

ÉCOLES NORMALES SUPÉRIEURES
ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES

CONCOURS D'ADMISSION SESSION 2017

FILIÈRE BCPST

COMPOSITION DE CHIMIE

Épreuve commune aux ENS de Cachan, Lyon, Paris et de l'ENPC

Durée : 4 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche, à alimentation autonome, non imprimante et sans document d'accompagnement, n'est pas autorisé pour cette épreuve.

★ ★ ★

Le fluor

Le fil conducteur de ce problème est l'élément chimique fluor dont les propriétés vont être déclinées dans différents domaines de la chimie. Les parties et les sous-parties de ce problème sont indépendantes mais des informations contenues ou démontrées dans l'une d'elles peuvent être utilisées pour répondre aux questions des parties qui suivent. Pour cette raison, il est préférable d'aborder les parties dans l'ordre proposé ; mais ce n'est pas obligatoire. Des documents sont fournis au début de certaines sous-parties. Ils contiennent des informations qu'il est recommandé d'utiliser pour répondre aux questions posées.

Notations et données.

10 Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Potentiels chimiques standard à 25 °C :

	$\mu^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
HF (aq)	-294,7
HF ₂ ⁻ (aq)	-575,0
F ⁻ (aq)	-276,5
H ⁺ (aq)	0
F ₂ O (g)	40,6
H ₂ O (l)	-237,25

Début de la classification périodique :

H He
Li Be B C N O F Ne

15 **I Quelques composés du fluor en solution aqueuse.**

I.A Structures électroniques et géométriques de quelques composés du fluor.

L'efficacité de la présence de l'élément chimique fluor en prévention de la carie dentaire a été reconnue depuis le début du XXe siècle. Pour cette raison, il s'en trouve dans de nombreux dentifrices. Suivant les marques, il est sous forme SnF₂, Na₂PO₃F ou NaF.

- 20 1. Donner la structure électronique de l'atome F et celle de l'ion F^- dans leur état fondamental.
2. Dans ces composés fluorés susceptibles de se retrouver dans les dentifrices, Na est toujours l'ion Na^+ ; de plus, on rappelle que l'étain, Sn, est dans la même colonne de la classification périodique que le carbone.
- 25 a) Donner le degré d'oxydation de Sn dans SnF_2 .
- b) Quel autre degré d'oxydation de l'étain (différent de 0) peut-on s'attendre à rencontrer ?
- c) Proposer une formule de Lewis pour la partie anionique de Na_2PO_3F .
- d) Représenter la géométrie autour de l'atome de phosphore et donner son nom. Justifier la réponse.
- 30 3. Le fluorure d'hydrogène HF est un gaz aux températures supérieures à 20 °C à pression atmosphérique. En phase gazeuse, deux molécules s'associent fortement par liaison hydrogène.
- a) Représenter cette association et en particulier sa géométrie privilégiée.
- b) Cette association est également présente dans l'eau où ce gaz est très soluble. À l'aide d'une équation chimique impliquant H_2O et HF et en représentant les liaisons hydrogène, montrer que la dissociation d'une des deux molécules de HF liées par liaison hydrogène explique l'existence de l'ion HF_2^- en solution aqueuse.
- 35 c) En quoi l'ion HF_2^- peut-il être considéré comme l'analogie d'un complexe métallique ?
4. La réaction du difluor avec les ions hydroxydes HO^- en solution aqueuse basique conduit au composé de formule F_2O .
- a) Écrire l'équation de réaction correspondante.
- 40 b) Proposer une structure de Lewis pour F_2O .
- c) En comparant les électronégativités des éléments F et O, donner les nombres d'oxydation de ces éléments dans ce composé.
- d) Sont-ce des nombres d'oxydation courants pour ces deux éléments chimiques ? Justifier avec quelques exemples ou en utilisant la notion d'électronégativité.
- 45 e) Comparer qualitativement le moment dipolaire des molécules F_2O et H_2O sachant que les caractères ioniques de leurs liaisons sont de 7% et 32 % respectivement. Justifier la réponse.

Doc. 1 - Liste de critères pour une liaison hydrogène X-H...Y-Z

(E1) Les forces impliquées dans la formation d'une liaison hydrogène sont soit d'origine électrostatique, soit résultent d'un transfert de charge entre le donneur et l'accepteur conduisant à la formation d'une liaison covalente partielle entre H et Y.

(E2) Les atomes X et H sont liés de manière covalente et la liaison X-H est polarisée. La force de H...Y augmente avec l'augmentation de l'électronégativité de X.

(E3) L'angle X-H...Y est généralement linéaire (180°) ; plus l'angle est de proche 180° , plus la liaison hydrogène est forte et courte.

(E4) La longueur de la liaison X-H augmente généralement lors de la formation d'une liaison hydrogène, conduisant à une diminution de la fréquence de la vibration de X-H. Plus l'allongement de la liaison X-H est grand, plus forte est la liaison hydrogène.

(E5) La liaison hydrogène X-H...Y-Z conduit à des signatures RMN caractéristiques qui comprennent généralement un déblindage prononcé du proton de X-H.

(E6) L'enthalpie libre de formation de la liaison hydrogène doit être supérieure à l'énergie thermique du système pour que la liaison hydrogène soit expérimentalement détectable.

