

DEL3



CONCOURS ENSAM - ESTP - ARCHIMEDE

Épreuve de Chimie PC

Durée 3 h

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

L'usage de calculatrices est autorisé.

L'épreuve est consacrée à la chimie du fluor et comporte quatre volets indépendants : obtention de l'acide fluorhydrique (1^{ère} partie) puis du fluor (2^{ème} partie), le dosage des ions fluorure (3^{ème} partie), enfin une synthèse organique (4^{ème} partie) où interviennent des dérivés du fluor.

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que

- les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation au même titre que les calculs ;
- les résultats numériques sans unité ou avec une unité fautive ne seront pas comptabilisés ;
- dans les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont non miscibles ;
- les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés par un nombre écrit entre crochets et en caractères gras : **[7]** par exemple. Pour alléger l'écriture, les candidat(e)s peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie « utile » qui intervient dans la réaction considérée ;
- les données numériques sont répertoriées à la fin du problème.

Le fluor est principalement utilisé dans l'industrie nucléaire lors de la synthèse de l'hexafluorure d'uranium UF_6 , forme qui permet la séparation isotopique de l'uranium par diffusion gazeuse ou par ultracentrifugation.

Le fluor entre également dans la composition de matières plastiques à faible coefficient de friction (téflon) et dans la composition de la cryolithe Na_3AlF_6 , électrolyte utilisé dans l'élaboration de l'aluminium par électrolyse.

Tournez la page S.V.P.

PREMIERE PARTIE : OBTENTION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

Le fluor est le plus électronégatif des éléments ; il se trouve à l'état naturel, au degré d'oxydation – I. Le difluorure de calcium (ou fluorine), principale source de fluor, cristallise dans une structure dite de type fluorine où les ions calcium décrivent une structure cubique à faces centrées (CFC) dans laquelle les ions fluorure occupent les sites tétraédriques.

A1*a. Donner la configuration électronique des ions calcium Ca^{2+} et fluorure F^- dans leur état fondamental. Que dire de ces ions ?

A1*b. Montrer que les ions fluorure doivent occuper tous les sites tétraédriques de la structure cubique à faces centrées. Dessiner la maille de la fluorine.

A1*c. Calculer le paramètre a de la maille en supposant le contact anion-cation. En déduire la valeur de la masse volumique de la fluorine.

L'énergie réticulaire du difluorure de calcium notée $\Delta_{\text{rét}}U^\circ(\text{CaF}_2)$ est l'énergie interne standard de la réaction : $\text{CaF}_{2(\text{s})} = \text{Ca}_{(\text{g})}^{2+} + 2\text{F}_{(\text{g})}^-$, à 0 K.

A2*a. Rappeler la définition des énergies de première et deuxième ionisation du calcium, notées I_1 et I_2 respectivement. Expliquer pourquoi $I_1 < I_2$.

A2*b. Préciser l'état standard de référence du calcium et celui du fluor à 298 K. Donner la définition de l'enthalpie standard de formation de la fluorine $\text{CaF}_{2(\text{s})}$ à 298 K.

A2*c. Montrer qu'à 0 K, l'énergie réticulaire $\Delta_{\text{rét}}U^\circ(\text{CaF}_2)$ est aussi l'enthalpie standard $\Delta_{\text{rét}}H^\circ(\text{CaF}_2)$ de la réaction $\text{CaF}_{2(\text{s})} = \text{Ca}_{(\text{g})}^{2+} + 2\text{F}_{(\text{g})}^-$.

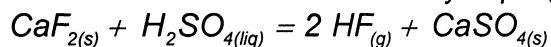
Dans la question suivante, les enthalpies standard de réaction seront supposées indépendantes de la température dans l'intervalle [0 K – 300 K].

A2*d. A l'aide d'un cycle thermodynamique de Born-Haber, déterminer l'énergie réticulaire $\Delta_{\text{rét}}U^\circ(\text{CaF}_2)$ en fonction de I_1 , I_2 , A , $L_S(\text{Ca})$, $\Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{CaF}_2)$, D , puis calculer $\Delta_{\text{rét}}U^\circ(\text{CaF}_2)$. A désigne l'affinité électronique du fluor, L_S l'enthalpie standard de sublimation du calcium ; l'énergie de dissociation de la liaison F-F est notée D .

A2*e. Comparer la valeur obtenue à celle de CaCl_2 , CaBr_2 et CaI_2 . Proposer une explication.

