Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2003, filière PC

Chimie 2

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A, I et II : sels fondus, oxoacidité et oxobasicité
- Partie A, III : comportement de l'américium dans l'eutectique LiCl-KCl
- Partie B : synthèse du bulnésol

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/pc/2003/chimie2

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

SESSION 2003 **PCCH210**

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE PC

CHIMIE 2

Durée : 4 heures

Les calculatrices sont autorisées

N.B. : *Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

Partie A

AVERTISSEMENT : *Aucune connaissance sur la chimie des sels fondus et celle des lanthanides n'est nécessaire pour traiter ce problème.*

Les techniques de séparation des radionucléides présents dans le combustible nucléaire usé privilégient les procédés hydrométallurgiques. Toutefois d'autres procédés sont en cours d'étude, notamment en milieux sels fondus à haute température. Ces milieux présentent de nombreux avantages : minimum d'opérations menées sur des solutions concentrées, recyclage des matériaux en vue d'une réutilisation dans le cycle du combustible nucléaire, bonne résistance des milieux fondus à l'irradiation permettant ainsi de traiter des matériaux peu refroidis, absence de modérateurs de neutrons…

Les sels fondus constituent des solvants particuliers, considérés comme des solvants ionisés, dans lesquels il est possible de dissoudre aisément des composés inorganiques et de travailler à des températures élevées. Il s'agit souvent de mélange de sels ioniques :

$$LiCl\text{-}KCl \; ; \; NaCl\text{-}KCl \; ; \; LiNO_3\text{-}KNO_3$$

Les activités des ions constituant le sel fondu (par exemple Li^+, K^+, Cl^- ***pour le mélange de sels LiCl-KCl) sont égales à 1. Pour les autres espèces dissoutes notées*** A_i, ***les activités,*** a_{A_i}, ***seront assimilées au rapport :***

$$a_{A_i} = \frac{m_{A_i}}{m^\circ}$$

avec m_{A_i} la ***molalité*** de l'espèce A_i dissoute et m° la ***molalité standard*** prise à 1 $mol \cdot kg^{-1}$

DONNEES

- ***Rayons ioniques en pm :***

Elément	K^+	Li^+	Cl^-
rayon	152	90	167

- ***Masse atomique :***

$M_{Cl} = 35{,}5 \; g \cdot mol^{-1}$; $M_K = 39{,}1 \; g \cdot mol^{-1}$; $M_{Li} = 6{,}9 \; g \cdot mol^{-1}$

Tournez la page S.V.P.

- ***Températures de fusion sous 1 bar :***

$$T_{LiCl}^{fus} = 883\ K\ ;\quad T_{KCl}^{fus} = 1043\ K$$

- ***Constantes :***

Faraday : $F = 96500\ C \cdot mol^{-1}$; $R = 8{,}314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

I - Etude préliminaire : les sels fondus

1 - Etude cristallographique des solides ioniques LiCl et KCl

a - A partir des données, quel type de réseau cristallin, à maille cubique, peut-on envisager pour LiCl ? Représenter la maille élémentaire de LiCl.

b - KCl a une structure cristalline identique à celle de LiCl : est-ce compatible avec les données ? Justifier.

c - Est-il *a priori* possible d'avoir une miscibilité partielle à l'état solide de KCl dans LiCl ou l'inverse ?

2 - Etude du mélange binaire liquide-solide LiCl-KCl

Le mélange binaire LiCl-KCl donne un eutectique à T = 625 K, sous la pression standard, pour une composition de 55 % (en masse) en KCl. On supposera les deux solides non miscibles et le mélange liquide idéal.

a - Donner la composition en fraction molaire de KCl du mélange eutectique. Quel est l'intérêt d'utiliser un mélange de composition de l'eutectique ?

b - Donner l'allure du diagramme binaire liquide-solide isobare en fonction de la fraction molaire de KCl. Nommer les courbes. Quelles sont les espèces et leur état physique dans les différents domaines du diagramme ainsi que sur l'isotherme T = 625 K ?

c - Comment ces diagrammes binaires sont-ils tracés expérimentalement ? Détailler succinctement.

d - Justifier l'existence d'une relation entre la température T et la fraction molaire de KCl dans le liquide, $x_L(T)$, lors de l'équilibre liquide-solide.