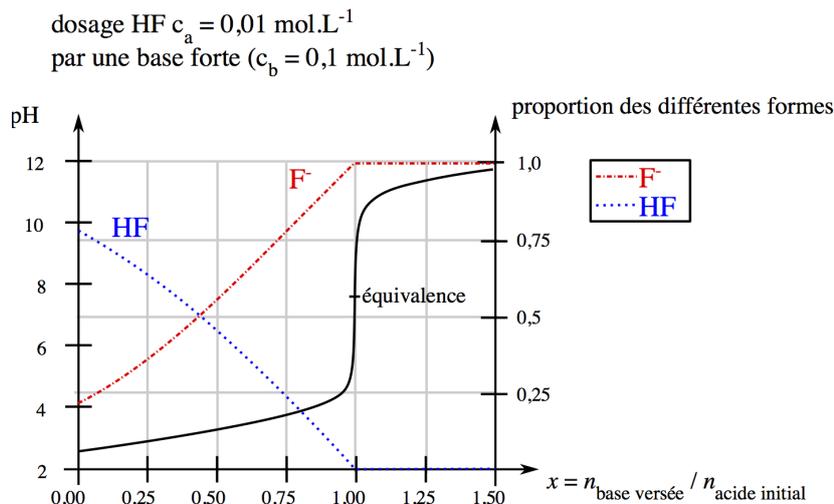
D'après <http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2011/pdf/8308x1637.pdf>

I.B Acidité du fluorure d'hydrogène.

L'objet de cette sous-partie est de comparer l'acidité de différents acides halohydriques.

Doc. 2 - Titrage acido-basique d'une solution de fluorure d'hydrogène

Le titrage acido-basique d'une solution de fluorure d'hydrogène permet de construire le diagramme suivant.



Courbe de titrage d'une solution d'acide fluorhydrique de concentration $c_a = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ par une base forte de concentration $c_b = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'axe des ordonnées de gauche correspond au pH de la solution pendant le titrage. L'axe des ordonnées de droite indique le pourcentage des formes de HF. L'abscisse représente le nombre d'équivalents de base forte ajoutée (en abscisse). La courbe de titrage est issue d'une simulation.

- 50
5. Le fluorure d'hydrogène, le chlorure d'hydrogène et le bromure d'hydrogène sont des acides dans l'eau. Trois solutions contenant chacune un halogénure en concentration $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ sont préparées. Leur pH est supérieur à 2,5 pour le fluorure d'hydrogène, et égal à 2,0 pour les deux autres. Quelle propriété de ces acides peut être déduite de ces résultats ?
- 55 Un prélèvement de 50,0 mL de la solution de fluorure d'hydrogène ci-dessus est titré par une solution d'hydroxyde de sodium dix fois plus concentrée. Le diagramme du doc. 2 peut être tracé.
6. Quel est le volume équivalent attendu ?
7. À l'aide d'une construction graphique qui sera apparente sur la copie, déterminer la valeur du $\text{p}K_a$ de l'acide HF.
- 60 8. Construire un graphique équivalent à celui du doc. 2, mais dans le cas où l'acide fluorhydrique $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ est remplacé par de l'acide chlorhydrique de même concentration. Sur ce graphique, reporter, en les adaptant, les informations se trouvant sur le doc. 2. Pour cinq valeurs de x judicieusement choisies, les valeurs du pH seront calculées et reportées sur le graphe.
- 65 9. 50,0 mL d'une solution de fluorure de sodium de concentration $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ est introduite dans un bécher et de l'acide chlorhydrique de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ est ajouté progressivement. Le pH est relevé en fonction du volume versé, il s'agit donc du même protocole que celui d'un titrage.
- a) Déduire du doc. 2 le pH d'une solution de fluorure de sodium de concentration égale à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 70 b) Tracer le graphe correspondant à ce titrage en continuant d'exploiter le doc. 2.

I.C Acidité en milieu non aqueux.

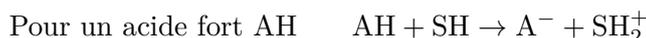
L'acide éthanoïque est un liquide dans les conditions ordinaires et il peut être utilisé comme solvant. Aucun des solutés envisagés ici ne réagit avec ce solvant autrement qu'en échangeant éventuellement des ions H^+ . L'objet de cette sous-partie est de comparer des titrages en milieu aqueux et en milieu non aqueux.

75

Doc. 3.a - Solvants non aqueux

Les solvants non aqueux permettent la mise en solution de bases plus fortes que l'ion HO^- et d'acide plus forts que l'ion H_3O^+ . De même que l'eau (solvant) possèdent deux couples acide/base ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$), de nombreux solvants possèdent aussi deux couples acide/base. Par exemple l'ammoniac (liquide, à basse température) possède les couples $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$. Un autre exemple est l'acide éthanöique (solvant) qui possède aussi deux couples : $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+/\text{CH}_3\text{COOH}$ et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$.

Dans un solvant noté SH (S comme solvant et non comme soufre) possédant deux couples acide-base notés SH_2^+/SH et SH/S^- , la théorie de Brønsted prévoit que les réactions avec les acides se représentent par :



Doc. 3.b - Préparation d'un acide en milieu non aqueux

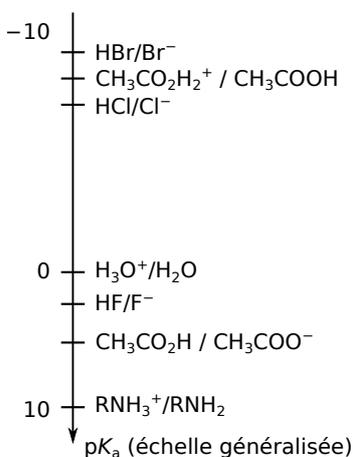
Un titrage en milieu non-aqueux doit être réalisé en l'absence d'eau et, pour certains réactifs vendus uniquement en solution aqueuse, une préparation est indispensable. C'est le cas de l'acide bromhydrique vendu uniquement en solution aqueuse à 47% massique. Une solution de bromure d'hydrogène dans l'acide éthanöique est préparée de la façon suivante :