L'acide fluorhydrique est obtenu industriellement par réaction du difluorure de calcium solide avec l'acide sulfurique anhydre liquide. Ces deux réactifs, préalablement préchauffés à la température de 573 K sous 1 bar sont introduits dans un four tournant, lui-même maintenu à la même température par un chauffage externe. Le four est cylindrique (20 m de longueur et 3 m de diamètre).

La réaction de formation de l'acide fluorhydrique gazeux peut s'écrire :



A3*a. Quel est le type de réaction mise en jeu ?

A3*b. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K puis à 573 K. La réaction est-elle endo ou exothermique ?

A3*c. Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K puis à 573 K. En déduire l'enthalpie libre standard de la réaction à 573 K.

220 kg de difluorure de calcium et 280 kg d'acide, tous les deux initialement à la température de 298 K, sont traités dans le réacteur précédent.

- A3*d.** Calculer la constante d'équilibre K° de la réaction de formation de HF(g) à 573 K.
- A3*e.** Déterminer l'état final dans le réacteur en négligeant le volume occupé par les solides.
- A3*f.** Qu'en serait-il si l'on tenait compte du volume des solides (évalué à environ $0,2 \text{ m}^3$) ?
- A3*g.** L'enceinte n'est pas initialement vide mais contient de l'air. Quelle est l'influence de l'air inerte sur cette réaction ?

Le chauffage des réactifs et du réacteur est réalisé par un chauffage externe au fuel ou au gaz naturel. Les questions suivantes permettent d'estimer le coût énergétique de l'opération.

- A3*h.** Déterminer le transfert thermique reçu par les réactifs pour les chauffer à la température de 573 K, puis celui reçu par le système pour la transformation en produits à 573 K.

DEUXIEME PARTIE : OBTENTION DU FLUOR

Etude de l'acide fluorhydrique liquide

L'acide fluorhydrique HF est un liquide fumant dont la température d'ébullition s'élève à $19,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (sous 1 bar) et dont la température de solidification est égale à $-83 \text{ }^\circ\text{C}$ (sous 1 bar). Sa densité vaut $0,987$.

- B1*a.** Expliquer l'évolution des températures d'ébullition des liquides HCl, HBr, HI. Une température plus basse pourrait alors être prévue pour HF. Expliquer l'anomalie de HF.

Comme l'eau solvant, le solvant HF est un solvant amphotère.

- B1*b.** Donner les réactions rendant compte du caractère amphotère de HF, en raisonnant par analogie avec l'eau. Quel est l'équivalent de l'ion oxonium ?

- B1*c.** Ecrire la réaction d'autoprotolyse de l'acide fluorhydrique HF, sachant que l'ion fluorure est présent dans le milieu sous forme d'ion HF_2^- .

Comment expliquer la formation de l'ion HF_2^- ?

- B1*d.** En déduire la concentration des ions présents dans le solvant HF, sachant que la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'acide fluorhydrique HF vaut 10^{-10} à 300 K. (la solution est supposée diluée idéale)

La conductivité du liquide pur HF est faible, de l'ordre de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$; il est donc nécessaire de le rendre conducteur par ajout d'un fluorure métallique comme le fluorure de potassium KF.

Le diagramme de phases (partiel et simplifié) du binaire solide-liquide KF-HF est donné à la figure 1 pour une pression égale à 1 bar. La fraction molaire en HF est notée x_{HF} . La figure 2 fournit un agrandissement pour x_{HF} compris entre 0,8 et 1.

- B2*a.** Comment appelle-t-on les composés tels que C_1 , C_2 , C_3 , C_4 et C_5 ?

- B2*b.** Donner les formules de C_1 et C_5 , sous la forme KF-nHF .

- B2*c.** Préciser les phases en équilibre et les corps présents dans les différentes parties du diagramme, numérotées de 1 à 9.

- B2*d.** Soit un liquide de composition $x_{\text{HF}} = 0,66$; décrire les phénomènes observés lors du refroidissement progressif de ce liquide.

B2*e. Une mole d'un mélange liquide du binaire KF et HF de fraction molaire égale à 0,84 est refroidie progressivement. Représenter le diagramme d'analyse thermique au cours de ce refroidissement.

B2*f. Préciser, à 0 °C, la nature et la composition des phases en présence.

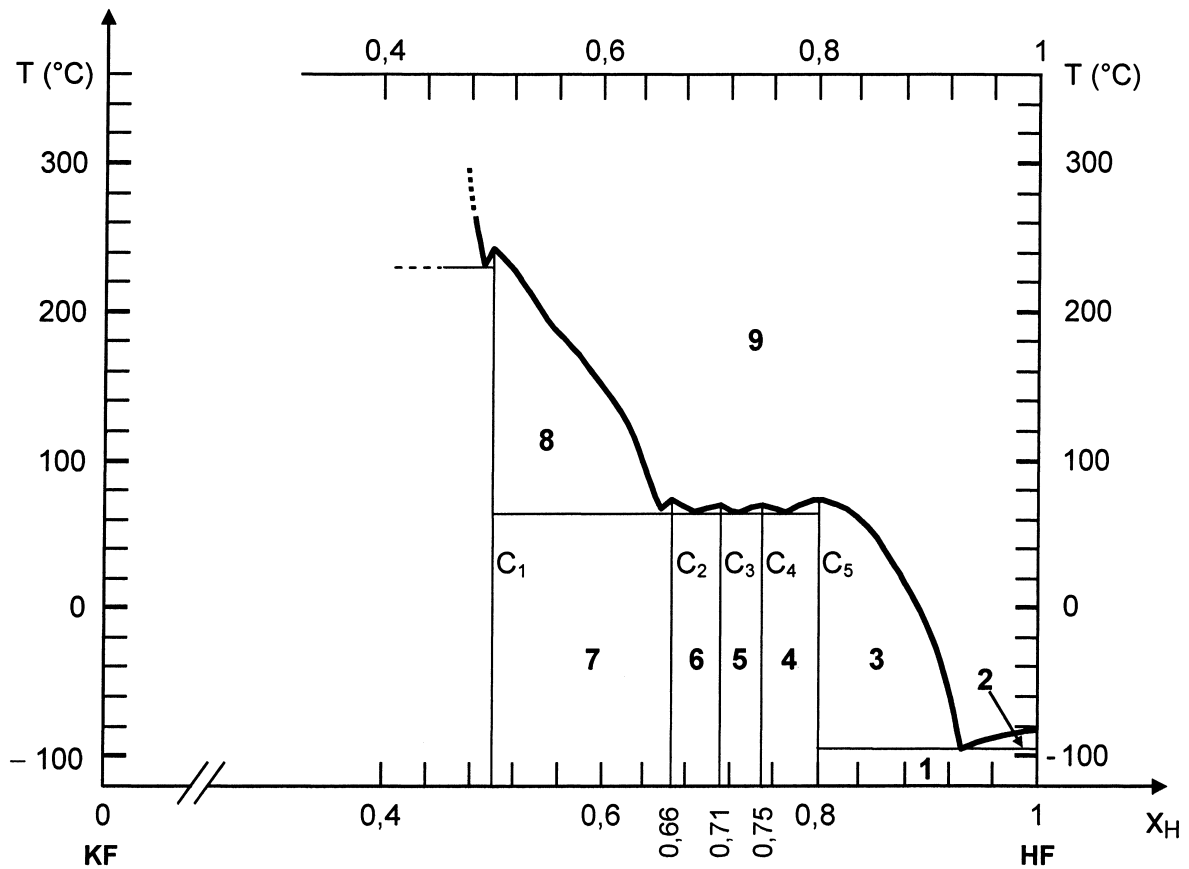


Figure 1 : Diagramme de phases simplifié du système KF-xHF

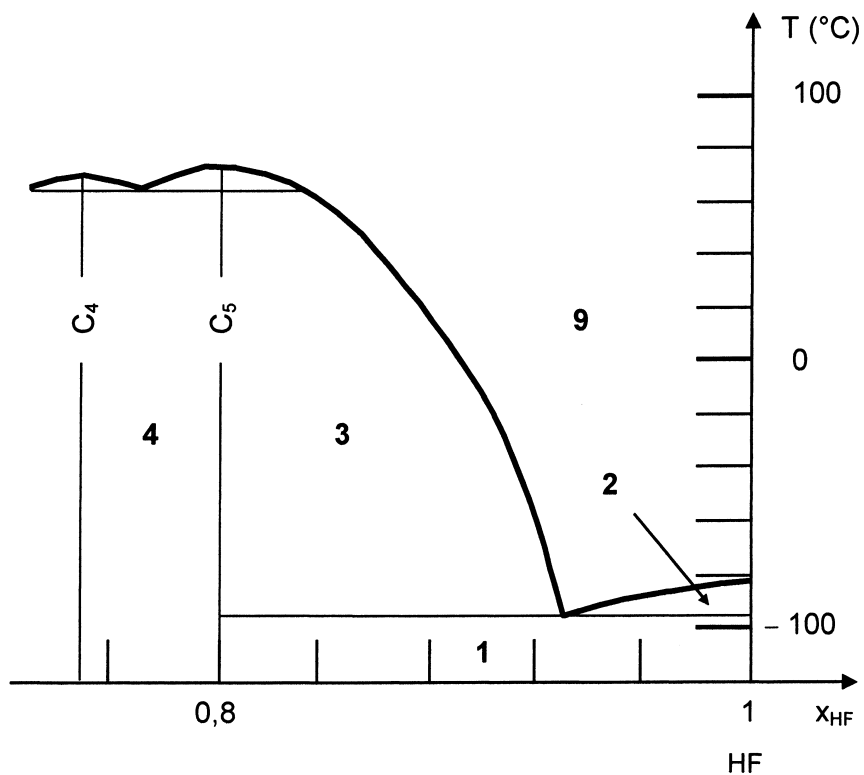


Figure 2

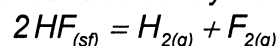
Obtention du fluor par électrolyse

Les cellules industrielles d'électrolyse utilisent le composé défini $KF-2HF$ fondu à $95\text{ }^\circ\text{C}$ car il présente une faible pression de vapeur de HF (de l'ordre de $0,05\text{ bar}$) au voisinage de sa température de fusion. Une cellule opère à 6 kA pour une densité de courant égale à 12 A.dm^{-3} . Les anodes sont en carbone et les cathodes en acier ; ces dernières sont espacées de quelques centimètres pour éviter la recombinaison parfois explosive des gaz dihydrogène et difluor formés. La pression dans l'électrolyseur est de 1 bar .

B3*a. Expliquer pourquoi le liquide HF pur est peu conducteur.

B3*b. Ecrire les réactions aux électrodes.

La réaction d'obtention du difluor dans l'électrolyseur peut se résumer à :



où $HF_{(sf)}$ désigne l'acide HF dans la solution du composé défini $KF-2HF$ fondu.

B3*c. Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait.

B3*d. Déterminer le potentiel chimique de $HF_{(sf)}$ dans la solution en supposant l'équilibre entre HF présent dans la solution solide et HF gazeux.

B3*e. Ecrire l'expression littérale de l'enthalpie libre de la réaction d'obtention du difluor en fonction de l'enthalpie libre standard de la réaction et des pressions partielles en gaz HF , F_2 et H_2 .

B3*f. Dédire des résultats précédents l'expression littérale de la différence de potentiel théorique à imposer. Pourquoi faut-il imposer une différence de potentiel plus importante dans l'industrie ?

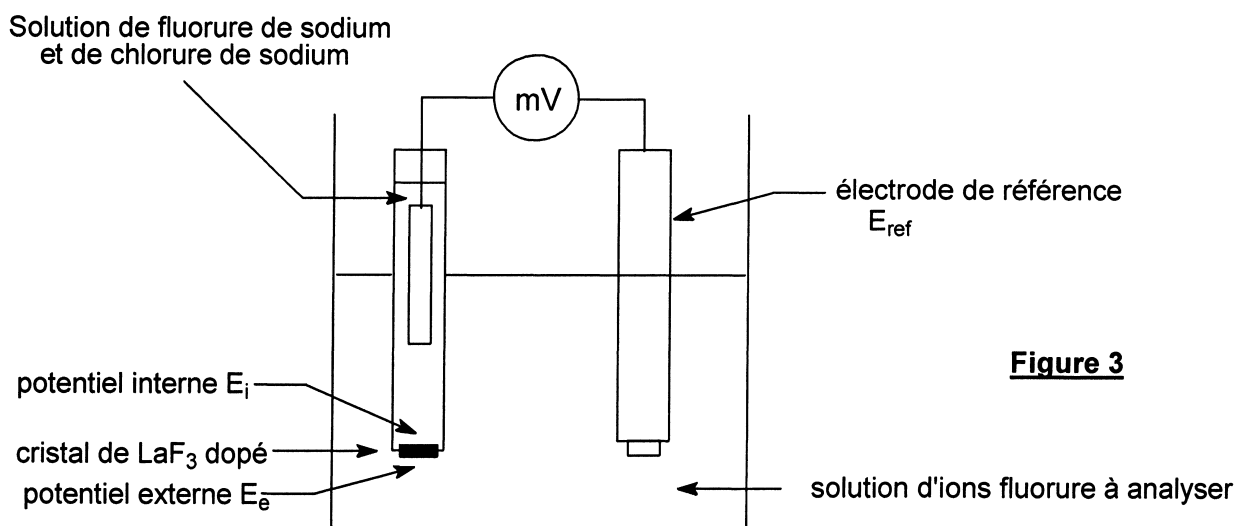
B4*. Pourquoi le difluor ne peut-il pas être obtenu à partir de l'électrolyse de solution aqueuse de fluorure de potassium ? Ecrire les réactions qui se produiraient lors de cette électrolyse.

TROISIEME PARTIE : DOSAGE DES IONS FLUORURES

Si l'intérêt des ions fluorure pour la santé bucco-dentaire n'est un secret pour personne, les problèmes occasionnés par des surdosages en fluor (fluorose osseuse par exemple) sont moins bien connus. Les quantités de fluor contenues dans les produits industriels ou les eaux minérales doivent être parfaitement maîtrisées par des dosages réguliers.

Le dosage des ions fluorure est effectué par potentiométrie en utilisant à côté d'une électrode à potentiel constant une électrode spécifique des ions fluorure. Celle-ci est constituée par un cylindre contenant une solution de fluorure de sodium séparée de la solution à analyser par une membrane perméable aux ions fluorure (figure 3). La membrane d'une électrode spécifique au fluor est constituée par un cristal de trifluorure de lanthane dopé par de l'euporium bivalent. Ce dopage entraîne la présence de lacunes d'ions négatifs au sein du cristal qui vont permettre aux ions fluorure de migrer. Cette migration a lieu dans les deux sens mais la vitesse est plus grande dans la direction correspondant à un gradient négatif du potentiel chimique et donc du gradient de la concentration des ions fluorure.

Comme les électrodes de verre utilisées pour la mesure de pH, une électrode spécifique doit être étalonnée. Pour ce faire, préparons cinq solutions étalons à partir d'une solution mère de fluorure de sodium NaF à la concentration de $2,50 \cdot 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$; les mesures sont réalisées avec une électrode spécifique et une électrode de référence. Soit U la différence de potentiel (ddp) mesurée.



Chaque mesure est réalisée en respectant le protocole suivant :

- préparer cinq solutions diluées obtenues en plaçant V mL ($V = 1 ; 2 ; 5 ; 10 ; 20$ mL) de solution mère dans des fioles jaugées de 100,0 mL et compléter avec de l'eau déminéralisée ;
- rincer les électrodes avec de l'eau déminéralisée et essuyer avec du papier Joseph ;
- préparer la solution de mesure constituée de la solution de 10,0 mL de fluorure et de 10,0 mL d'une solution TISAB (solution tampon qui permet de maintenir constant « l'équilibre ionique » des solutions étudiées) ; $[F^-]_e$ est la concentration de la solution obtenue ;
- mesurer la différence de potentiel après trois minutes.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Solution	$[F^-]_e$ (en $mol.L^{-1}$)	U (en mV)
1	$1,25 \cdot 10^{-5}$	175,3
2	$2,50 \cdot 10^{-5}$	158,7
3	$6,25 \cdot 10^{-5}$	135,3
4	$12,50 \cdot 10^{-5}$	119,2
5	$25,00 \cdot 10^{-5}$	102,9

C1*a. Tracer graphiquement la courbe U en fonction de $\log([F^-]_e)$.

C1*b. Evaluer la pente et l'ordonnée à l'origine. Quelle loi vérifie-t-on ?

C1*c. Pourquoi faut-il ménager un temps d'attente avant de mesurer le potentiel ?

Application à la détermination de la teneur en fluor du sel de cuisine

Le sel de cuisine contient, en plus du chlorure de sodium, de petites quantités de fluorure de sodium (sel fluoré). Une solution de sel de cuisine est dosée par la méthode dite des « ajouts dosés ». Le mode opératoire est le suivant :

- peser exactement 0,55 g de sel de cuisine fluoré et le dissoudre dans 50,0 mL d'eau déminéralisée ;

- à cette solution, ajouter 5,0 mL de la solution étalon ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et 5 mL de solution tampon TISAB ;
- mesurer la différence de potentiel (on obtient ici une ddp égale à 129,2 mV) ;
- à la solution précédemment obtenue, ajouter à nouveau 5,0 mL de la solution étalon ($2,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et 5 mL de solution tampon TISAB. La ddp mesurée est de 126,0 mV.

C2*a. Evaluer la concentration de la solution de fluorure de sodium.
Calculer le pourcentage massique de fluor dans le sel de cuisine.

C2*b. Quel est l'intérêt de cette méthode ?

C2*c. Si une erreur de 1mV est estimée sur la mesure du potentiel, quelle est l'erreur commise sur la mesure de la concentration ?

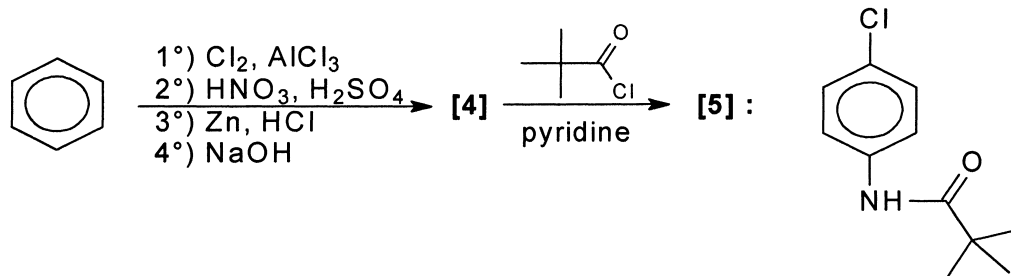
QUATRIEME PARTIE : LE FLUOR EN CHIMIE ORGANIQUE

La présence d'un atome de fluor dans une molécule peut profondément modifier ses propriétés biologiques.

Synthèse de l'éfavirenz

L'éfavirenz est un inhibiteur non-nucléosique de la transcriptase du VIH, prescrit dans les traitements du SIDA. Cette partie propose la synthèse asymétrique industrielle conduite sous de forts tonnages (24 tonnes en 2001) de cette molécule originale hautement fonctionnalisée.

La matière première de cette synthèse est le dérivé **[5]** dont une méthode d'obtention est proposée ci-dessous :



D1. Quel est le produit **[1]** de la réaction du dichlore avec le benzène ?

D2. Donner la structure des produits **[2]** et **[2*]** obtenus par action du mélange sulfonitrique en justifiant la régiosélectivité observée (mécanisme non demandé). **[2]** est majoritaire, obtenu à 70 %. (l'obtention d'un troisième produit obtenu à moins de 1% est négligée)

Le protocole expérimental de cette étape est donné ci-dessous :

- introduire 20 mL d'acide nitrique concentré dans un réacteur tricol de 250 mL placé sous une hotte ;
- ajouter lentement en agitant 20 mL d'acide sulfurique concentré ;
- refroidir à température ambiante ;
- additionner en 15 minutes environ sous vive agitation, 11,5 g de **[1]** (ne pas dépasser la température de 50 °C pendant l'ajout et refroidir si nécessaire) ;
- agiter pendant 30 minutes en maintenant la température vers 40 °C ;
- verser le mélange réactionnel sur de la glace pilée et filtrer sur büchner ;
- laver abondamment à l'eau glacée, puis recristalliser dans le méthanol sous la hotte.

D3*a. Dessiner le montage du réacteur nécessaire à cette synthèse en nommant les différents éléments.

D3*b. Pourquoi faut-il refroidir le mélange à l'issue de la coulée de l'acide sulfurique ?

D3*c. Quels composés se forment-ils si la réaction avec **[1]** est effectuée à une température supérieure à 50 °C ?

D3*d. Que contient le filtrat après les filtrations ? Comment vérifier l'efficacité des lavages ?

*La recristallisation permet l'élimination de **[2*]** et l'obtention du solide **[2]** (avec un rendement de 45 % environ. Sa température de fusion s'élève à 83 °C (celle de **[2*]** vaut 35 °C).*

D3*e. Rappeler le principe de la recristallisation. Décrire les différentes étapes et le matériel nécessaire. (*prendre en compte que le méthanol est un solvant toxique qui doit être utilisé avec précaution*)

Expliquer pourquoi la recristallisation permet la séparation des deux isomères **[2]** et **[2*]**.