3 - Nature des espèces solvatées dans le sel fondu LiCl-KCl

Un composé mis en solution dans un sel fondu s'insère dans la structure ionique de celui-ci. Tout soluté se trouve ainsi soumis, comme avec les solvants moléculaires, au phénomène de ***solvatation*** par les espèces constitutives du sel fondu servant de solvant. En plus des interactions de type électrostatique, il se développe fréquemment des phénomènes de complexation.

a - Sous quelle(s) forme(s) peut-on trouver l'espèce Zn^{2+} en solution dans le sel fondu LiCl-KCl ?

b - Quelle peut être la conséquence des différents états de solvatation de ce cation sur ses propriétés d'oxydoréduction ? Justifier simplement votre réponse.

Dans la suite du problème, on note M^{n+} ***la forme solvatée d'un cation métallique M dans le sel fondu LiCl-KCl indépendamment de sa solvatation réelle.***

II - Oxoacidité et oxobasicité

L'anion oxyde O^{2-}, présent dans de nombreux composés (oxydes métalliques, oxoanions, eau…) est extrêmement basique. Il existe ***à l'état « libre »*** en solution dans le sel fondu LiCl-KCl, la formation de Li_2O ou K_2O étant notamment négligeable. Par analogie avec les réactions acido-basiques de Brönsted, il a été développé une systématique des réactions mettant en jeu O^{2-}, réactions d'***oxoacidité***, entre un oxoacide et une oxobase selon :

$$\text{oxobase} \rightleftharpoons \text{oxoacide} + O^{2-}$$

Les réactions d'oxoacidité peuvent influer sur d'autres systèmes réactionnels, notamment d'échange d'électrons, et forment la partie essentielle de la chimie dans les sels fondus.

1 - Etude générale de l'oxobasicité

a - A quel type de basicité appartient O^{2-} ?

b - Avec quel composé peut-il réagir ?

2 - Exemple de couples

a - Dans le cas du couple Mg^{2+}/ MgO, quelle est l'espèce pouvant être qualifiée d'oxobase et d'oxoacide ?

b - L'eau et l'alumine Al_2O_3 peuvent être considérées comme des amphotères d'oxoacidité. Sachant que dans le cas de l'eau, les différentes espèces sont H^+, H_2O et HO^- alors que dans celui de l'alumine, il s'agit des composés AlO_2^-, Al_2O_3 et AlO^+, écrire les différents équilibres d'oxoacidité montrant le caractère amphotère de ces deux espèces.

3 - Mesure du niveau d'oxoacidité d'un sel fondu

Afin de caractériser le niveau d'oxoacidité d'un sel fondu, on définit pO^{2-} :

$$pO^{2-} = -log_{10}(m_{O^{2-}}) \quad \text{avec } m_{O^{2-}} \text{ molalité des ions } O^{2-} \text{ (en mol·kg}^{-1}\text{)}$$

pO^{2-} peut être mesurée à partir d'électrodes appropriées telle que Pt / NiO(s) / Ni(s).

a - Donner l'équation de l'équilibre électrochimique entre NiO(s) et Ni(s) dans le sel fondu.

b - La chaîne électrochimique, Pt / NiO(s) / Ni(s), constitue-t-elle une électrode indicatrice en ion O^{2-} ? Justifier.

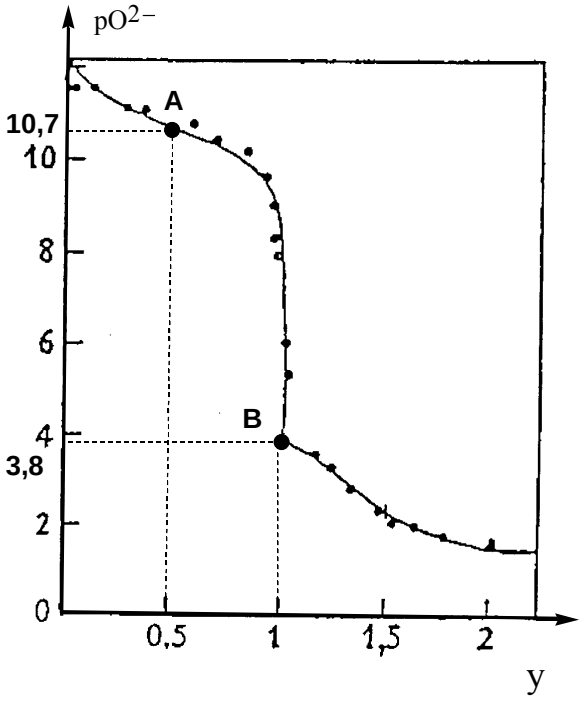
4 - Dosage d'oxoacidité

On dose à 743 K, dans le sel fondu LiCl-KCl, une solution de $AlCl_3$ par une solution de Na_2CO_3, les espèces étant totalement dissociées en leurs ions constitutifs dans le sel fondu. On précise que CO_3^{2-} est une monooxobase forte. Dans les conditions du dosage, on admet que les seules formes de l'aluminium à considérer sont : Al^{3+}, AlO^+ et $Al_2O_3(s)$. On notera K_d et K_s les constantes d'équilibre des réactions suivantes dans le sel fondu LiCl-KCl à 743 K :

$$AlO^+ \overset{K_d}{\rightleftharpoons} Al^{3+} + O^{2-} \qquad \textbf{(1)}$$

$$Al_2O_3(s) \overset{K_s}{\rightleftharpoons} 2\,Al^{3+} + 3\,O^{2-} \qquad \textbf{(2)}$$

Tournez la page S.V.P.



$$y = \frac{n^{versé}_{CO_3^{2-}}}{n^{initial}_{Al^{3+}}}$$

Courbe de dosage de Al^{3+} par le carbonate de sodium dans le sel fondu LiCl-KCl

a - Que signifie dans le cas des ions carbonate le terme de monooxobase forte ?

b - Expliquer qualitativement le sens de variation de pO^{2-} au cours du dosage.

c - Un exemple de courbe de dosage de Al^{3+} est donné ci-dessus. On y représente $pO^{2-} = f(y)$, y étant le rapport du nombre de moles de carbonate de sodium versé sur le nombre de moles d'ions Al^{3+} à doser. Ecrire l'équation-bilan ayant lieu en début de dosage.

Que se passe-t-il au point B ?

d- Donner les expressions de pO^{2-} en fonction de K_d, K_s et $m^{initial}_{Al^{3+}}$ aux points caractéristiques **A** et **B** de la courbe de dosage, avec $m^{initial}_{Al^{3+}}$, molalité initiale de Al^{3+}.

e - En déduire alors les valeurs numériques de K_d et K_s, sachant que $m^{initial}_{Al^{3+}} = 0{,}073$ mol·kg^{-1}.

III - <u>Etude du comportement de l'américium dans l'eutectique LiCl-KCl à 743 K</u>

1 - Diagramme de répartition de l'américium

Le diagramme de répartition de l'américium (III) dans le sel fondu LiCl-KCl à 743 K est schématiquement représenté ci-après. Il présente 4 domaines principaux correspondant aux espèces Am^{3+}, AmO^+, AmOCl(s) et Am_2O_3(s) :

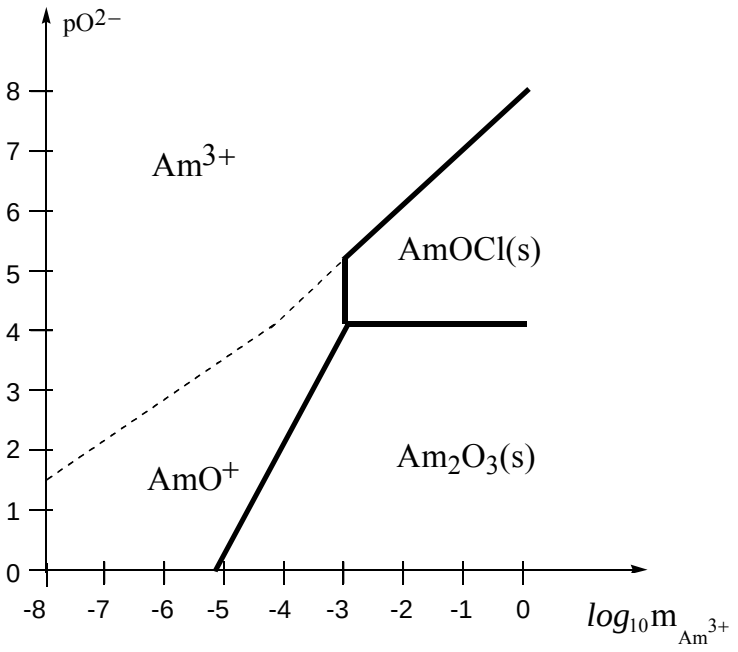


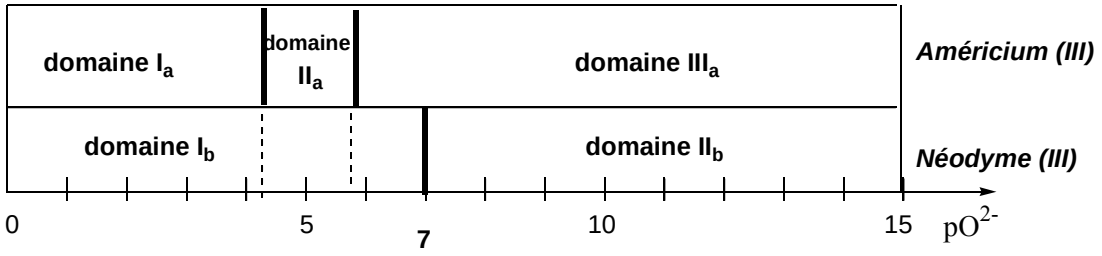
Diagramme de répartition de Am(III) dans le sel fondu LiCl-KCl à 743 K

a - A partir de quelle valeur de pO^{2-} est-il possible de récupérer l'américium sous forme solide pour une molalité en américium (III) de 10^{-4} mol·kg^{-1} ?

b - Sous quelle forme est-il récupérable ?

2 - Séparation de l'américium

On souhaite séparer l'américium (III), qui contribue de façon prépondérante à la radiotoxicité à long terme des déchets nucléaires, des autres éléments présents dans le milieu, notamment du néodyme (III) dans le sel fondu LiCl-KCl. Ce dernier existe uniquement sous les formes Nd^{3+} et $NdOCl(s)$.



Influence de l'oxoacidité sur la précipitation des chlorures d'américium et de néodyme dans le sel fondu LiCl-KCl à 743 K

a - Attribuer sur la figure ci-dessus les domaines de prédominance des différentes espèces en américium (III) et néodyme (III) pour $m_{Am^{3+}} = 3{,}5{\cdot}10^{-3}\,mol{\cdot}kg^{-1}$ et $m_{Nd^{3+}} = 0{,}09\,mol{\cdot}kg^{-1}$ en fonction de pO^{2-}.

b - Pour quelles valeurs de pO^{2-} est-il possible de séparer l'américium et le néodyme ? Préciser alors la méthode de séparation.

Tournez la page S.V.P.

3 - Etude du diagramme potentiel-oxoacidité de l'américium dans l'eutectique LiCl-KCl

Le diagramme est tracé pour des molalités à 743 K $m_{Am^{3+}} = m_{Am^{2+}} = 10^{-2}\,mol{\cdot}kg^{-1}$.

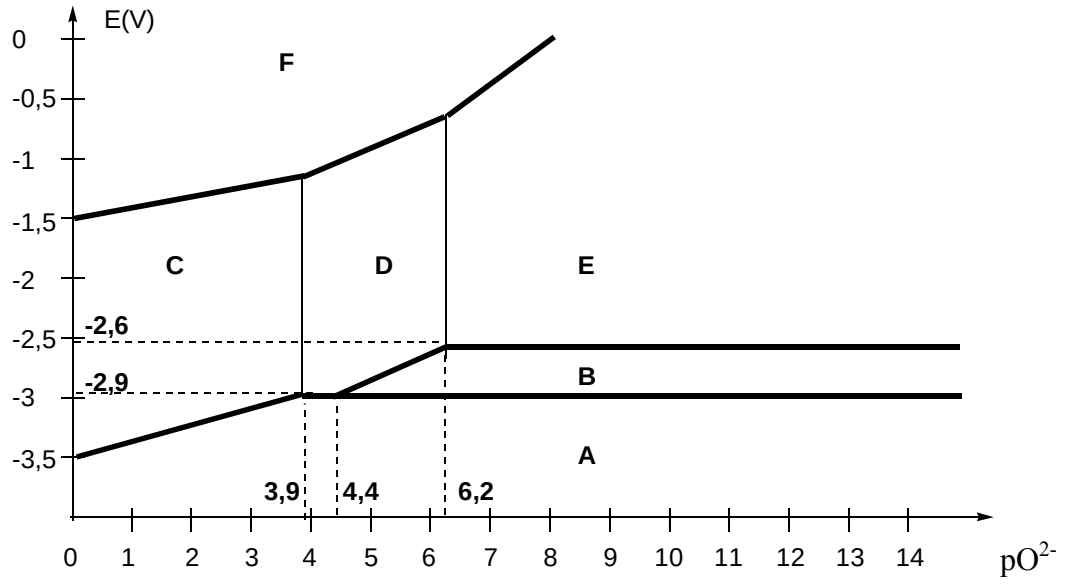


Diagramme potentiel-oxoacidité de l'américium dans l'eutectique LiCl-KCl à 743 K

a - Attribuer, qualitativement, à chacune des espèces de l'américium, $AmO_2(s)$, Am(III), Am^{2+} et $Am(s)$ un domaine de prépondérance.

b - Déterminer théoriquement la valeur de la pente de la frontière entre AmOCl(s) et Am^{2+}.

c - Que dire de la stabilité de Am^{2+} ? Quelles sont les réactions possibles en fonction de pO^{2-} ?

d - Lors de la récupération, à partir de solution d'américium (III), du métal sur cathode solide inerte, l'américium électrodéposé pourrait être consommé. Quelles sont les réactions possibles de consommation de l'américium en fonction de pO^{2-} ? Conclure.

4 - Stabilité des complexes fluorés d'américium

Afin d'éviter ces dernières réactions, on ajoute au sel fondu des ions fluorure F^-. On admet que seul l'américium (III) forme divers complexes fluorés d'indice de coordination *i*.

On définit $\alpha_{Am(III)(F)}$, le coefficient de complexation de Am^{3+}, $\alpha_{Am(III)(F)} = \dfrac{m^T_{Am(III)}}{m_{Am^{3+}}}$ où $m^T_{Am(III)}$ et $m_{Am^{3+}}$ représentent respectivement les molalités totales d'américium (III) et des ions non complexés.

a - Quelle est la condition à vérifier sur les potentiels des couples d'oxydoréduction mis en jeu pour éviter ces réactions de consommation de l'américium (III) électrodéposé ?

b - En déduire que la condition à vérifier pour que la réaction de consommation de l'américium électrodéposé n'ait pas lieu est :

$$\left(E^\circ_{Am^{3+}/Am^{2+}} - E^\circ_{Am^{2+}/Am}\right) \leq \frac{ln10 \cdot R \cdot T}{F} log \frac{\alpha_{Am(III)(F)} m^{3/2}_{Am^{2+}}}{m^T_{Am(III)}}$$

Partie B

Les parties I, II et III sont indépendantes

Le bulnésol est un sesquiterpène de la famille des guaiazulènes qui entre dans la composition d'huiles essentielles extraites d'arbres. Son squelette de type hydroazulénique est constitué de deux cycles accolés à sept et cinq atomes de carbone. Marshall et coll. ont réalisé en 1969 une élégante synthèse du bulnésol racémique (*Tetrahedron* **1969**, *25*, 2159) ayant comme précurseurs potentiels

des composés bicycliques pontés de type **I** qui possèdent un squelette bicyclo[4.3.1]décane (**schéma 1**).

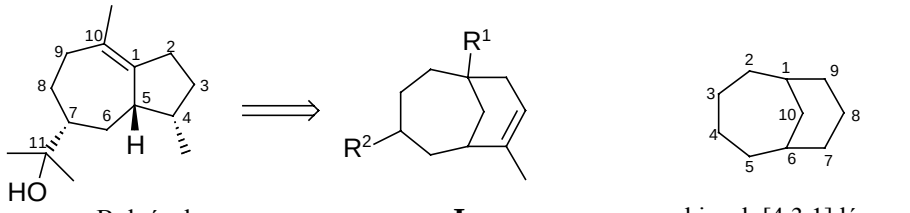


Schéma 1

NB : - Dans tout la suite du problème, on nommera molécule **bicyclique pontée** toute molécule qui possède un squelette de base de type bicyclo[4.3.1]décane. Les chiffres 4, 3, 1 correspondent au nombre d'atomes de carbone dans chaque branche des ponts. Une molécule **bicyclique non pontée** possède deux cycles accolés selon une liaison carbone-carbone comme le bulnésol.

- Les numérotations utilisées sont celles indiquées sur les formules du **schéma 1**.

I - <u>Généralités</u>

1 - Représenter la formule développée du cyclopentadiène et celle de l'anion 1,3-cyclopentadiényle. Ces composés sont-ils aromatiques ? Justifier votre réponse.

2 - Représenter de même le 1,3,5-cycloheptatriène et le cation 1,3,5-cycloheptatriényle. Ces composés sont-ils aromatiques ? Justifier votre réponse.

3 - L'azulène est un composé bleu intense possédant la formule brute $C_{10}H_8$. C'est un isomère du naphtalène qui comporte deux cycles, un caractère aromatique et présente un moment dipolaire appréciable de 0,8 D. Donner sa formule semi-développée. Justifier l'existence d'un moment dipolaire.

Les ions énolates sont des nucléophiles. Les énolates attaquent de manière réversible le carbone des carbonyles d'aldéhydes ou de cétones (réaction d'aldolisation).

4 - Qu'est-ce qu'un ion énolate ? Dans quelles conditions expérimentales le forme-t-on ?

5 - Rappeler en prenant pour exemple le propanal ce qu'est une réaction d'aldolisation. Ecrire le bilan de la réaction et décrire les conditions expérimentales. Donner le mécanisme de l'aldolisation. Qu'appelle-t-on crotonisation ?

Tournez la page S.V.P.

Les énolates et les nucléophiles carbonés apparentés peuvent s'additionner de façon conjuguée sur les composés carbonylés α,β-insaturés (addition 1,4). Cette réaction qui permet de former une nouvelle liaison C–C est connue sous le nom d'addition de Michael.

Lorsqu'un mélange de cyclohex-2-én-1-one et de malonate d'éthyle est traité par une quantité catalytique d'éthanolate de sodium dans l'éthanol, la réaction ci-après a lieu (**schéma 2**).

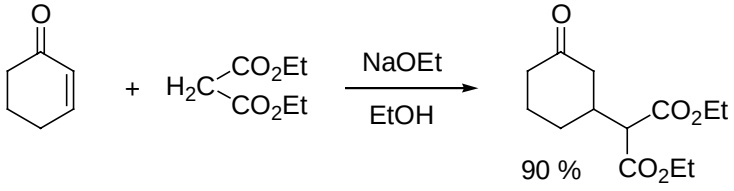


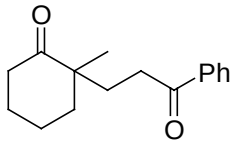
Schéma 2

6 - Proposer un mécanisme pour cette réaction.

7 - Pourquoi n'est-il pas nécessaire d'utiliser une quantité stoechiométrique de base dans cette réaction ?

Cette réaction peut avoir lieu avec de simples cétones.

8 - Proposer une synthèse de la 1,5-dicétone **1** mettant en jeu une réaction d'addition de type Michael.



1

L'utilisation de la méthylvinyl cétone (but-1-én-3-one) comme accepteur de Michael permet de combiner la réaction d'addition de Michael et la réaction d'aldolisation ce qui aboutit à la formation d'un nouveau cycle. Cette séquence porte le nom d'annellation de Robinson. Un exemple d'annellation de Robinson est donné dans le **schéma 3**.

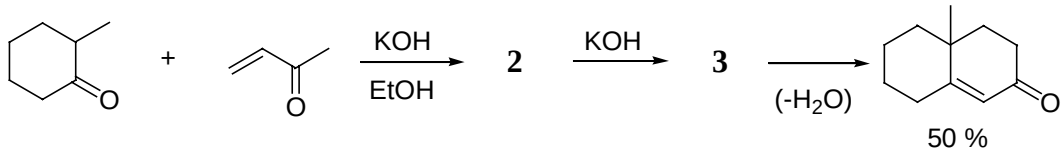


Schéma 3

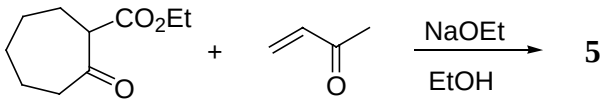
9 - Ecrire les formules semi-développées des produits intermédiaires **2** et **3**. Donner le mécanisme de formation de **2** et **3**. Pourquoi **3** conduit-il directement au produit d'élimination ?

Les différentes réactions qui viennent d'être rappelées vont être utilisées dans la synthèse du bulnésol.