*Sous une hotte **bien ventilée**, introduire un peu d'acide éthanöique dans une fiole jaugée de 100,0 mL. Introduire une masse voisine de **1,72 g** de solution commerciale d'acide bromhydrique. **Avec précaution**, ajouter approximativement **15,0 mL d'anhydride éthanöique**. Compléter au trait de jauge avec de l'acide éthanöique, agiter par retournement et étiqueter la fiole. **Attendre deux heures** avant d'utiliser la solution.*

Doc. 3.c - Information du fournisseur sur l'acide bromhydrique

Référence	243.244260.40
N°CAS	10035-10-6
Poids brut	0,431 kg
Poids net	0,149 kg
Volume	0,1 L
Masse molaire HBr	$80,912 \pm 0,001 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Doc. 4 - Échelle généralisée de $\text{p}K_a$



- 80 10. Donner un exemple de soluté qui ne respecterait pas la condition indiquée dans l'introduction de cette sous-partie et qui réagirait donc avec le solvant acide éthanöique.

11. Donner une représentation de Lewis $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$.

85 Quatre solutions sont préparées dans ce solvant, [SA1] constituée d'une solution de HF, [SA2] constituée d'une solution de HCl, [SA3] constituée d'une solution de HBr et [SB], une solution constituée de l'amine RNH_2 . Séparément, chacune des solutions acides [SA1], [SA2] et [SA3] est titrée par la solution de base [SB].

Quatre autres solutions sont préparées, contenant les mêmes solutés, mais dans l'eau. Les mêmes titrages sont réalisés dans l'eau. L'objet des questions qui suivent est de comparer les équations de titrage dans l'eau et dans le solvant acide éthanoïque.

90 12. Écrire les trois équations de titrage dans l'eau.

13. Sous quelle forme est majoritairement l'amine dans l'acide éthanoïque? Cette forme est-elle pratiquement la seule ou est-elle en équilibre avec une autre forme? Justifier la réponse.

14. Même question pour les trois autres solutés : HF, HCl et HBr dans le solvant acide éthanoïque.

15. Dédurre des questions précédentes les trois équations de titrage dans le solvant acide éthanoïque.

95 16. Aspect expérimental du titrage

a) Commenter les informations notées en gras dans le protocole du doc. 3.a.

b) Que mettriez-vous sur l'étiquette de la fiole?

c) Proposer une façon efficace d'ajouter une masse précisément connue, voisine de 1,72 g, d'acide bromhydrique dans la fiole jaugée.

100 d) Estimer la précision obtenue avec le protocole utilisé.

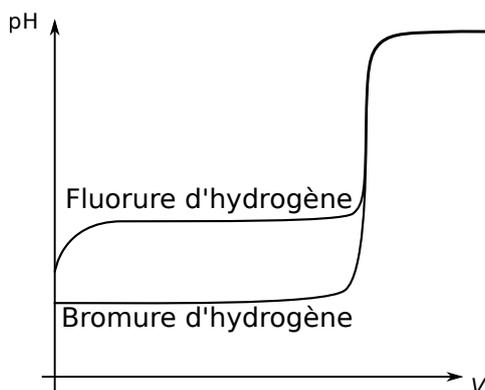
17. Les courbes de titrage de HF et de HBr dans le solvant acide éthanoïque sont données dans le doc. 5.

a) Sont-elles cohérentes avec le doc. 4? Justifier la réponse.

b) Seraient-elles différentes en milieu aqueux? Justifier la réponse.

105 c) Comment la courbe de titrage de HCl se positionnerait-elle dans le graphe en milieu non aqueux? et en milieu aqueux? Justifier les réponses.

Doc. 5 - Courbes simulées de titrage pH-métrique dans le solvant acide éthanoïque.



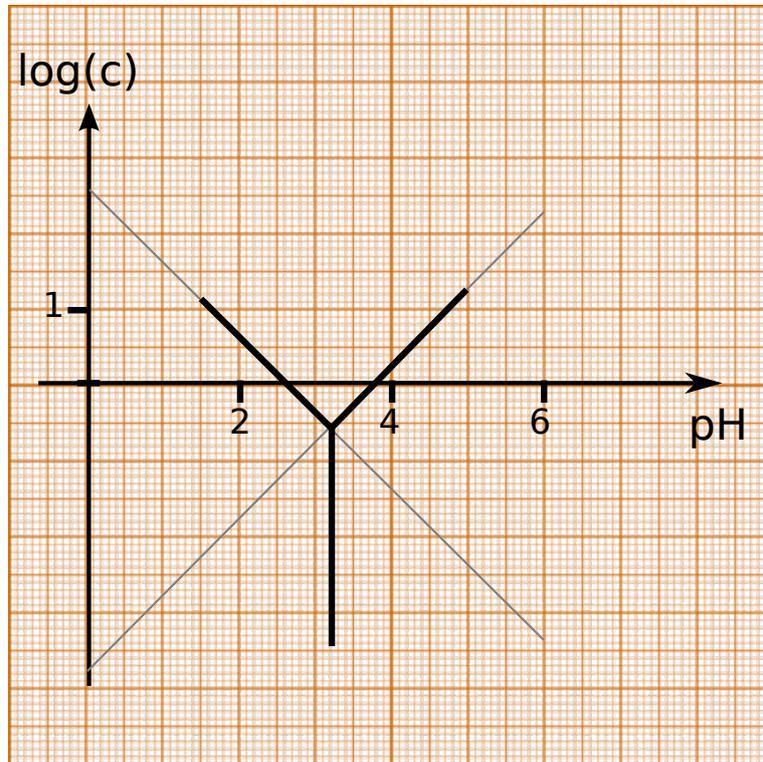
I.D Formes prédominante d'espèces contenant l'élément chimique fluor.

