

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR BIOTECHNOLOGIES

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

SESSION 2021

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 2h

COEFFICIENT : 1

Matériel autorisé :

L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.

L'usage de la calculatrice sans mémoire, « type collège » est autorisé.

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet se compose de 8 pages, numérotées de 1 sur 8 à 8 sur 8.

LES ANNEXES PAGES 7 ET 8 SONT À RENDRE AVEC LA COPIE

Les données numériques sont indiquées dans chaque exercice.

La correction de l'épreuve tiendra le plus grand compte de la clarté dans la conduite de la résolution et dans la rédaction de l'énoncé des lois, de la compatibilité de la précision des résultats numériques avec celle des données de l'énoncé, du soin apporté aux représentations graphiques éventuelles et de la qualité de la langue française dans son emploi scientifique.

I. ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'HYDROLYSE D'UNE MOLÉCULE LACRYMALE

Les halogénures d'alkyle (chloroforme, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone...) sont très utilisés en chimie comme réactifs ou solvants, mais ils possèdent également des propriétés biochimiques importantes : anesthésiants, pesticides, insecticides...
L'hydrolyse d'halogénure d'alkyle au niveau de l'œil induit un effet lacrymogène.

Remarque : Pour des raisons de simplification, on étudiera dans cet exercice un halogénure d'alkyle simple : le chloroéthane.

A. Hydrolyse en milieu basique

On fait réagir du chloroéthane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$ avec les ions hydroxyde HO^- provenant d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$). Cette hydrolyse en milieu basique conduit à la formation d'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ et d'ions chlorure Cl^- .

Durant toute l'expérience, la température est maintenue constante et égale à 40 °C.

La transformation chimique peut être modélisée par la réaction d'équation :



Par la suite, on écrira cette équation de façon simplifiée :



Les réactifs sont mis en contact à l'instant $t = 0$.

À cet instant, les concentrations des deux réactifs sont égales :

$$[\text{R-Cl}]_0 = [\text{HO}^-]_0 = 17,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des concentrations en chloroéthane **restant** à différents instants :

Durée de réaction (minutes)	0	10	20	40	60	120	200
$[\text{R-Cl}] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$17,5 \times 10^{-2}$	$9,5 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$0,98 \times 10^{-2}$

La réaction étudiée est une substitution nucléophile (SN) dont on veut connaître l'ordre cinétique global. Pour cela, on trace à partir des données expérimentales trois représentations graphiques représentées dans **l'annexe 1 page 7/8 à rendre avec la copie**.

L'analyse des représentations graphiques conduit à privilégier l'hypothèse d'une réaction de type SN2 (substitution nucléophile d'ordre 2) mais pas de type SN1 (substitution nucléophile d'ordre 1).

1. Expliquer pourquoi.

On rappelle l'évolution d'un réactif A qui suit une réaction dépendant de l'ordre de la réaction :

- Pour une réaction d'ordre 0, $[A] = [A]_0 - k \cdot t$
- Pour une réaction d'ordre 1, $[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$
- Pour une réaction d'ordre 2, $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$

2. En exploitant la représentation graphique appropriée, vérifier que la constante de vitesse k de la réaction à 40°C vaut $0,48 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

3. Par un tracé complémentaire effectué sur la représentation graphique n°1 de l'annexe 1 page 7/8 à rendre avec la copie, expliquer sans calculs comment on aurait pu déterminer la vitesse de la réaction à l'instant initial $t = 0$.
4. À quel instant la vitesse de la réaction est-elle maximale ? Justifier.
5. En supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport au chloroéthane et d'ordre 1 par rapport aux ions hydroxyde, exprimer sa vitesse en fonction de k et des concentrations $[RCl]$ et $[OH^-]$.
6. Citer trois facteurs cinétiques susceptibles de modifier la vitesse de la réaction.
7. Définir le temps de demi-réaction, puis estimer graphiquement sa valeur en utilisant la courbe n°1, en explicitant la méthode utilisée.

B. Influence du milieu réactionnel

L'hydrolyse du chloroéthane peut également se faire en milieu neutre. Dans ces conditions, le temps de demi-réaction de cette hydrolyse vaut 38 jours.

