanmoins, en plus, effectuer les actions suivantes :

action (1b) : préparer la réaction : lecture du protocole opératoire ; recherche des informations d'hygiène et sécurité relatives aux réactifs et solvants mis en œuvre ; calculs des quantités nécessaires ; préparation du cahier de laboratoire ; préparation du matériel, des réactifs et solvants : **2 heures**.

action (1c) : lancer la réaction : **30 à 40 min** en fonction de la durée de l'addition contrôlée du dérivé d'acide aspartique de manière à ce que la température du milieu réactionnel n'excède pas -4°C.

action (1d) : purification du produit (séparation, concentration du milieu) : **1h30**.

action (1e) : rédaction du cahier de laboratoire (jusqu'à l'obtention du produit) : **30 min**

action (2) : étalonnage d'un pH-mètre : **30 min**

action (3) : rangement d'une commande de verrerie : **40 min**

pause déjeuner : **1h30 à 2h** à prendre dans le créneau 12h-14h.

Comment organiseriez-vous votre journée pour réaliser l'ensemble de ces tâches en un minimum de temps tout en sachant que **la pause déjeuner doit être prise dans le créneau 12h-14h**? Utiliser la grille horaire ci-dessous pour planifier votre journée : griser les cases correspondantes aux créneaux horaires durant lesquels ces différentes actions sont effectuées.

Grille horaire :

| | 9h | 9h30 | 10h | 10h30 | 11h | 11h30 | 12h | 12h30 | 13h | 13h30 | 14h | 14h30 | 15h | 15h30 | 16h | 16h30 | 17h |
|--------------------|----|------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| <i>action (1a)</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>action (1b)</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>action (1c)</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>action (1d)</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>action (1e)</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>action (2)</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>action (3)</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>déjeuner</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |