Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2021, filière TPC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1, partie 1 : synthèse de la (R)-muscone à partir du citronellal
- Problème 1, partie 2 : justification de la voie de synthèse
- Problème 2, partie 1 : détection UV-visible
- Problème 2, partie 2 : séparation chromatographique
- Problème 2, partie 3 : la phase mobile méthanol-eau
- Problème 2, partie 4 : détection électrochimique
- Problème 2, partie 5 : analyse d'un après-rasage commercial

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tpc/2021/chimie

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

CONCOURS COMMUN INP

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE TPC

CHIMIE

Durée : 4 heures

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. 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.

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
- *Ne pas utiliser de correcteur.*
- *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*

Les calculatrices sont autorisées.

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants.

Des données sont disponibles à la fin de chaque problème.

Toute réponse devra être clairement justifiée.

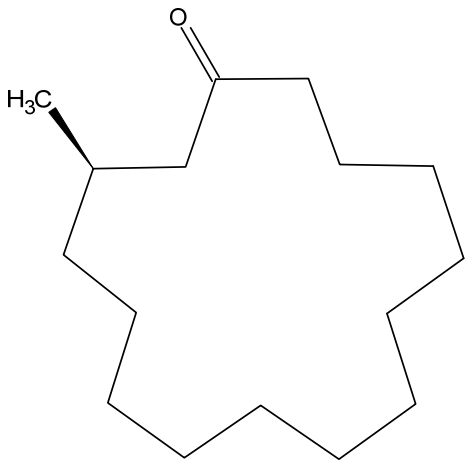
PROBLÈME 1

Le musc : de la Sibérie au laboratoire de chimie

Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le jugera nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.

Le musc est hautement prisé depuis l'Antiquité tant en médecine – les médecines orientales lui attribuent notamment des vertus antispasmodiques et aphrodisiaques – qu'en parfumerie – pour les sensations olfactives boisées et animales qu'il génère. Le prix d'un kilogramme de musc en grains se compte en dizaines de milliers d'euros.
Le musc est une sécrétion animale produite dans une poche spécifique d'un cervidé, le chevrotain porte-musc, pour marquer son territoire et signifier sa présence en période de rut. Il faut recueillir environ 40 poches pour obtenir un kilogramme de musc en grains. Pour cette raison, le chevrotain porte-musc a été chassé, tant et si bien qu'afin d'éviter sa disparition totale, il a été nécessaire en 1973 de réglementer son commerce et en 1974 de le déclarer " espèce vulnérable ".
Depuis le début du XX^{e} siècle, les chimistes se sont tournés vers l'étude du musc afin de trouver un moyen synthétique de le remplacer, pour la préservation de l'espèce et également pour des raisons économiques. En 1906, la molécule responsable du parfum caractéristique du musc a été isolée pour la première fois par le chimiste allemand Heinrich Walbaum (H. J. Walbaum, *J. Prakt. Chem.*, 1906, **73**, 488-493) : il l'a nommée muscone – la terminaison " one " reflétant la présence, dans cette molécule, de la famille fonctionnelle cétone qu'il y avait détectée. C'est le futur prix Nobel Leopold Ruzicka qui en a déterminé la formule semi-développée en 1926 (L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 1926, **9**, 715-729) et la suédoise Stina Ställberg-Stenhagen la configuration absolue (Ställberg-Stenhagen S., *Ark. Kemi*, 1951, **3**, 517) : la muscone naturelle est la (*R*)-(–)-muscone **1** donnée dans la **figure 1**.
C'est d'abord la synthèse du mélange racémique de cette molécule qui a été entreprise par les chimistes, puis, à la fin des années 1970, sont apparues les premières synthèses de (*R*)-(–)-muscone énantiomériquement pure.

Ce problème étudie sous ses aspects synthétique et cinétique une synthèse de la (*R*)-(–)-muscone **1**, proposée en 1998 par l'équipe du japonais Masayoshi Ando.



1

Figure 1 - La (*R*)-(–)-muscone **1**

Partie 1 - Synthèse de la (*R*)-(–)-muscone à partir du citronellal

La synthèse de la (*R*)-(–)-muscone énantiomériquement pure à partir du (+)-citronellal **2** commercial peut être réalisée selon une procédure proposée en 1998 (V.P. Kamat, H. Hagiwara, T. Suzuki, M. Ando, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1998, **1**, 2 253-2 254) selon la séquence réactionnelle ci-dessous, qui est étudiée dans cette partie (**schéma 1**).

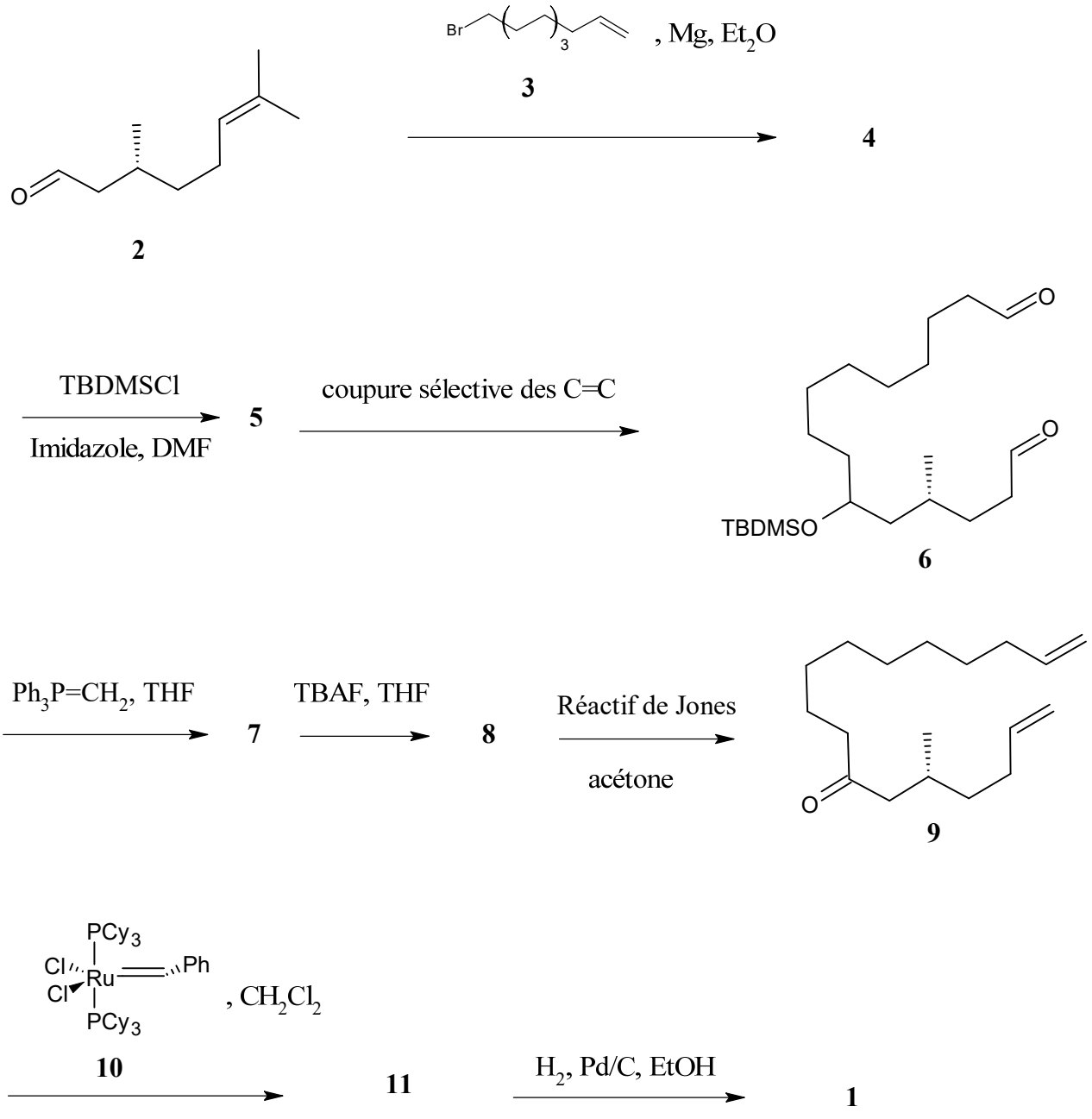


Schéma 1 - Synthèse de la (*R*)-(–)-muscone **1** à partir du (+)-citronellal **2**

Tout d'abord, le (+)-citronellal **2** est ajouté dans un réacteur contenant initialement un mélange du constituant chimique **3** et de magnésium Mg dans l'éther Et_2O. Le constituant chimique **4** obtenu après hydrolyse acide est mis à réagir avec du chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMSCl) en présence d'une base faible, l'imidazole, dans le diméthylformamide (DMF) : on obtient le constituant chimique **5**. Ce dernier est ensuite transformé en constituant **6** selon une séquence qui ne sera pas détaillée ici : cette séquence consiste en une coupure sélective au niveau des doubles liaisons carbone C=C du constituant **5** pour le transformer en dialdéhyde **6**.

Le constituant **6** est ensuite traité par le constituant $Ph_3P{=}CH_2$ dans le tétrahydrofurane (THF) pour obtenir le constituant **7**. Celui-ci, soumis à l'action du fluorure de tétra-*n*-butylammonium (TBAF), donne le constituant **8**, puis le constituant **9** après transformation dans l'acétone par le réactif de Jones, formé d'un mélange d'ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ et d'acide sulfurique H_2SO_4. Le constituant **9** est mis en présence d'une quantité catalytique du complexe de ruthénium **10**, le benzylidène-bis(tricyclohexylphosphine)dichlororuthénium, dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2). À l'issue de cette métathèse cyclisante, pendant laquelle on observe un dégagement gazeux, on obtient principalement un mélange, noté **11**, de deux constituants chimiques de formule $C_{16}H_{28}O$; on obtient également en bien plus faibles quantités des constituants chimiques de formule $C_{32}H_{56}O_2$. Après isolement, on traite le mélange **11** par du dihydrogène (H_2) en présence d'une très faible quantité de palladium sur charbon Pd/C dans l'éthanol (EtOH) : on obtient la (*R*)-(–)-muscone **1**.

Le pouvoir rotatoire spécifique d'une solution de concentration 0,9 $mol \cdot L^{-1}$ dans le méthanol du constituant obtenu à l'issue de la synthèse vaut $[\alpha]_D^{18} = -12{,}6\ dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot cm^{-3}$.

Q1. Donner tous les stéréoisomères de configuration du (+)-citronellal **2**. Préciser le(s) descripteur(s) stéréochimique(s) du(des) atome(s) de carbone asymétrique(s) du constituant **2**. Indiquer l'intérêt synthétique de partir d'une telle molécule pour synthétiser le constituant **1**.

Q2. Indiquer le(s) signal(aux) pertinent(s) à étudier en spectroscopie infrarouge pour savoir si le constituant **2** a bien été globalement transformé en constituant **1**. Indiquer comment on procéderait en pratique.

Q3. Le spectre infrarouge du (*S*)-citronellal est donné en fin de problème. Définir les grandeurs portées en abscisse et en ordonnée de ce spectre. Indiquer si ce spectre peut être exploité dans le cadre de la synthèse étudiée.

Q4. Donner la réaction qui modélise la transformation ayant lieu dans le réacteur contenant initialement un mélange du constituant **3** et de magnésium Mg dans l'éther Et_2O. Donner le nom du prix Nobel de chimie à qui l'on doit cette réaction.

Q5. Proposer un protocole permettant de réaliser la transformation précédente. On donnera le schéma du montage utilisé, des précisions sur les réactifs à utiliser et on décrira les opérations successives à mettre en œuvre. Les équations des réactions modélisant les transformations éventuellement invoquées à titre de justification seront données.

Q6. Indiquer le nom de la famille fonctionnelle à laquelle appartient le constituant $Ph_3P{=}CH_2$. Proposer un dérivé halogéné permettant d'obtenir ce constituant.

Q7. Représenter la formule topologique du constituant **7**. Nommer la réaction permettant de transformer le constituant **6** en constituant **7**.

Q8. Représenter la formule topologique du constituant **8**.

Q9. Donner le nom de la famille à laquelle appartient la réaction modélisant la transformation du constituant **8** en constituant **9**. Justifier la réponse.

Q10. Expliquer l'origine du dégagement gazeux observé lors de la métathèse cyclisante.

Q11. Représenter la formule topologique des deux constituants chimiques contenus dans le mélange **11** principalement obtenu à l'issue de la métathèse cyclisante. Expliquer la formation de sous-produits de formule $C_{32}H_{56}O_2$.

Q12. Expliquer le rôle du palladium sur charbon Pd/C dans la transformation du constituant **11** en constituant **1**. Proposer un mécanisme rendant compte de cette transformation.

Q13. Expliquer l'intérêt de l'étape de transformation du constituant **4** en constituant **5**.

Q14. Définir ce que représente le pouvoir rotatoire d'un constituant chimique. Analyser la valeur du pouvoir rotatoire spécifique du produit obtenu à l'issue de la synthèse.

La séquence réactionnelle sur laquelle se base la métathèse cyclisante a été élucidée par le chimiste français Yves Chauvin (**schéma 2**), puis complétée par Robert Grubbs dans le cas de l'utilisation du constituant **10** (**schéma 3**). Tous les deux ont reçu en 2005 le prix Nobel de chimie pour leurs travaux dans ce domaine.