8. Expliquer l'intérêt de réaliser l'hydrolyse en milieu basique plutôt qu'en milieu neutre. La loi d'Arrhenius exprime la dépendance de la constante de vitesse k en fonction de la température :

$$k = A \times e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$$

Avec A : facteur pré exponentiel ;
 E_a : énergie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$) ;
 T : température absolue (K) ;
 R : constante des gaz parfaits ($8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

9. Montrer que l'on peut écrire la loi d'Arrhenius sous la forme : $\ln(k) = \frac{-E_a}{R \cdot T} + \ln(A)$

La constante de vitesse k a été déterminée à différentes températures. On a obtenu les résultats suivants :

température T (en K)	303	313	323	333
k (en $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	0,167	0,480	1,185	2,99

Le document 1 de l'annexe 2 page 8/8 représente les variations de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$. Le coefficient directeur de la droite vaut $-9,6 \cdot 10^3 K$.

10. À partir de cette valeur, déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse du chloroéthane en milieu basique. Que représente cette grandeur ?

Le tableau ci-dessous donne la valeur de l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse du chloroéthane en milieu neutre :

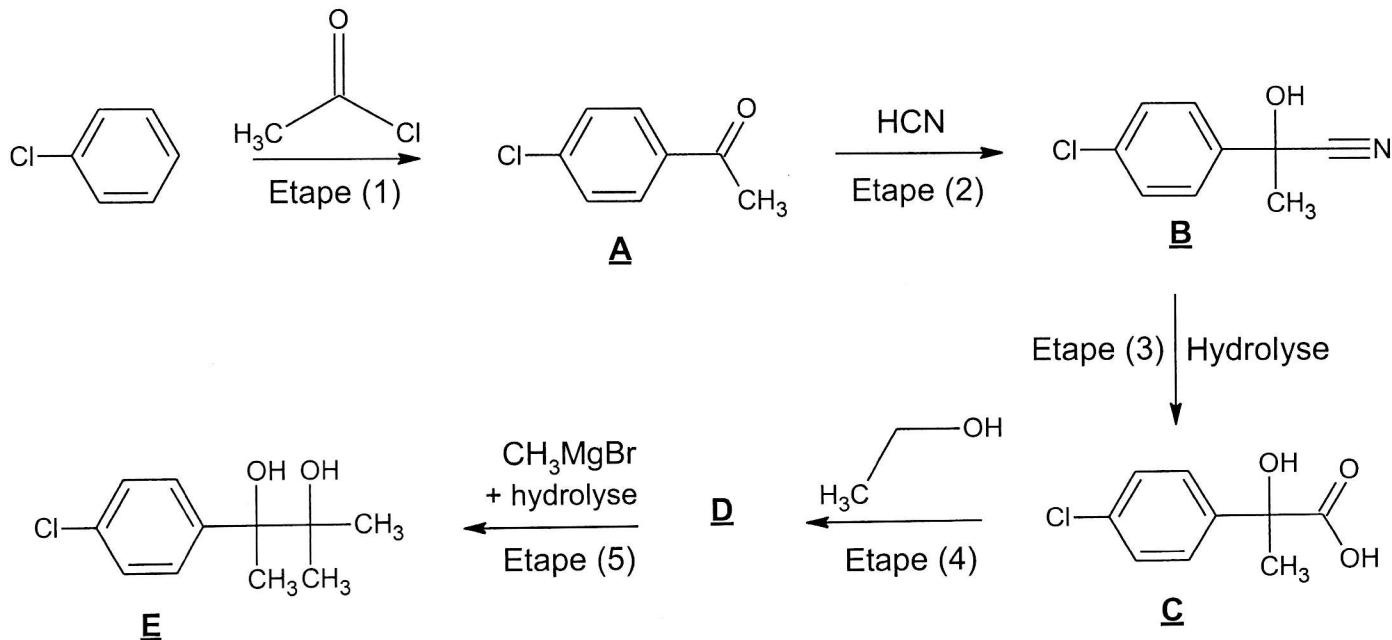
	E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)
Énergie d'activation (milieu neutre)	111

Source : <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/14127/5/2/3>

11. Justifier simplement la cohérence de cette valeur avec celle obtenue en milieu basique.

II. SYNTHÈSE DU PHENAGLYCODOL

Le phénaglycodol (molécule notée **E** dans la synthèse ci-dessous) est le nom usuel d'un médicament décrit comme un tranquillisant ou un sédatif qui possède des propriétés anxiolytiques et anticonvulsivante. Sa synthèse à partir du chlorobenzène peut se faire suivant la séquence ci-dessous :



Données :

Éléments	H	C	O	Cl
Numéro atomique	1	6	8	17

A. Étape (1) de la synthèse du phénaglycodol

- Écrire la formule brute de l'autre produit formé lors de l'étape (1).
- Préciser le type (élimination, substitution, addition), la nature (radicalaire, nucléophile, électrophile) de la réaction modélisant la transformation de l'étape (1).
- Proposer un catalyseur pouvant être utilisé dans cette étape. Donner l'équation de l'étape permettant de former l'espèce électrophile grâce au catalyseur.
- En utilisant le formalisme de la flèche courbe, écrire l'étape du mécanisme réactionnel rendant compte de la réaction entre l'espèce électrophile intermédiaire et le chlorobenzène.
- Un autre composé, isomère de **A**, peut également être formé. Donner sa formule semi-développée. Préciser la position d'une 2^e substitution par rapport à l'atome de chlore.