110 L'objet de cette partie est de discuter des différentes espèces contenant l'élément chimique fluor suivant les conditions. Dans toute cette partie, la température est égale à 25°C.

Doc. 6 - Diagramme de prédominance

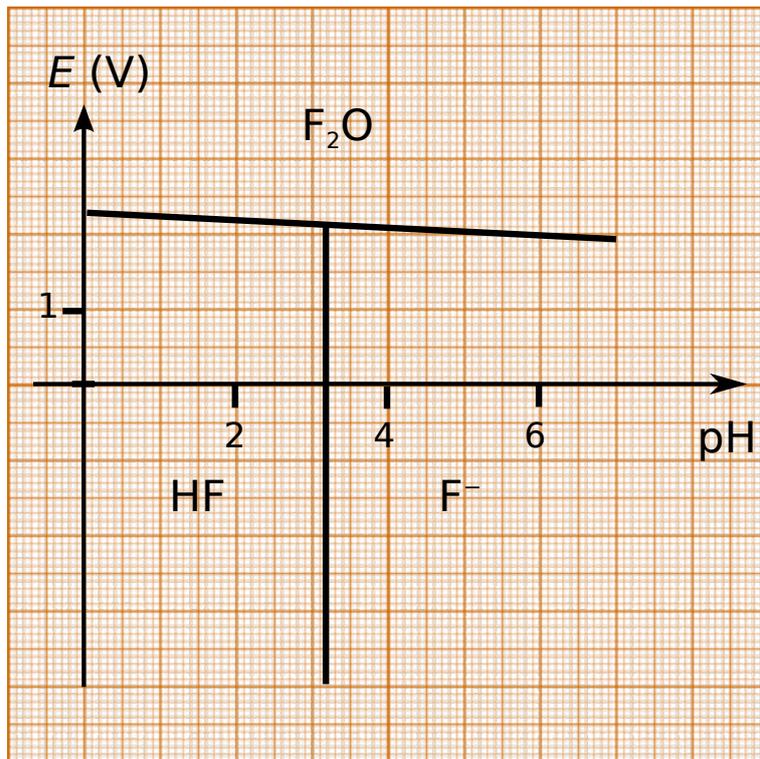
Un diagramme de prédominance des espèces chimiques A_i en équilibre est un graphe de dimension n (chaque dimension correspond à une grandeur précisée sur le diagramme) qui représente les domaines dans lesquels chaque espèce A_i est prédominante. Par convention, les frontières séparant ces domaines de prédominance de l'espèce A_i et A_j sont telles que les concentrations $[A_i]$ et $[A_j]$ sont égales.

Dans le cas des entités $\text{HF}(\text{aq})$; $\text{F}^-(\text{aq})$ et $\text{HF}_2^-(\text{aq})$, le diagramme de prédominance où les dimensions sont : en ordonnée le logarithme de la concentration c en élément chimique F et en abscisse le pH est donnée ci-dessous.

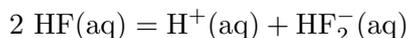


Dans le cas des espèces chimiques $\text{F}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{HF}(\text{aq})$ et $\text{F}^-(\text{aq})$, un diagramme de prédominance dont les dimensions sont en ordonnée le potentiel E de la solution et en abscisse le pH de la solution est donnée ci-après. Dans ce diagramme, la concentration c en élément chimique fluor est égale à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

Doc. 6 - Diagramme de prédominance - suite



18. Pour un système constitué d'un mélange homogène de quatre espèces chimiques A_i (A_1, A_2, A_3 et A_4), rappeler la relation entre le potentiel chimique des corps i et l'enthalpie libre du système.
- 115 19. Dans le cas où le système est constitué des quatre espèces chimiques H_2O, HF, HF_2^- et H^+ , comment évolue l'enthalpie libre du mélange lorsque la quantité dn de HF est ajoutée.
20. Les trois espèces chimiques HF, HF_2^- et H^+ sont reliées par l'équilibre :



On considère que, quel que soit le déplacement de cet équilibre, la quantité d'eau ne varie pas. Rappeler la relation entre les quantités de matière de HF, HF_2^- et H^+ .

21. La relation précédente permet d'établir que l'enthalpie libre standard de réaction de cet équilibre est :

$$\Delta_r G^\circ = \mu^\circ(HF_2^-) + \mu^\circ(H^+) - 2\mu^\circ(HF)$$

Calculer la valeur de $\Delta_r G^\circ$. En déduire l'affinité chimique du système si chacune des concentrations était égale à 1 mol.L^{-1} . Que peut-on déduire de ce résultat ?

- 120 22. Montrer que, dans une solution contenant ces espèces à l'équilibre :

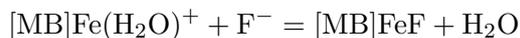
$$\log \left(\frac{[HF_2^-]}{[HF]^2} \right) = -2,51 + \text{pH}$$

23. En utilisant le diagramme de prédominance entre les espèces HF, HF_2^- et H^+ , donner la condition sur la concentration c en élément chimique fluor pour qu'il ne soit pas nécessaire de considérer l'ion HF_2^- .
- 125 24. Pour une solution de fluorure d'hydrogène de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, déduire, du diagramme de prédominance $\log(c) = f(\text{pH})$, un diagramme de prédominance à une dimension (le pH) des différentes espèces pouvant se trouver en solution. Expliquer en quelques phrases la manière dont vous avez procédé.

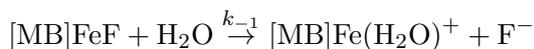
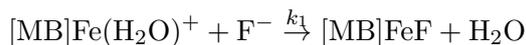
25. Justifier que ce diagramme à une dimension est cohérent avec le diagramme de prédominance $E = f(\text{pH})$.
- 130 26. L'eau possède deux couples d'oxydoréduction : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Sur un diagramme de prédominance à deux dimensions E et pH des trois espèces O_2 , H_2O et H_2 , les frontières sont des droites d'équation $E = 1,23 - 0,059\text{pH}$ pour le premier couple et $E = -0,059\text{pH}$ pour le second. Tracer les droites correspondantes sur le diagramme de prédominance des espèces F_2O , HF et F^- .
- 135 27. Dans le diagramme $E = f(\text{pH})$, l'espèce chimique F_2O a été considérée en phase gazeuse et non en solution. En faisant l'hypothèse que les propriétés d'oxydoréduction d'un corps changent peu entre la phase gaz et la phase soluté, justifier l'impossibilité, dans le diagramme $E = f(\text{pH})$, de faire apparaître le domaine de F_2O en solution.

II Étude cinétique d'une réaction de la ferrimyoglobine.

140 La myoglobine est une métalloprotéine des vertébrés contenant un noyau porphyrinique avec un ion fer. Quand ce dernier est au degré d'oxydation III, la protéine est appelée ferrimyoglobine, notée ici $[\text{MB}]\text{Fe}^+$. Celle-ci est colorée et sa couleur change lentement en présence d'ions fluorure. Cette réaction est suivie par spectrophotométrie. L'équation de cette réaction est :



D'un point de vue cinétique, le mécanisme peut être écrit :



Les constantes de vitesse de ces deux étapes sont notées k_1 et k_{-1} respectivement.

145 Dans les calculs, on pourra simplifier l'écriture en posant :

- a pour la concentration en $[\text{MB}]\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$;
- b pour celle en $[\text{MB}]\text{FeF}$;
- l'indice 0 est utilisé pour l'instant initial (par exemple a_0 est la valeur de a à l'état initial) et l'indice e l'est pour l'équilibre (par exemple b_e est la valeur de b à l'équilibre) ;
- 150 • et les expressions $\alpha = k_1 \cdot [\text{F}^-] \cdot a_0$ et $\beta = k_1 \cdot [\text{F}^-]_0 + k_{-1}$.

L'objet de cette partie est de relier l'absorbance de la solution mesurée pendant la réaction à une modélisation cinétique afin de la valider et d'en extraire les constantes caractéristiques.

Doc. 7 - Protocole d'une étude cinétique impliquant la ferrimyoglobine

Dans ce protocole, toutes les solutions utilisées sont préparées dans un tampon $\text{pH} = 8$ de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$:

- Une solution incolore de chlorure de potassium $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une solution incolore de fluorure de potassium $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une solution brun rouge de ferrimyoglobine (notée MB) $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Expérience 1 - Introduire $3,00 \text{ mL}$ de la solution de ferrimyoglobine dans un tube. Ajouter $1,90 \text{ mL}$ de la solution de chlorure de potassium et $0,10 \text{ mL}$ de la solution de fluorure de potassium. Homogénéiser, déclencher le chronomètre et suivre l'absorbance de la solution.

L'expérience est ensuite répétée (expériences 2 à 8) avec d'autres proportions des solutions. Les résultats de ces expériences sont dans les doc. ci-après.

Doc. 8 - Données expérimentales cinétique I

Expérience	MB / mL	KCl / mL	KF / mL	$[F^-]$ / mol.L ⁻¹
2	3,00	1,80	0,20	0,0160
3	3,00	1,70	0,30	0,0240
4	3,00	1,60	0,40	0,0320
5	3,00	1,50	0,50	0,0400
6	3,00	1,40	0,60	0,0480
7	3,00	1,20	0,80	0,0640
8	3,00	1,10	0,90	0,0720

Conditions initiales des mélanges étudiés

Doc. 9 - Données expérimentales cinétique II

t / s	0	10	15	20	25	30
A	0,210	0,225	0,231	0,234	0,237	0,241
$\ln \left(\frac{A_e - A}{A_e - A_0} \right)$		-0,333	-0,505	-0,603	-0,712	-0,879
t / s	35	40	45	50	60	infini
A	0,244	0,246	0,249	0,251	0,254	0,263
$\ln \left(\frac{A_e - A}{A_e - A_0} \right)$	-1,026	-1,137	-1,331	-1,485	-1,773	

Données cinétiques de l'expérience 1

Doc. 10 - Données expérimentales cinétique III

Expérience	$[F^-]$ / mol.L ⁻¹	A_0	A_e	$[MB] FeF / \%$	K_{eq}
1		0,210	0,263		
2	0,0160	0,210	0,290	27,2	23,4
3	0,0240	0,212	0,322	37,0	24,5
4	0,0320	0,215	0,341	41,9	22,5
5	0,0400	0,212	0,361	50,2	25,2
6	0,0480	0,214	0,376	54,0	24,5
7	0,0640	0,214	0,394	60,0	23,4
8	0,0720	0,216	0,410	64,2	24,9