II - <u>Synthèse du bulnésol : études préliminaires</u>

1 - Combien le bulnésol possède-t-il de carbones asymétriques ? Donner leur configuration absolue à l'aide des règles de Cahn, Ingold et Prélog en justifiant.

Le β-cétoester **4** est traité par la méthylvinyl cétone en présence d'éthanolate de sodium pour fournir **5** ($C_{14}H_{22}O_4$) qui ne possède pas en infra-rouge d'absorption entre 3000 et 3500 cm^{-1}.



4

Schéma 4

2 - Donner la formule semi-développée de **5**.

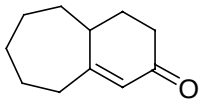
Le composé **5** est soumis à une réaction d'aldolisation intramoléculaire suivie de crotonisation en milieu acide. Deux composés sont ainsi formés. Le produit majoritaire **6** (83%) est une molécule bicyclique "pontée" de formule brute ($C_{14}H_{20}O_3$). Le produit minoritaire **7**, isomère de **6**, est aussi une molécule bicyclique mais de type "non pontée".

	RMN ^{1}H (δ)	IR (ν)
Données spectrales <u>partielles</u> de **6**	CH_3 ; triplet ; 1,28 ppm CH_3 ; singulet ; 1,69 ppm	bande à 1740 cm^{-1} bande à 1710 cm^{-1}

3 - Donner les formules semi-développées de **6** et **7**.

Pour éliminer le produit **7**, le mélange des composés **6** et **7** est soumis à une réaction de saponification qui conduit aux produits **8** (issu de **6**) et **9** (issu de **7**) qui sont aisément séparés au niveau des traitements.

<u>*Protocole expérimental*</u> : *Le mélange de **6** et **7** est chauffé à reflux avec de la potasse (KOH) en excès dans le méthanol pendant 24 heures. Après refroidissement du mélange réactionnel, celui-ci est dilué avec de l'eau et extrait avec de l'éther. La phase organique est lavée avec un peu de solution aqueuse de soude à 10 %, de l'eau et enfin de l'eau saturée en NaCl. Après séchage de la phase organique sur $MgSO_4$, filtration et évaporation sous vide, le résidu obtenu fournit par distillation sous vide, l'énone **9**.*



9

*Les phases aqueuses alcalines sont rassemblées et acidifiées à froid avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique pour fournir l'acide carboxylique **8** qui précipite.*

4 - Ecrire le schéma réactionnel conduisant à **9**. De quel type de réaction s'agit-il ?

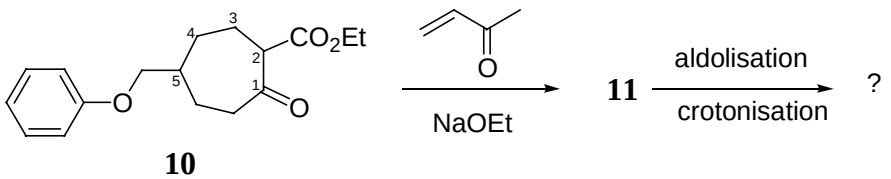
Tournez la page S.V.P.

5 - Donner la formule semi-développée de **8**. Pourquoi **6** ne subit-il pas le même type d'évolution que **7** ?

6 - Expliquer pourquoi les produits **8** et **9** sont facilement séparés lors des traitements, en reprenant chaque étape du mode opératoire et en précisant dans quelle phase se trouvent les différents composés et sous quelle forme.

III - <u>Synthèse du (±)-bulnésol</u>

Dans un premier temps la synthèse du (±)-bulnésol a été tentée à partir du β-cétoester **10** substitué en position C(5). Le traitement de **10** par l'éthanolate de sodium en présence de méthylvinyl cétone conduit quantitativement à la formation du composé **11** ne comportant pas de système bicyclique. Quand le composé **11** a été soumis à une réaction d'aldolisation-crotonisation en milieu acide sulfurique concentré, aucun produit n'a pu être isolé (**schéma 5**). Il semble que dans ce cas, il se forme des composés solubles dans l'eau qui sont perdus lors des traitements.