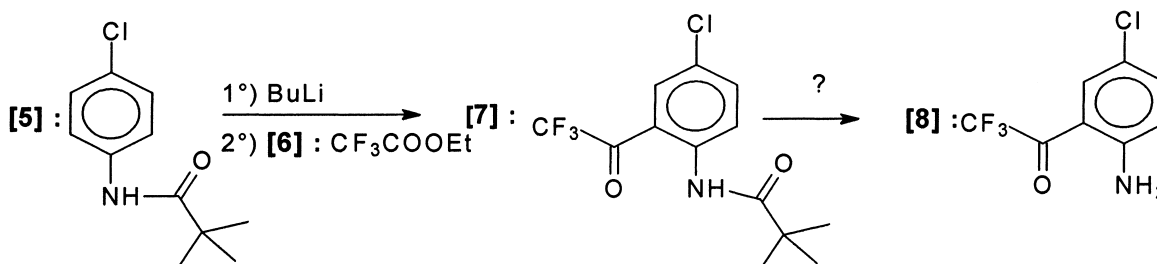
D3*f. Préciser la méthode de mesure de la température de fusion ?
Comment expliquer la différence des deux températures de fusion ?

D4. Ecrire l'équation-bilan de la réduction de **[2]** par le zinc qui donne **[3]** et l'ion Zn^{2+} .
Donner le produit **[4]** résultant de l'action de la soude.

D5*a. Rappeler le mécanisme de formation de l'amide **[5]**. Pourquoi n'observe-t-on qu'une monoacylation ?

D5*b. Proposer une synthèse de $(CH_3)_3CCOCl$ à partir du 2-méthylpropan-2-ol $(CH_3)_3COH$.

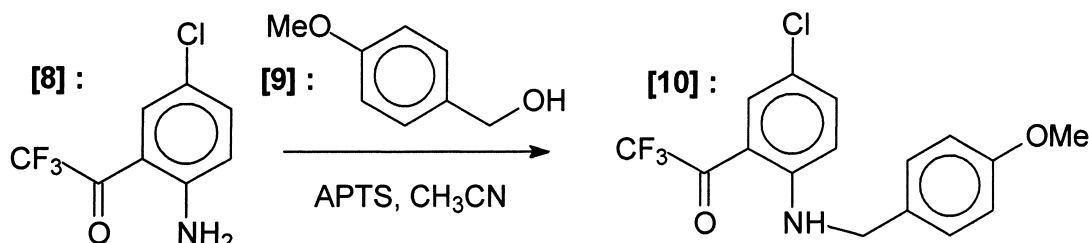
*L'amide **[5]** est un acide faible dont la base conjuguée **[5*]** est formée par action de butyllithium BuLi. **[5*]** est opposé à l'ester **[6]** pour donner **[7]**. (mécanisme admis)*



D6*a. Quelle autre séquence aurait-on pu envisager pour passer de l'amide **[5]** au composé **[7]** ?

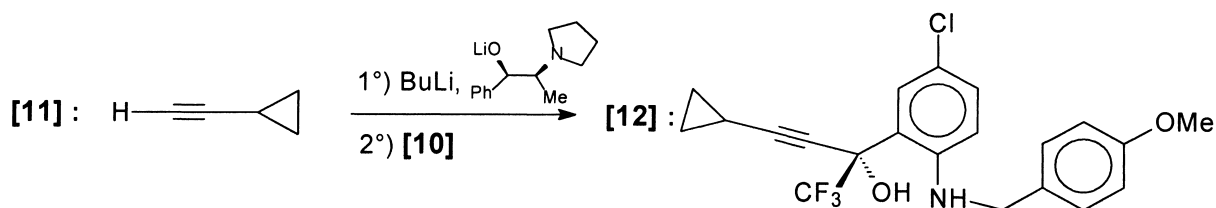
D6*b. Comment obtenir **[8]** à partir de **[7]** ?