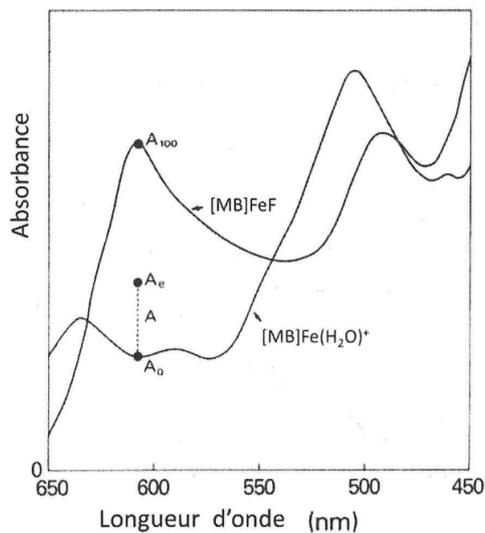
Valeurs des absorbances à l'instant initial A_0 , à l'équilibre A_e , ainsi que quelques résultats de calculs. Les absorbances A_0 ne sont pas tout à fait égales car elles sont obtenues par extrapolation à $t = 0$ des mesures en fonction du temps.

Doc. 11 - Données expérimentales cinétique IV

Expérience	2	3	4	5	6	7	8
$[F^-]$ / mol.L ⁻¹	0,0160	0,0240	0,0320	0,0400	0,0480	0,0640	0,0720
$k_1 [F^-] + k_{-1}$	0,039	0,042	0,048	0,048	0,056	0,067	0,079

Doc. 12 - Spectres de $[\text{MB}]\text{FeF}$ et de $[\text{MB}]\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$.

A_0 est l'absorbance pour un taux d'avancement de 0% à la longueur d'onde utilisée lors de cette étude, A_{100} est l'absorbance qui correspondrait à un taux d'avancement de 100% et A_e est l'absorbance à l'équilibre. L'absorbance mesurée au cours de cette étude évolue donc entre A_0 et A_e .



28. Écrire la loi cinétique correspondant au mécanisme proposé ci-dessus en l'exprimant à l'aide des constantes de vitesse, des concentrations initiales et de l'avancement volumique.

L'avancement volumique est défini par le rapport entre l'avancement et le volume de la solution.

29. Justifier que, dans chaque expérience de cette étude, la concentration en ions fluorure peut être considérée comme constante.

30. Donner l'expression de la concentration de $[\text{MB}]\text{FeF}$ notée b_e à l'équilibre en fonction des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} , de la concentration en fluorure $[\text{F}^-]$ et de la concentration initiale en $[\text{MB}]\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$ notée a_0 .

31. En notant l'avancement volumique $x(t)$, qu'on notera par simplification x , montrer que la relation précédente s'écrit aussi $\alpha = \beta x_e$.

32. Montrer la relation :

$$\ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) = (k_1 [\text{F}^-] + k_{-1}) t$$

où t est le temps et x_e la valeur de x à l'équilibre.

33. Les mesures de x_e et $(x_e - x)$ se déduisent des mesures d'absorbance. Rappeler l'expression de la loi de Beer-Lambert en précisant les unités des grandeurs impliquées.

34. Donner, grâce à cette loi, l'expression de A_0 , A et de A_e . On pourra simplifier l'écriture en continuant d'utiliser l'avancement volumique. A_0 est l'absorbance initiale, $A(t)$ l'absorbance au temps t , notée A par simplification et A_e l'absorbance à l'équilibre.

35. Déduire une expression de $x_e - x$ de la différence $A_e - A$.

36. En déduire une expression de x_e en fonction des absorbances, des coefficients d'absorption et de la longueur l de la cuve d'analyse.

37. En déduire que :

$$(k_1 [\text{F}^-] + k_{-1}) t = \ln \left(\frac{A_e - A_0}{A_e - A} \right)$$

38. Utiliser les données du doc. 9 pour trouver la valeur de $(k_1 [F^-] + k_{-1})$ dans le cas de l'expérience 1.

180 39. Calculer ensuite les valeurs de k_1 et de k_{-1} .

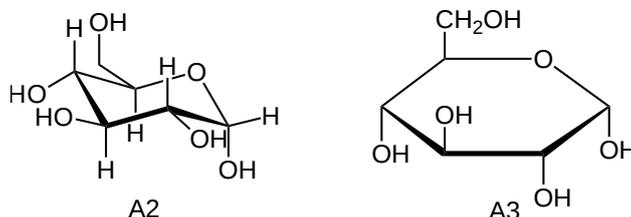
40. Les résultats de l'expérience 1 sont-ils en accord avec ceux des expériences 2 à 8? Justifier la réponse.

III Le fluor en chimie organique.

III.A Étude stéréochimique du glucose.

185 Avant d'étudier un composé fluoré du glucose, quelques généralités sur ce sucre sont abordées dans cette sous-partie.

Le glucose est représenté par deux formules A1 et A2. Cette dernière est souvent abrégée avec la représentation A3.



41. Pourquoi le glucose est-il représenté indifféremment par les représentations A_1 et A_2 ?

190 42. Décrire la stéréochimie de A2 à l'aide des descripteurs (R) et (S) en détaillant cette détermination.

43. Donner une représentation spatiale, en convention de Cram, des différents atomes de carbone asymétriques de A1.

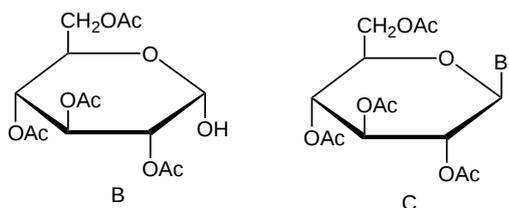
44. Justifier l'existence d'un épimère de A2, noté A2'.

III.B Dérivé fluoré du glucose.