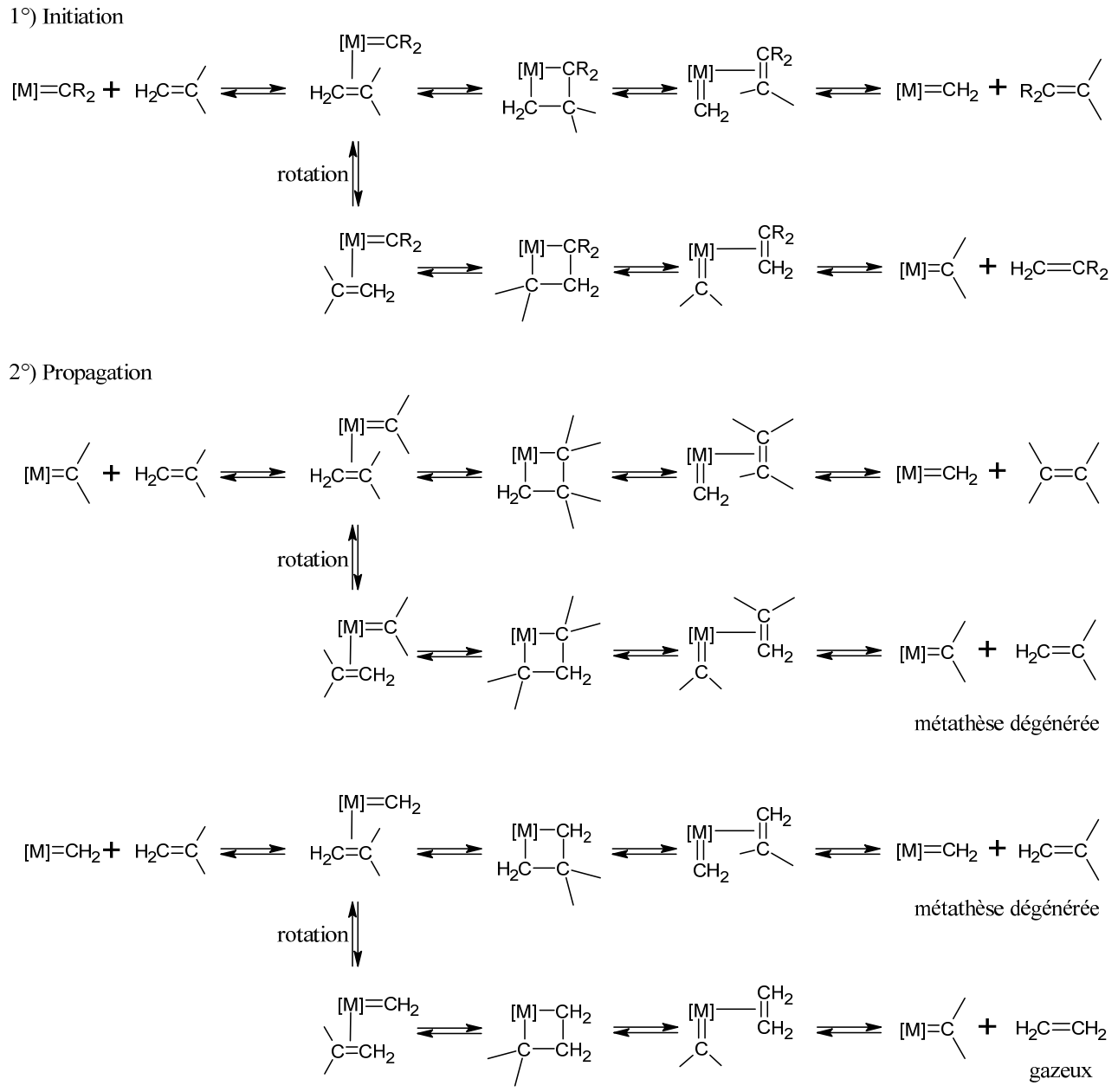
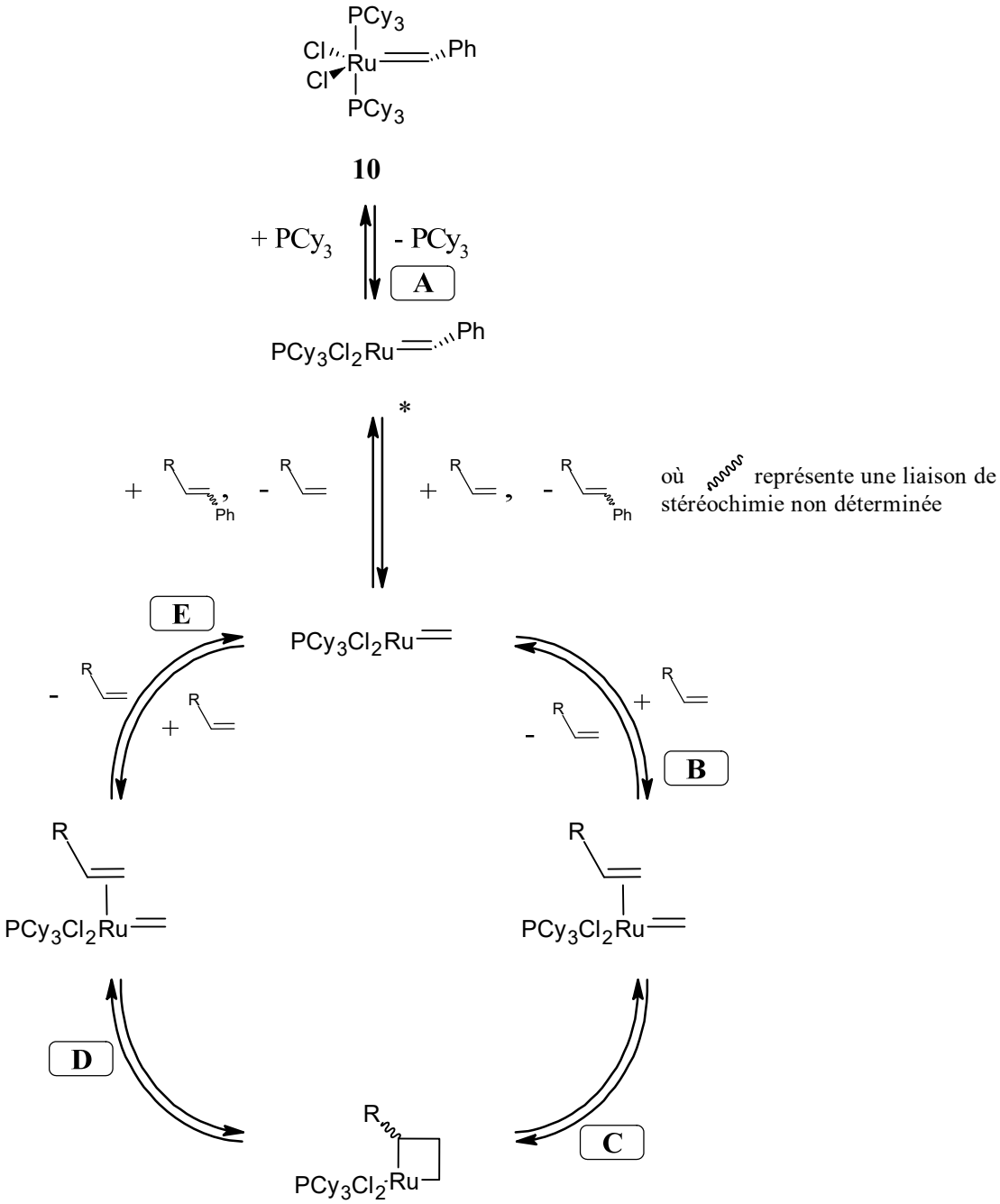


Schéma 2 - Séquence réactionnelle de Chauvin de la métathèse cyclisante ;
[M]=CR_2 représente tout complexe alkylidène-ruthénium analogue à **10**
(d'après Astruc D., *L'Actualité chimique*, 2004, **273**, 3-11)

Q15. Expliquer l'expression " métathèse dégénérée " utilisée dans la séquence réactionnelle de Chauvin (**schéma 2**).

Q16. Dans le cycle catalytique mettant en jeu le constituant **10** (**schéma 3)**, identifier le précurseur de catalyseur ainsi que le catalyseur.

Q17. Nommer les actes élémentaires notés de **A** à **E** du **schéma 3**.



* différentes étapes d'initiation, d'après le mécanisme de Chauvin

Schéma 3 - Exemple de cycle catalytique, ici dans le cas d'une métathèse dégénérée

Partie 2 - Justification de la voie synthèse employée

Avant la synthèse de la (*R*)-(–)-muscone par Kamat et coauteurs, une voie de synthèse plus courte avait d'abord été envisagée (**schéma 4**). Elle a été abandonnée car le constituant chimique **13** obtenu, sous la forme d'un solide cireux, différait de celui escompté.

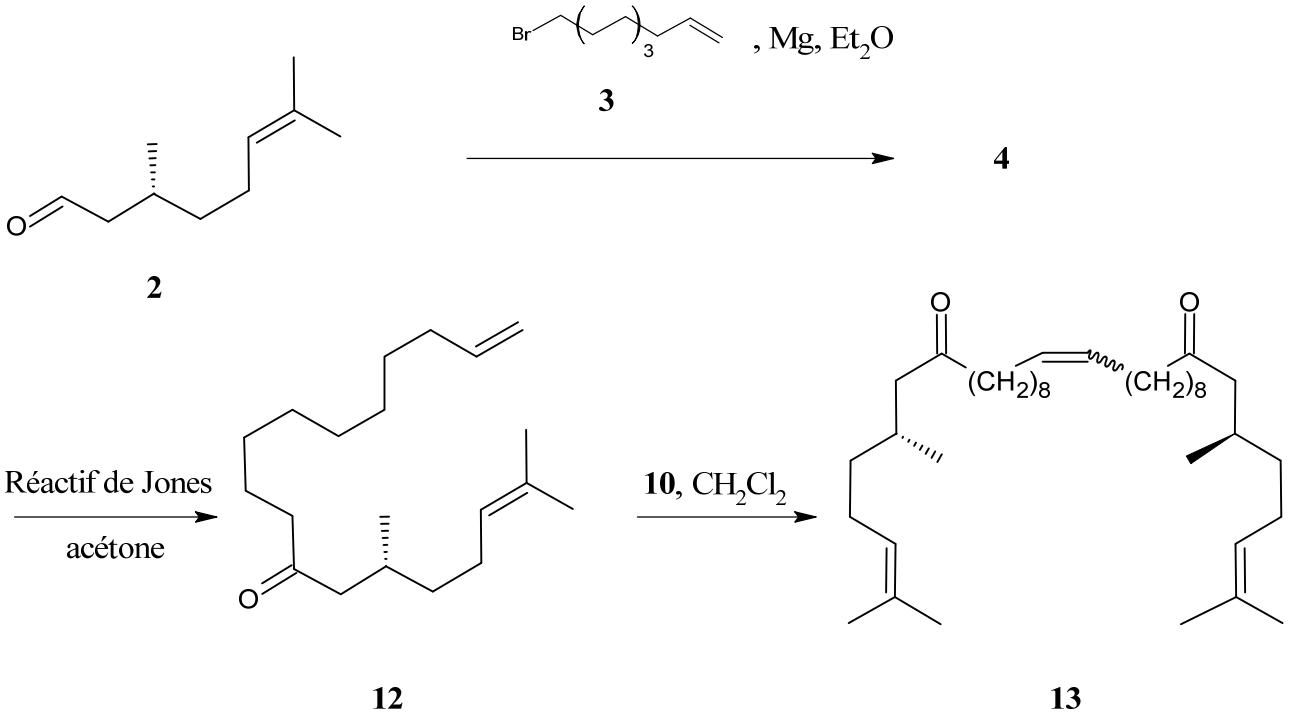


Schéma 4 - Tentative infructueuse de synthèse de **1** à partir du (+)-citronellal **2**

Pour expliquer ce résultat, ces chimistes ont invoqué une étude réalisée précédemment dans l'équipe de Grubbs (Kirkland T., Grubbs R., *J. Org. Chem.,* 1997, **62**, 7310-7318), dans laquelle des expériences de métathèse cyclisante ont été réalisées à partir de deux complexes alkylidène-métal différents, **10** et **14** (**figure 2**).

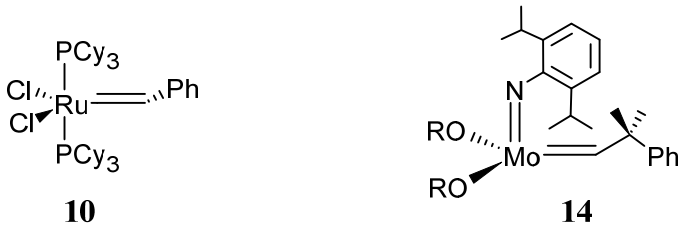


Figure 2 - Complexes alkylidène-métal **10** et **14**

Dans ces expériences, différents substrats de métathèse cyclisante sont employés et les rendements en produit de la transformation intramoléculaire sont donnés dans le **tableau 1**, en fonction de l'utilisation de l'un ou l'autre des complexes alkylidène-métal **10** et **14**. Dans ce tableau, G désigne le groupement $–CO_2Et$.

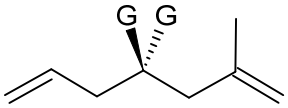
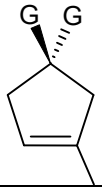
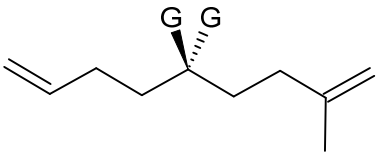
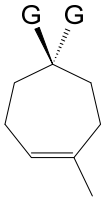
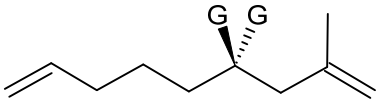
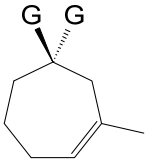
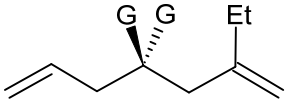
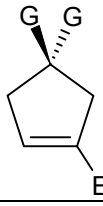
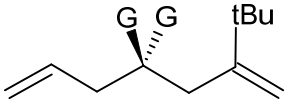
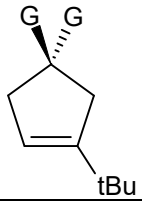
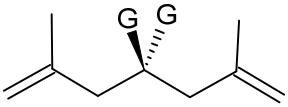
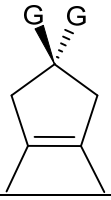
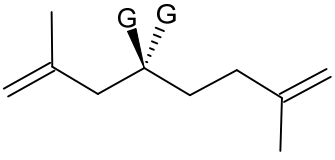
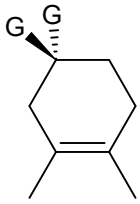
Expérience	*Substrat*	*Produit*	*Rendement avec* **10**	*Rendement avec* **14**
1			93 %	100 %
2			96 %	100 %
3			25 %	96 %
4			93 %	100 %
5			0 %	96 %
6			0 %	93 %
7			0 %	61 %

Tableau 1 - Expériences menées par Kirkland et Grubbs

Q18. Donner l'équation de la réaction modélisant la transformation décrite dans l'*expérience 1* du **tableau 1**.

Q19. Expliquer la différence de rendement obtenu avec le complexe **10** en passant de l'*expérience 2* à l'*expérience 3*.

Q20. Au regard *des expériences 2 à 7*, expliquer que l'observation faite à la question précédente peut être généralisée. Indiquer le type de contrôle sous lequel les métathèses de ces expériences ont *a priori* été réalisées.

Q21. Indiquer si l'utilisation du complexe **14** conduit à la même conclusion. Comparer la sélectivité des complexes **14** et **10**.

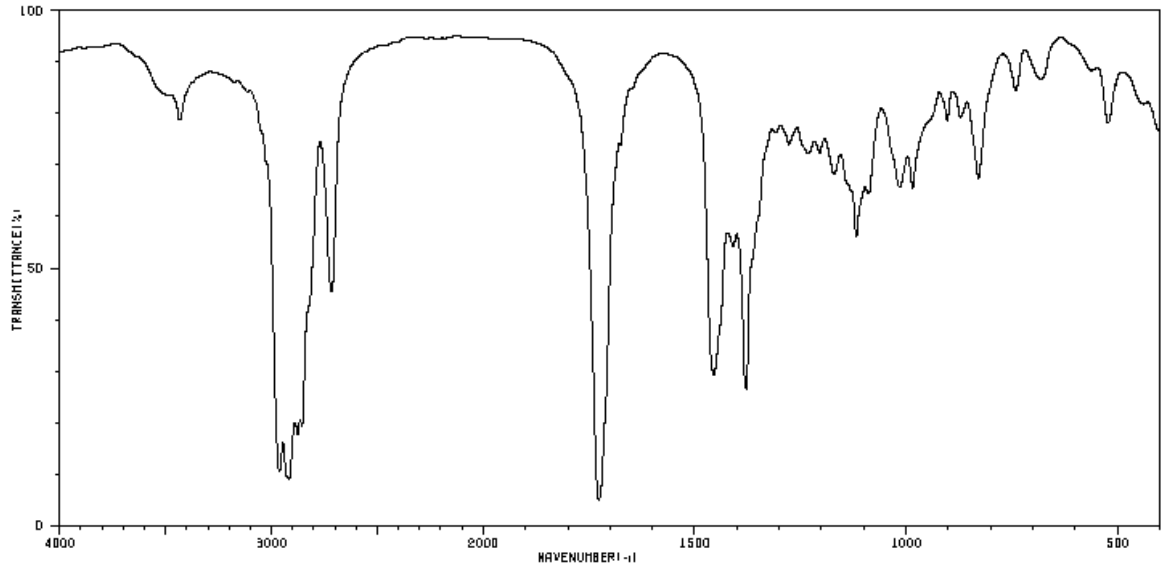
Q22. Expliquer finalement pourquoi la voie de synthèse à partir du (+)-citronellal **2**, selon la procédure proposée en 1998 (**schéma 1**), est plus favorable à l'obtention du constituant **1** que celle de la voie de synthèse plus courte (**schéma 4**).

Données relatives au problème 1

Pouvoir rotatoire spécifique de la (*R*)-(–)-muscone de référence
$[\alpha]_D^{18} = -12{,}5\ \text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$
(mesuré sous la forme d'une solution de concentration 5,0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le méthanol)

Données INFRAROUGE

Spectre infrarouge du (*S*)-citronellal *(source : SDBS)*



Nombre d'onde (cm^{-1})	3 434	2 962	2 917	2 874	2 856	2 716	1 727	1 466	1 409
Transmittance (%)	77	10	8	17	18	43	4	28	52
Nombre d'onde (cm^{-1})	1 378	1 277	1 231	1 204	1 171	1 118	1 088	1 015	995
Transmittance (%)	25	70	70	70	66	63	62	62	62
Nombre d'onde (cm^{-1})	903	871	829	741	682	533	523	512	
Transmittance (%)	77	77	64	81	84	79	74	79	

Absorption infrarouge pour certaines vibrations d'élongation

Liaison	*Nombre d'onde (cm^{-1})*	*Intensité*
O-H alcool libre	3 580 - 3 670	*forte*
O-H alcool lié	3 200 - 3 400	*forte*
C=O aldéhyde	1 720 - 1 740	*forte*
C=O cétone	1 700	*forte*

PROBLÈME 2

Chimie analytique et contrôle d'innocuité d'un après-rasage

La " mousse de chêne " est un lichen, *Evernia Prunastri*, dont les extraits sont utilisés en parfumerie pour leur odeur boisée, en particulier dans les après-rasages ou les parfums pour homme. Ces extraits de mousse de chêne sont des mélanges complexes contenant naturellement plus de 170 substances. De nouvelles molécules viennent encore enrichir ces mélanges au cours des procédés d'extraction appliqués à la matière première. C'est par exemple le cas de l'atranol **1** et du chloroatranol **2** (**figure 3**) : lors de l'étape d'extraction, ils se forment à partir de l'atranorine et de la chloratranorine, deux molécules naturellement présentes dans la mousse de chêne.



1 **2**

Figure 3 - Atranol **1** et chloroatranaol **2**

Dans le monde de la parfumerie, il a été observé que la mousse de chêne était responsable de la majorité des cas de sensibilisation et d'allergies par contact. L'atranol **1** et le chloroatranol **2** ont été identifiés comme les principales molécules à l'origine de ces effets. Par conséquent, la vente de produits cosmétiques contenant ces deux molécules est interdite depuis 2019. Il est donc nécessaire de pouvoir disposer de méthodes analytiques permettant aux autorités compétentes de contrôler l'absence de ces molécules dans les produits cosmétiques mis sur le marché.
Dans ce problème, on étudie une méthode, proposée par Griet Boeye et coauteurs, permettant de détecter et, le cas échéant, de quantifier, la présence d'atranol et de chloroatranol dans des produits cosmétiques à base de solutions hydroalcooliques, comme des après-rasages ou des parfums (Boeye G., Gismera M.J., Sevilla M.T., Procopio J.R., *Electroanalysis*, 2017, **29**, 116-122). La méthode consiste à isoler l'atranol et le chloroatranol de la solution hydroalcoolique à analyser, par chromatographie liquide haute performance (HPLC), puis à les quantifier à l'aide de deux méthodes de détection, la spectroscopie UV-visible et une méthode électrochimique.

Partie 1 - Optimisation de la méthode de détection UV-visible

Tout d'abord, Boeye et coauteurs ont réalisé une étude spectrophotométrique préliminaire afin de déterminer la meilleure longueur d'onde permettant la détection à la fois de l'atranol **1** et du chloroatranol **2**.
Dans ce but, deux solutions de référence d'atranol (respectivement de chloroatranol) noté AH, de concentration initiale $c = 0{,}10\ mol{\cdot}L^{-1}$ sont préparées en milieu tampon phosphate : l'une à pH = 2,5 et l'autre à pH = 9,8. Les spectres d'absorption UV-visible de ces deux solutions sont ensuite enregistrés entre 250 nm et 500 nm dans des cuvettes en quartz de longueur L = 1 cm.
Ces spectres sont donnés dans la **figure 4**. À pH = 2,5, on observe pour l'atranol (respectivement le chloroatranol) AH deux pics d'absorption à 284 nm et 350 nm (respectivement à 284 nm et 358 nm). À pH = 9,8, le spectre d'absorption est différent : on observe à nouveau deux pics d'absorption, mais à des longueurs d'ondes plus élevées. Cet effet, appelé bathochrome, est expliqué par le fait qu'à pH = 9,8, c'est la forme basique conjuguée de la molécule AH, notée A^-, qui prédomine.

Q23. Définir une solution tampon. Donner un schéma de Lewis de l'ion phosphate PO_4^{3-}, puis représenter son hybride de résonance, que l'on justifiera à partir de ses formes limites prépondérantes. Indiquer pourquoi cet ion, éventuellement accompagné d'autres constituants que l'on précisera, peut être utilisé pour élaborer des solutions tampons.

Q24. Dans le cas de l'atranol, proposer un schéma de Lewis de sa base conjugée A^-, l'ion atranolate. Déterminer les longueurs d'onde correspondant aux deux pics d'absorption de A^-.

Les énergies des OM frontalières de l'atranol et de l'atranolate conjugué sont données dans le **tableau 2**.

Q25. Expliquer si ces énergies permettent d'interpréter l'effet bathochrome observé lorsque l'on passe de l'atranol à l'atranolate.

Q26. Expliquer le choix du quartz comme matériau pour les cuvettes de spectrophotométrie, alors qu'il est plus fragile que des cuvettes en plastique et plus cher que des cuvettes en verre.

Q27. Dans le cas de l'atranol, déterminer, en justifiant la réponse, la longueur d'onde et le pH à choisir pour détecter au mieux ce constituant dans un échantillon. Même question dans le cas du chloroatranol.

Q28. Sachant que le dispositif complet d'analyse des produits cosmétiques utilisé par Boeye et coauteurs comprend un détecteur UV-visible permettant d'enregistrer en continu les valeurs d'absorbance à deux longueurs d'onde différentes, expliquer pourquoi ces chimistes ont finalement choisi de travailler en continu à 284 nm et 354 nm.

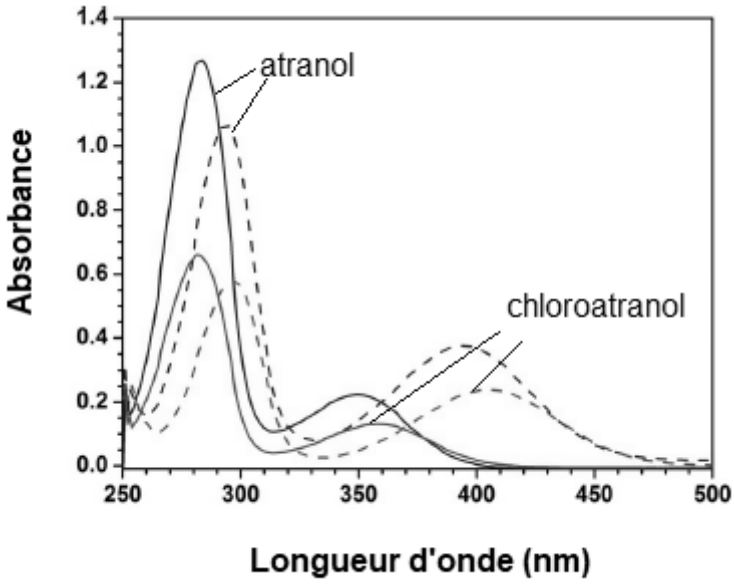


Figure 4 - Spectres d'absorption UV-visible de l'atranol **1** et du chloroatranaol **2** à pH = 2,5 (lignes pleines) et 9,8 (pointillés)
(source : Boeye et al., 2017)

Énergie (eV)	HO	BV
atranol	–10,1	–1,3
atranolate	–1,5	4,1

Tableau 2 - Énergies des OM frontalières de l'atranol et de son atranolate conjugué

Afin de mieux connaître l'atranol (respectivement le chloroatranol), Boeye et coateurs ont poursuivi leur étude spectrophotométrique pour déterminer la valeur du pK_a du couple AH/A^-, en supposant que, dans les conditions de leur étude, l'atranol (respectivement le chloroatranol) n'existait que sous ces deux formes conjuguées. Pour ce faire, ils ont préparé de nouvelles solutions de référence, toujours de concentration initiale c en atranol (respectivement en chloroatranol), à des pH allant de 2 à 12, puis ils ont enregistré les spectres de ces solutions.

Q29. À pH = 2, on suppose que la molécule étudiée ne se présente que sous sa forme AH. Pour une longueur d'onde λ fixée, en déduire l'expression de l'absorbance, notée Abs(AH), de la solution à ce pH, en notant $\varepsilon(AH)$ le coefficient d'absorption molaire spécifique de la forme AH à cette longueur d'onde. Expliquer l'hypothèse supplémentaire faite.

Q30. À pH = 12, on suppose que la molécule étudiée ne se présente que sous la forme A^-. Pour la même longueur d'onde λ, en déduire de même l'absorbance, notée $Abs(A^-)$, de la solution à ce pH, en notant $\varepsilon(A^-)$ le coefficient d'absorption molaire spécifique de la forme A^- à cette longueur d'onde.

Q31. Dans le même cadre d'hypothèses, pour un pH quelconque et à la même longueur d'onde λ, donner l'expression de l'absorbance Abs de la solution en fonction de $\varepsilon(AH)$, $\varepsilon(A^-)$, L, c et α, fraction molaire de la molécule étudiée se trouvant sous la forme A^-.
En déduire l'expression de α en fonction de Abs, Abs(AH) et $Abs(A^-)$.

Q32. Montrer qu'à la longueur d'onde λ fixée et pour un pH quelconque, on a :

$$pH = pK_a + \log \frac{Abs - Abs(AH)}{Abs(A^-) - Abs(AH)}.$$

Q33. En déduire une méthode pour obtenir la valeur du pK_a du couple AH/A^-.

L'exploitation des spectres a finalement permis à Boeye et coateurs d'en déduire :
$pK_a = 8{,}23 \pm 0{,}19$ pour l'atranol (respectivement $pK_a = 6{,}98 \pm 0{,}12$ pour le chloroatranol).

Partie 2 - Optimisation de la séparation chromatographique

La séparation de la solution hydroalcoolique à analyser est réalisée par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC pour l'abréviation anglaise). Cette méthode revêt des caractéristiques de la Chromatographie sur Couche Mince (CCM) et de la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG). Comme dans la première, les constituants d'un mélange liquide sont séparés selon leurs affinités respectives pour une phase stationnaire et une phase mobile liquide. Comme dans la seconde, la phase stationnaire est disposée à l'intérieur d'une colonne de séparation dans laquelle on fait circuler la phase mobile liquide. Cette colonne est précédée d'un dispositif d'injection et suivie d'un ou plusieurs détecteurs.

La phase stationnaire apolaire est composée de billes de silice SiO_2 greffées de façon covalente par des chaînes hydrocarbonées octadécyle (C18). La phase mobile polaire est formée d'un mélange de méthanol (CH_3OH) et d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 0,2 %. Le détecteur en sortie de colonne permet de mesurer en continu les absorbances du liquide à 284 nm et 354 nm.

On observe que les temps de rétention de l'atranol et du chloroatranol diminuent lorsque le pourcentage en méthanol de la phase mobile augmente. Cette diminution est plus importante pour le chloroatranol que pour l'atranol ; pour des pourcentages en méthanol supérieurs à 60 %, les deux constituants ne sont plus correctement séparés. Pour des pourcentages en méthanol inférieurs à 50 %, les temps de rétention deviennent trop élevés. Lorsque ce sont des solutions commerciales qui sont injectées, pour ces derniers pourcentages en méthanol, des problèmes de solubilisation de certains constituants apparaissent.

La phase mobile finalement retenue a pour composition {méthanol : solution aqueuse d'acide phosphorique à 0,2 %} 50 : 50 en volume. Elle mène à un temps de rétention de 6,0 min pour l'atranol et de 11,5 min pour le chloroatranol, comme on peut le voir sur les chromatogrammes de la **figure 5**. Sur cette figure, deux chromatogrammes sont visibles : une courbe supérieure, l'autre inférieure, détectées à deux longueurs d'onde différentes.

Q34. À l'aide des résultats obtenus dans la partie précédente, attribuer chaque courbe de la **figure 5** – la courbe supérieure d'une part, la courbe inférieure d'autre part – à sa longueur d'onde de détection respective.

Q35. Expliquer pourquoi la phase stationnaire C18 est dite apolaire et la phase mobile est dite polaire.

Q36. Expliquer pourquoi l'augmentation du pourcentage en méthanol dans la phase mobile fait diminuer les temps de rétention de l'atranol et du chloroatranol.

Q37. Indiquer l'intérêt d'une détection à deux longueurs d'ondes différentes.

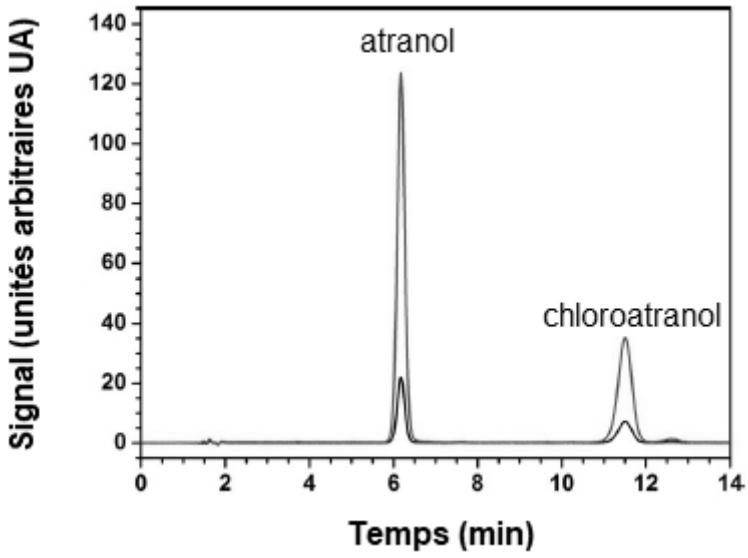


Figure 5 - Chromatogrammes d'une solution de référence
contenant de l'atranol **1** et du chloroatranaol **2**
Phase mobile : méthanol : solution aqueuse 50 : 50
Deux courbes correspondant à des détections à 284 nm et à 354 nm
(source : Boeye et al., 2017)

Partie 3 - Autour de la phase mobile chromatographique

Lors de l'optimisation de la séparation chromatographique, Boeye et coauteurs ont fait varier la composition de la phase mobile. La possibilité de cette variation s'obtient par l'étude du mélange binaire liquide méthanol-eau pouvant être vu comme un modèle simplifié de cette phase mobile.
Le diagramme binaire liquide-gaz à 101,3 kPa de ce mélange méthanol-eau a été obtenu expérimentalement (K. Kurihara, M. Nakamichi, K.Kojima, *J. Chem. Eng. Data*, 1993, **38**, 446–449) ; il est donné dans la **figure 6**.

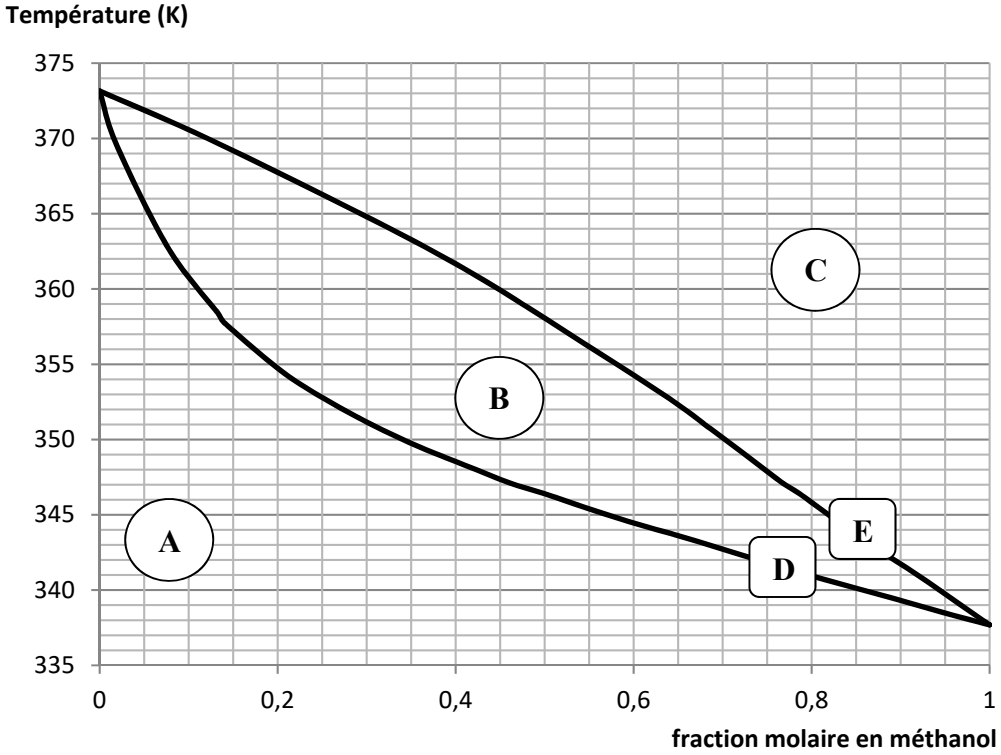


Figure 6 - Diagramme binaire liquide-gaz isobare du mélange méthanol-eau (p = 101,3 kPa)
(source : Kurihara et al., 1993)

Q38. Pour chaque domaine **A**, **B**, et **C** du diagramme binaire de la **figure 6**, identifier les phases ainsi que les espèces en présence. Nommer les courbes **D** et **E**.

Q39. Indiquer si le méthanol et l'eau sont miscibles à l'état liquide. En déduire les conséquences pour l'optimisation de la séparation chromatographique de Boeye et coauteurs dans la partie précédente.

Q40. À partir de considérations structurales sur les deux molécules, interpréter la miscibilité – ou l'absence de miscibilité – de l'eau et du méthanol.

On s'intéresse au comportement d'un mélange liquide M préparé à 20 °C à partir de 50 mL de méthanol et de 50 mL d'eau ; il modélise la phase mobile utilisée plus haut en HPLC.

Q41. Déterminer la fraction molaire en méthanol du mélange M.

Q42. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lorsqu'on chauffe le mélange M de façon lente et régulière entre 335 K et 375 K, en précisant les coordonnées des points pertinents. Sur chaque partie de la courbe, indiquer la variance à l'équilibre du système en présence, en détaillant sur un exemple le calcul permettant de l'obtenir.

Q43. Détailler la composition du liquide et du gaz en équilibre à 358 K. Donner les quantités de matière des constituants dans chaque phase.

Q44. Indiquer si la distillation fractionnée du mélange M permet de recueillir du méthanol pur en tête de colonne à distiller ou au bas de cette colonne. Donner le nombre de plateaux théoriquement nécessaires pour obtenir à partir de M un mélange de fraction molaire en méthanol supérieure à 0,95.