B. Étapes (3) et (4) de la synthèse du phénaglycodol

- Recopier la formule du composé **C** sur votre copie. Entourer les groupes caractéristiques de ce composé et nommer les familles fonctionnelles correspondantes
À l'étape (4), le composé **C** réagit avec l'éthanol pour donner le composé **D**.
- Donner la formule semi-développée du composé **D**. Indiquer l'autre produit qui est également formé.
- Nommer cette réaction. Citer deux des caractéristiques de la transformation associée.

C. Étude de la molécule de phénaglycodol

9. Recopier la formule du composé **E** sur votre copie. Indiquer le ou les atome(s) de carbone asymétrique(s). Justifier la démarche.
10. Donner la représentation, en perspective de Cram, du stéréoisomère de configuration S du phénaglycodol. Détailler la démarche.
11. Citer une technique expérimentale permettant de distinguer les stéréoisomères du phénaglycodol.

III. ÉTUDE D'UN ISOTOPE DU XÉNON

Le xénon 133 est un isotope du xénon. Sa demi-vie (ou période) $t_{1/2}$ vaut 5,25 jours. Le noyau de xénon 133 est instable et radioactif de type bêta moins (β^-) ; il se désintègre pour donner du césium 133 qui est un isotope stable du césium (symbole Cs). Il est utilisé par inhalation en imagerie médicale pour observer les fonctions pulmonaires et radiographier les poumons. Il est aussi souvent utilisé pour visualiser la circulation sanguine, en particulier dans le cerveau.

D'après Wikipédia

Données :

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Le gray : $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$

L'électron-volt : $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

La dose absorbée est le rapport de l'énergie absorbée par unité de masse de la matière exposée.

Dose horaire moyenne reçue en France due à la radioactivité naturelle : 1670 nGy.

A. Étude énergétique de la désintégration

1. La représentation symbolique du noyau de xénon 133 est $^{133}_{54}\text{Xe}$. Donner la composition du noyau de xénon 133.

Le xénon 133 est un émetteur β^- .

2. Indiquer la nature de la particule émise. Donner son symbole.
3. Écrire l'équation de la réaction de désintégration d'un noyau de xénon 133.
Citer les 2 lois de conservation utilisées.

L'énergie totale libérée lors de cette réaction de désintégration d'un noyau de césium vaut $E = 427 \text{ keV}$.

Le **document 2 de l'annexe 2 page 8/8** montre les différentes voies de désintégration du xénon 133. On y observe le niveau fondamental de l'atome de césium, ainsi que ses deux premiers niveaux excités.

Expérimentalement, on observe l'émission de photons d'énergie $E_1 = 80 \text{ keV}$, $E_2 = 81 \text{ keV}$ et $E_3 = 161 \text{ keV}$ permettant de revenir à l'état fondamental.

4. Sur le **document 2 de l'annexe 2 page 8/8 à rendre avec la copie**, faire apparaître les transitions nucléaires correspondant aux trois énergies E_1 , E_2 et E_3 .
5. Déterminer la longueur d'onde λ_1 du photon émis d'énergie E_1 .
6. Déterminer l'énergie maximale E_{max} de la particule émise par la désintégration du noyau de xénon, quand le noyau de césium est produit dans l'état excité d'énergie $E_3 = 161 \text{ keV}$.

B. Décroissance radioactive

7. Citer la définition de la demi-vie d'un échantillon radioactif.
8. Donner l'expression de la loi de décroissance radioactive et en déduire que la valeur de la constante de désintégration radioactive λ vaut $1,53 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.
À un instant $t = 0$, un échantillon contenant du xénon 133 a une activité $A_0 = 3,7 \times 10^8 \text{ Bq}$.
9. Déterminer que la valeur du nombre N_0 de noyaux de xénon 133 contenus dans l'échantillon à cet instant vaut $2,4 \times 10^{14}$ noyaux.
10. En déduire que le nombre N de noyaux restants à l'instant $t = 8,0$ heures vaut $2,3 \times 10^{14}$ noyaux.