***[8]** est ensuite placé en présence de **[9]** et d'acide para-toluène sulfonique APTS dans l'acétonitrile CH_3CN employé comme solvant. **[10]** est obtenu avec un rendement de 90 %.*

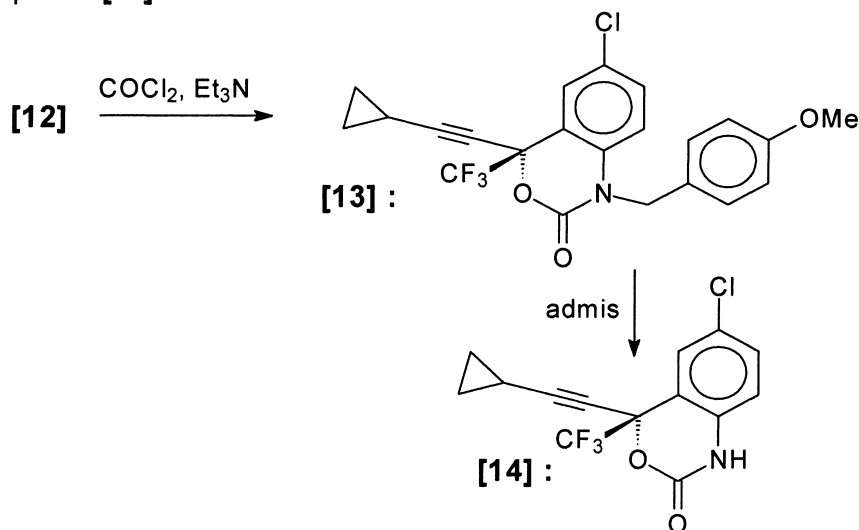


D7. Proposer un mécanisme de formation de **[10]**, en justifiant votre réponse.

L'étape suivante (admise) conduit de façon énantiosélective à **[12]** avec un rendement de l'ordre de 87 %.



D8. Qu'appelle-t-on réaction énantiosélective ?
Donner, en justifiant la réponse, la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique de **[12]**.



D9*a. Donner le schéma de Lewis du phosgène COCl_2 (C central). A quel type de réactif de la chimie organique est-il apparenté ? En déduire s'il est électrophile ou nucléophile.

D9*b. Proposer un mécanisme de formation de **[13]**, composé obtenu avec 95 % de rendement. Quel est le rôle de la triéthylamine ?

Une dernière étape admise conduit à l'éfavirenz **[14]** avec un rendement de 76 %.

D10. Calculer le rendement global de la synthèse à partir de **[8]**.

DONNEES NUMERIQUES

Données numériques générales

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} = 0,060 \text{ V}$ (à 298 K)
 Relation entre logarithme népérien et logarithme décimal : $\ln x = 2,3 \log x$

Elément (composé)	Symbole	Z	Masse atomique molaire (g.mol ⁻¹)	Rayon ionique (pm)
Azote	N	7	14,0	
Calcium	Ca	20	40,1	
Carbone	C	6	12,0	
Chlore	Cl	17	35,5	
Fluor	F	9	19,0	
Hydrogène	H	1	1,0	
Oxygène	O	8	16,0	
Sodium	Na	11	23,0	
ion fluorure	F ⁻			136
ion calcium	Ca ²⁺			99

Données thermodynamiques (à 298 K)

Elément (composé)	CaF _{2(s)}	Ca _(s)	HF _(g)	F _{2(g)}	H _{2(g)}	H ₂ SO _{4(l)}	CaSO _{4(s)}
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	-1228,0	0	-271,1	0	0	-814,0	-1430,0
Entropie molaire standard S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	68,5	41,6	173,7	202,8	130,7	156,9	108,5
Capacité calorifique molaire standard C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	67,0	25,9	29,1	31,3	28,8	138,9	100,0
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	78,1	40,1	20,0	38,0	2,0	98,0	136,0

Energie réticulaire

Composé	CaCl _{2(s)}	CaBr _{2(s)}	CaI _{2(s)}
Energie réticulaire $\Delta_{\text{rét}} H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	2258	2176	2074

Grandeurs atomiques

Elément	Energie de première ionisation I_1 (kJ.mol ⁻¹)	Energie de deuxième ionisation I_2 (kJ.mol ⁻¹)	Affinité électronique A (kJ.mol ⁻¹)
Ca	589,8	1145,0	
F	1681,0	3374,2	343,0

Energie de dissociation de la liaison F-F : $D = 155,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de sublimation du calcium : $L_s(\text{Ca}) = 177,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Température d'ébullition sous 1 bar

Composé	HF	HCl	HBr	HI
Température d'ébullition T_e (°C)	19,5	-84,9	-66,4	-35,4

Données électrochimiques : à 298K

couple	H ⁺ /H _{2(g)}	O _{2(g)} /H ₂ O	F _{2(g)} /F ⁻
E°(V)	0,00	1,23	3,00

FIN DE L'EPREUVE