10

Schéma 5

Finalement, les auteurs ont pu réaliser la séquence réactionnelle souhaitée à partir du composé **12**, analogue de **11** substitué par un chlore sur le noyau aromatique (**schéma 6**). Le traitement de **12** par l'éthanolate de sodium en présence de méthylvinyl cétone conduit quantitativement à la formation

du composé **13** ne comportant pas de système bicyclique. La séquence aldolisation-crotonisation en milieu acide sulfurique concentré de **13** permet d'obtenir le composé bicyclique souhaité **14** ($C_{21}H_{25}O_4Cl$) de type **I**, avec un rendement de 66 %.

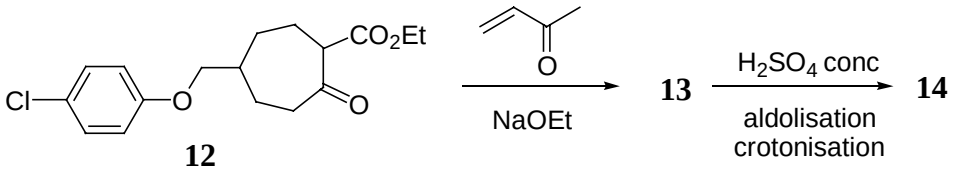


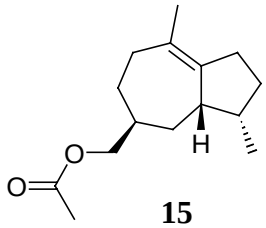
Schéma 6

1 - Donner les formules semi-développées de **11**, **13** et **14** sans tenir compte de la stéréochimie.

2 - Proposer une explication au résultat observé lors du traitement de **11** en milieu acide sulfurique concentré.

3 - Les auteurs ont pu résoudre ce problème en introduisant un groupement chloré sur le noyau aromatique. Quel est son rôle ? Le choix d'un chlore vous paraît-il judicieux ?

Le composé **14** a pu être transformé en 8 étapes en dérivé **15**.



15

Le traitement de **15** par $LiAlH_4$ permet d'obtenir **16** qui est soumis à une oxydation de Jones (CrO_3, H_2SO_4) pour fournir **17** qui est ensuite estérifié par le diazométhane (CH_2N_2) ce qui conduit à **18**.

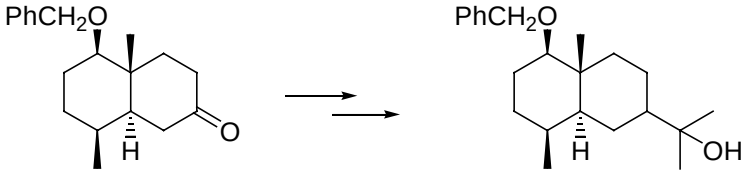
4 - Le diazométhane est habituellement représenté comme un hybride de résonance entre deux structures de Lewis. Ecrire ces deux structures. Proposer un mécanisme qui rende compte de la formation d'un ester RCO_2Me à partir d'un acide carboxylique traité par CH_2N_2.

5 - Donner les formules semi-développées de **16**, **17** et **18** en précisant leur stéréochimie.

6 - Deux étapes permettent de transformer **18** en bulnésol. Quelles sont-elles ? Préciser les réactifs nécessaires.

Une autre synthèse totale du bulnésol a été réalisée par Heathcock et Ratcliffe (*J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *97*, 1746), par réarrangement d'un squelette bicyclique. Un intermédiaire avancé de cette synthèse est le composé bicyclique **20** qui a été synthétisé à partir de la cétone bicyclique **19**.

7 - Proposer une suite de réactions permettant de transformer **19** en **20**.



19 **20**

Schéma 7

Tournez la page S.V.P.

DONNEES SPECTRALES

RMN ^{1}H : gamme de déplacements chimiques de **groupes méthyle** :

	CH_3-C	**CH_3**-C-O	**CH_3**-C=C	**CH_3**-O-C
δ ppm	0,90 – 1,10	1,20 – 1,45	1,55 – 2,10	3,20 – 3,50

INFRA-ROUGE : nombres d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels :

Groupe fonctionnel	**OH** libre	**OH** lié	**OH** acide carboxylique	**C=O** ester saturé acyclique	**C=O** acide carboxylique saturé aliphatique	**C=O** cétone saturée	**C=O** cétone α,β-insaturée
ν (cm^{-1})	3650-3590	3550-3450	3200-2500	1750-1735	1725-1700	1725-1705	1695-1675

Fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Diagrammes potentiel-pH
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/pc