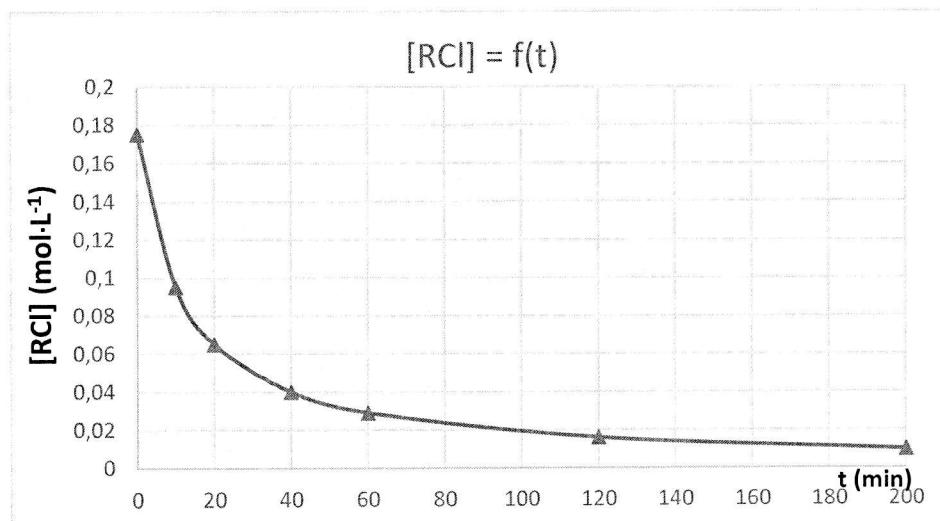
C. Radioprotection

Le xénon 133 utilisé en médecine pour l'étude de la respiration est sous forme gazeuse, mélangé avec de l'air filtré.

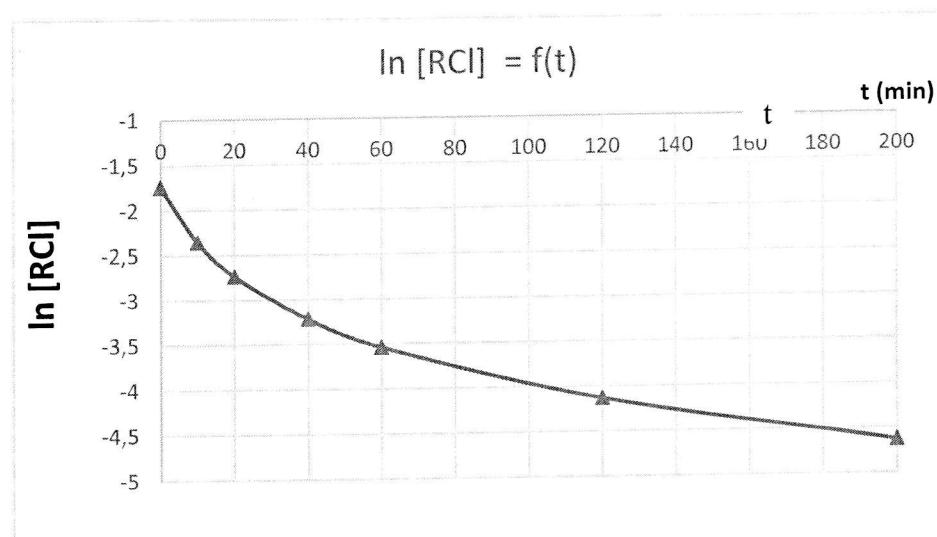
Un employé de l'entreprise de fabrication des mélanges gazeux reste accidentellement durant une journée de travail de 8,0 heures à proximité d'un échantillon de xénon d'activité $1,0 \times 10^{12} \text{ Bq}$. Pendant cette durée, la personne absorbe 5,0 % des photons d'énergie $E_2 = 81 \text{ keV}$ émis par cette source (on néglige les photons d'énergie E_1 et E_3).

11. Citer la définition du Becquerel.
12. À partir de la valeur de l'activité, en déduire que le nombre de noyaux de xénon 133 qui se sont désintégrés pendant ces 8,0 heures vaut $2,9 \times 10^{16}$ noyaux (on négligera la diminution de l'activité de la source pendant cette durée).
13. Déterminer que la valeur de l'énergie absorbée par le corps de l'employé pendant ces 8,0 heures est d'environ 19 J, sachant qu'une désintégration donne lieu à l'émission d'un photon.
14. Sachant que l'employé a une masse de 60 kg, déterminer que la dose absorbée en gray est de 0,32 Gy.
15. Comparer cette valeur et la dose horaire moyenne reçue en France due à la radioactivité naturelle. Conclure.