195 L'objet de cette sous-partie est d'étudier la synthèse d'un dérivé fluoré du glucose. Celui-ci est injecté chez certains patients soumis à une technique d'imagerie médicale abordée dans la sous-partie suivante.

45. Écrire l'équation de la réaction d'un alcool ROH avec l'anhydride $R'COOOCR'$, puis son mécanisme.

200 46. Le même type de réaction est mise en œuvre et le produit B est obtenu. Le symbole $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$ est utilisé. Avec cette notation, l'anhydride éthanóique est noté AcOOAc .



a) Écrire l'équation de réaction dans ce cas.

b) En présence de l'acide HBr, B donne C. Quel type de réaction s'agit-il?

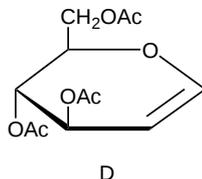
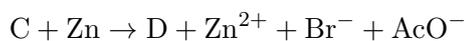
205 c) Quels sont les sites nucléophiles et électrophiles mis en jeu?

d) Pourquoi le passage par un carbocation est-il favorisé dans ce cas?

e) Combien de stéréoisomères sont attendus, et en quelle proportion, si par ce type de réaction on faisait réagir le (R)-butan-2-ol et une solution aqueuse d'acide bromhydrique ?

f) Pourquoi n'est-ce pas le cas lors de la réaction $B \rightarrow C$?

47. En utilisant l'acide éthanoïque comme solvant, la réaction du zinc avec C donne D et l'équation de réaction est :



210

a) Quel rôle le zinc joue-t-il au cours de cette réaction ?

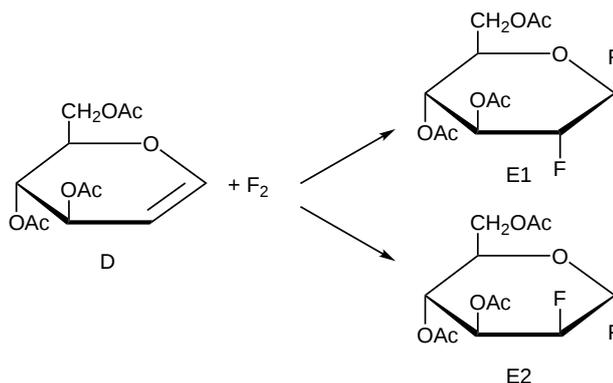
b) Dans d'autres conditions, il est possible de construire une double liaison C=C par l'intermédiaire d'un ylure de phosphore. Comme s'appelle cette réaction ?

c) Quel dérivé halogéné et quel composé carbonylé permettraient, par cette réaction, de synthétiser le 1,2-diphényléthène ?

215

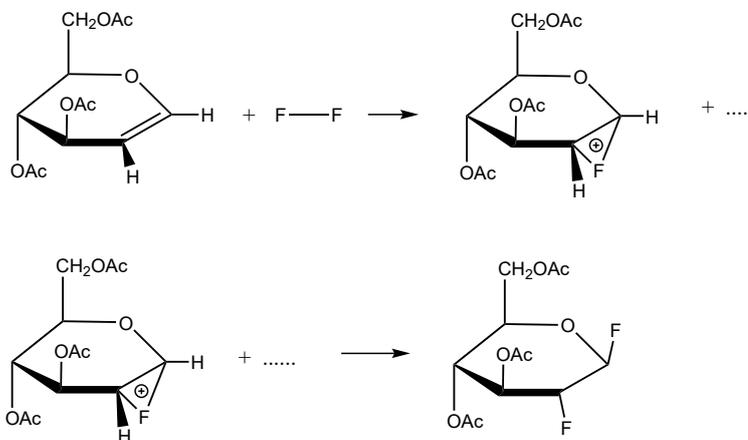
d) Même question s'il fallait synthétiser D par cette méthode.

48. D réagit avec le difluor pour donner deux isomères E1 et E2.



a) Les étapes de ce mécanisme sont données ci-dessous. Compléter ce mécanisme, sans oublier les flèches courbes, sachant que F_2 est l'électrophile. Lors de la réécriture du mécanisme sur la copie, la position relative des réactifs gagnera à être adaptée pour rendre bien claire la stéréochimie de chaque étape.

220

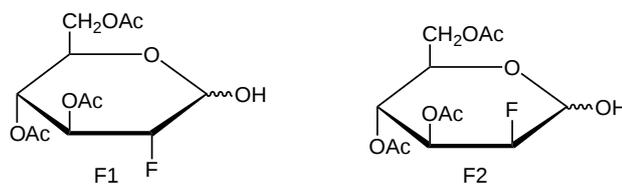


b) Proposer un mécanisme analogue qui justifie l'obtention du second produit.

225

- c) Deux autres stéréoisomères pourraient a priori être obtenus : lesquels ?
 d) Proposer une raison au fait qu'ils n'apparaissent pas dans les produits formés.

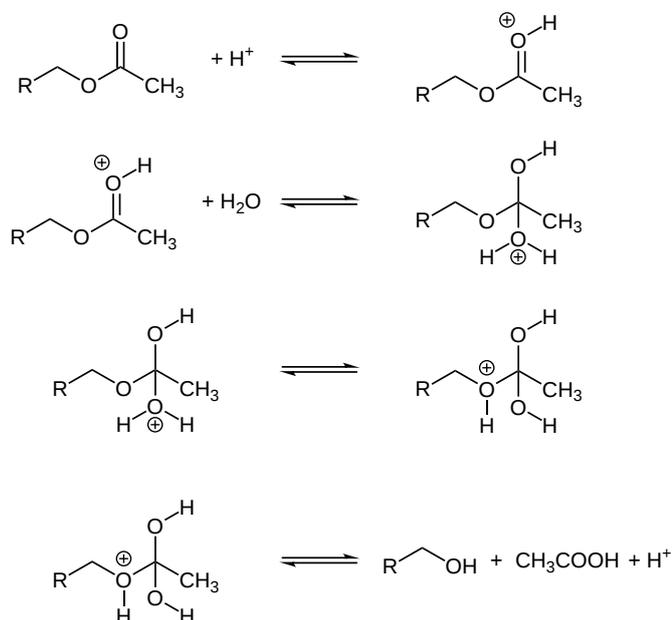
49. E1 et E2 sont séparés. E1 est chauffé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et produit F1. De même E2 produit F2.