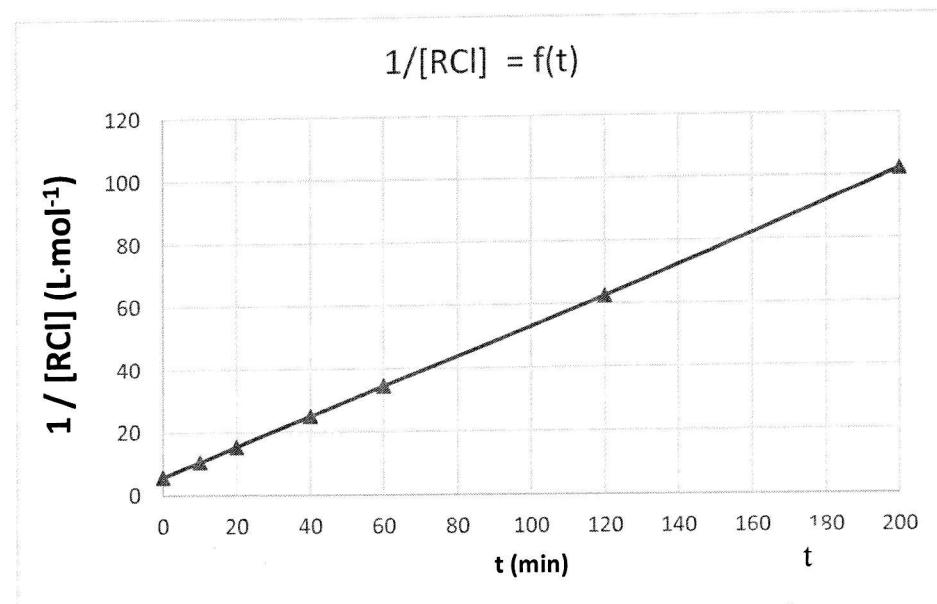
ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)



Graphique n°1



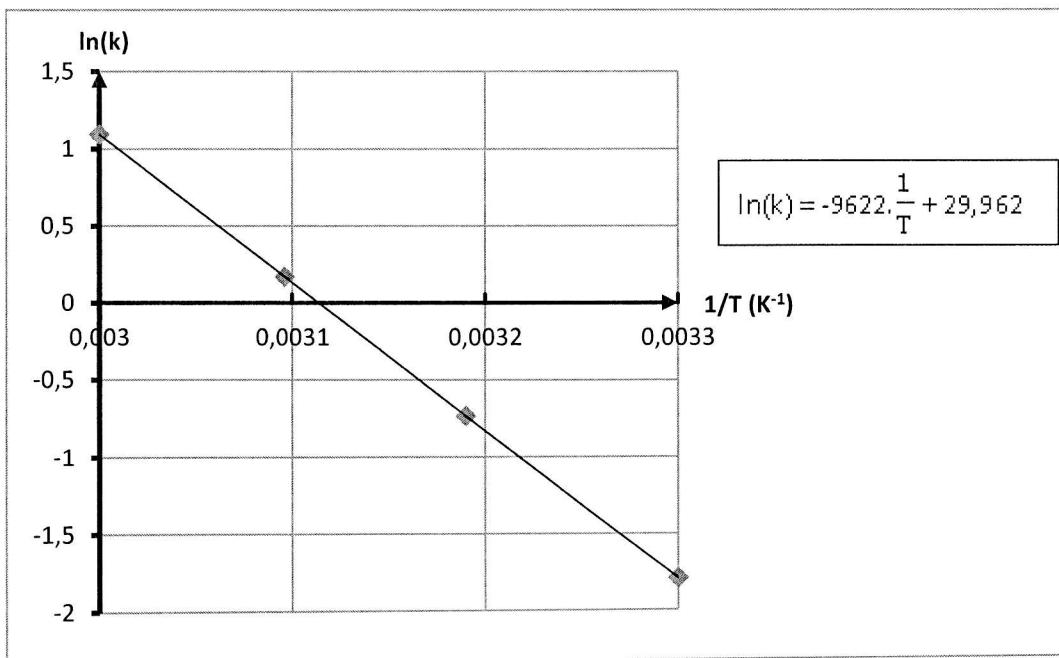
Graphique n°2



Graphique n°3

ANNEXE 2 (à rendre avec la copie)

DOCUMENT 1



DOCUMENT 2