230

où le symbole \sim indique que le groupe OH peut se retrouver au-dessus ou dessous du plan.

- a) Proposer une méthode expérimentale de séparation de F1 et de F2.
 b) Quel type de réaction permet de former le groupe d'atomes représenté par \sim OH ?
 c) Le passage de E à F met en jeu une seconde réaction. Comment s'appelle-t-elle ?
 d) Son mécanisme comporte plusieurs étapes. En simplifiant l'écriture de E, ces étapes sont :



235

Préciser l'écriture du mécanisme à l'aide de flèches courbes qui seront dessinées sur l'annexe IV rendue avec la copie.

- e) Indiquer les centres nucléophiles et électrophiles à chaque étape (le cas échéant).
 f) Donner l'équation de réaction.
 240 g) Rappeler la définition d'un catalyseur et en déduire qu'une des espèces chimiques correspond bien à la définition.
 h) Citer un autre dérivé d'acide qui s'hydrolyse en milieu acide et donner le mécanisme correspondant sur un exemple simple.
 245 i) Cette réaction d'hydrolyse de l'ester est un équilibre. Sa constante d'équilibre est $K^\circ = 0,25$. Justifier que, dans les conditions de cette réaction (voir doc. 13), l'avancement final soit proche de l'avancement maximum. Les arguments pourront être développés avec un modèle thermodynamique ou cinétique au choix.
 j) Le schéma réactionnel utilisé a mis en oeuvre une stratégie de protection-déprotection. Quelle(s) étape(s) correspond(ent) à chacune des deux phases ?

Doc. 13 - Conditions expérimentales de l'étape E → F2.

60 μmol de D_1 en solution dans l'éther sont transférés dans un tube. Le solvant est évaporé par un balayage de diazote. 0,5 mL d'acide chlorhydrique de concentration 1 mol.L^{-1} sont ajoutés et le mélange est porté à ébullition 30 minutes. Le mélange, une fois refroidi, est séparé sur une colonne de chromatographie d'alumine.

III.C Tomographie à émission de positron (TEP).

L'objet de cette sous-partie est de comprendre comment la TEP est utilisée en imagerie 3D, couplée avec l'injection du dérivé fluoré du glucose étudié ci-dessus. L'obtention d'images du cœur, des poumons, du cerveau ou des tumeurs permet d'y visualiser le métabolisme du glucose. Le dérivé fluoré est absorbé par les cellules, phosphorylé par l'hexokinase et retenu par les tissus ayant une forte activité métabolique comme la plupart des tumeurs malignes. À ce titre, cette technique est performante pour le diagnostic en cancérologie, mais également pour la maladie d'Alzheimer.

Doc. 14

Le radioisotope ^{18}F est produit dans un cyclotron par bombardement de néon ^{20}Ne par des atomes de deutérium ^2H . Le temps de demi-vie de ^{18}F est de 110 min. C'est un émetteur de positrons.

Doc. 15

La tomographie à émission de positrons (PET) est une technique d'image fonctionnelle utilisée en médecine nucléaire. Elle fournit des images 3D de processus fonctionnels se déroulant dans le corps. Le système détecte des paires de rayons γ émis lors de l'annihilation de positrons issus de la décomposition naturelle d'un radio-isotope émetteur de positron, introduit dans le corps par l'opérateur de cette technique. Le radio-isotope est apporté par un composé biologiquement actif.

Le fluorodésoxyglucose marqué au ^{18}F , qui se comporte vis-à-vis des organismes de façon analogue au glucose naturel, est couramment utilisé en imagerie PET. Le glucose marqué se répartit dans l'organisme et trace ainsi l'activité biochimique de l'organisme. Les cellules cancéreuses, généralement plus actives que les cellules saines, incorporent plus de glucose marqué.

Lors de la désintégration de ^{18}F , un positron est émis. Son annihilation produit deux rayons γ qui partent dans la même direction mais en sens opposés. Les détecteurs placés au-dessus et en-dessous du patient permettent de localiser l'endroit d'où le rayonnement est émis.

50. Écrire l'équation de production de ^{18}F .

51. Pourquoi, lors de la production de ^{18}F , le difluor a-t-il la formule $^{18}\text{F}-^{18}\text{F}$ (et non $^{19}\text{F}-^{18}\text{F}$) alors que dans l'eau naturelle, les atomes de deutérium sont au sein de molécules HDO et non D_2O ?

52. Si le difluor ainsi marqué est utilisé pour réagir avec le produit C ci-dessus, quel produit est obtenu ?

53. Écrire l'équation de désintégration de ^{18}F .

54. Une hypothèse importante est que le positron émis s'annihile à proximité du lieu de la désintégration de ^{18}F . Quel argument corrobore cette hypothèse ?

55. La détection des deux photons γ émis lors de l'annihilation d'un positron permet de trouver la direction dans laquelle est positionnée la tumeur cancéreuse. Comment à votre avis peut-on aussi en déduire une image 3D ?

★ ★
★