Pour savoir si le méthanol et l'eau constituent un mélange binaire idéal, on souhaite comparer le diagramme binaire isobare expérimental à celui qu'on obtiendrait en postulant l'idéalité du mélange. Il s'agit donc d'abord d'établir, si le mélange était idéal, les équations des courbes analogues aux courbes **D** et **E**.
À cette fin, on suppose que le mélange méthanol-eau est idéal en phase liquide et modélisable par un mélange idéal de gaz parfaits en phase gazeuse. La pression du système est fixée à p = 101,3 kPa.

Q45. Lorsque l'équilibre liquide-vapeur du mélange méthanol-eau, supposé idéal, est établi à une température T, montrer que pour chaque constituant noté C_i, on peut écrire :

$$\ln \frac{x_i^G p}{x_i^L p^\circ} = \ln K^\circ_i$$

avec x_i^G : fraction molaire de C_i en phase gazeuse,
x_i^L : fraction molaire de C_i en phase liquide,
p° : pression standard,
K°_i : constante thermodynamique d'équilibre relative à l'équilibre liquide-vapeur du constituant à T.

Q46. Rappeler la loi de Van't Hoff pour un équilibre de constante d'équilibre $K^\circ_i(T)$ caractérisé par l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_i^\circ$.

Q47. Déduire des deux questions précédentes que, pour l'équilibre liquide-vapeur sous p de chaque constituant C_i, on peut écrire :

$$\ln \frac{x_i^G}{x_i^L} = \frac{\Delta_{vap} H^\circ_i}{R} \left(\frac{1}{T_i^{éb}} - \frac{1}{T} \right)$$

avec $T_i^{éb}$: température d'ébullition de C_i sous p,
$\Delta_{vap} H^\circ_i$: enthalpie de vaporisation de C_i sous p,
R : constante du gaz parfait.

Les fonctions obtenues dépendent uniquement de T et permettent de tracer les courbes analogues aux courbes **D** et **E** mais pour un mélange gazeux méthanol-eau supposé idéal. On obtient alors le diagramme de la **figure 7**.

Q48. Indiquer si le mélange méthanol-eau est idéal.

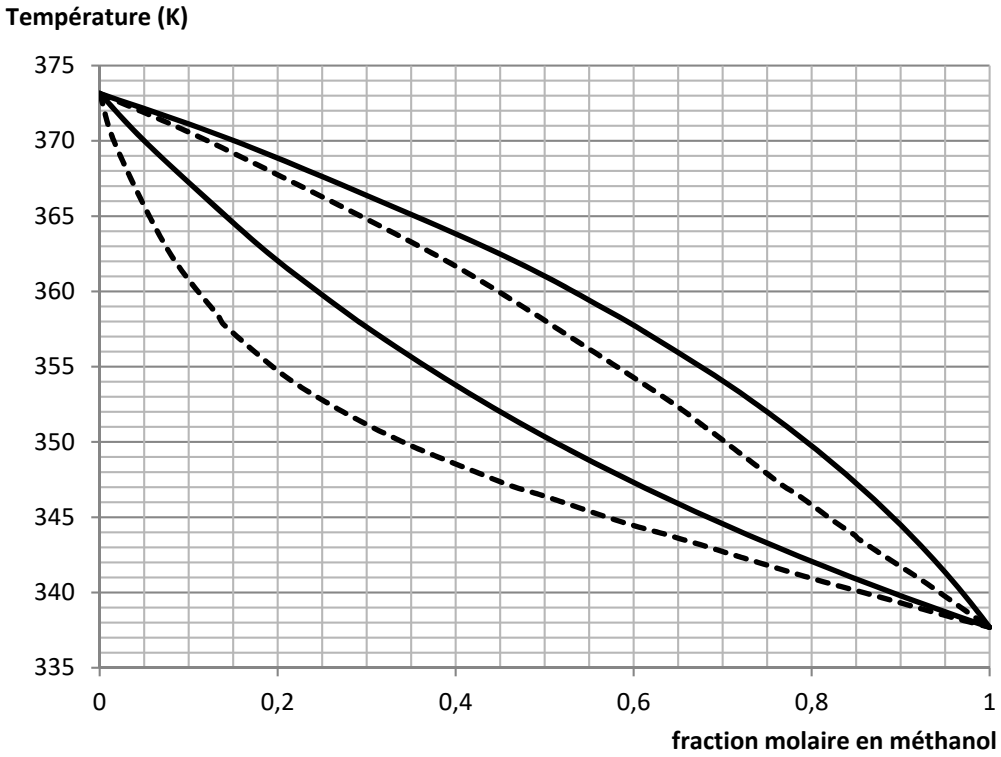


Figure 7 - Diagramme binaire liquide-gaz isobare du mélange méthanol-eau (p = 101,3 kPa) : valeurs calculées en supposant le mélange idéal
(traits pointillés : rappel des valeurs expérimentales)

Partie 4 - Détection électrochimique

Une détection électrochimique de l'atranol et du chloroatranol, complémentaire à la détection spectrophotomérique, a également été mise au point par Boeye et coauteurs.

Le système à trois électrodes utilisé comprend une électrode de travail au carbone vitreux, une contre-électrode en or et une électrode de référence Ag(s)/AgCl(s)/(solution aqueuse KCl 3 mol·L^{-1}). Cette électrode de référence contient de l'argent solide Ag(s), du chlorure d'argent solide AgCl(s), tous deux peu solubles, en contact avec une solution aqueuse à 3 mol·L^{-1} de chlorure de potassium KCl très soluble.
Le système à trois électrodes est relié à un potentiostat qui permet notamment de maintenir le potentiel de l'électrode de travail à la valeur désirée.

La solution de référence étudiée contient de l'atranol (respectivement du chloroatranol) dissous dans un mélange de méthanol MeOH et de solution aqueuse tamponnée.
Lorsque le potentiel est balayé entre 0,5 V et 1,2 V par rapport à l'électrode de référence utilisée, un courant d'oxydation est observé à partir de 1,1 V pour l'atranol (respectivement de 1,0 V pour le chloroatranol).

Q49. Représenter un schéma du système à trois électrodes utilisé. Dans ce système, expliquer le rôle de chaque électrode.

Le carbone vitreux possède une grande résistance thermique, une haute inertie chimique, un large domaine d'inertie électrochimique, une bonne conductivité électrique et une dureté comparable à celle du verre.

Q50. Définir un matériau vitreux. Expliquer l'intérêt du carbone vitreux pour la fabrication d'une électrode de travail.

Q51. Nommer le conducteur électronique de l'électrode de référence utilisée, ainsi que son conducteur ionique. Donner un couple rédox dont les espèces conjuguées sont toutes deux présentes dans cette électrode. En déduire l'expression du potentiel à l'équilibre à 298 K de cette électrode, en fonction des constantes à 298 K appropriées et de la concentration en ions chlorures présents dans la solution. Calculer sa valeur dans le cas de l'électrode utilisée par Boeye et coauteurs.

Q52. Le fabricant de l'électrode de référence annonce un potentiel de 0,21 V/ESH à 25 °C. Proposer une explication pour la différence observée entre cette valeur et celle calculée dans la question précédente.

Q53. Le couple $Ag^+(aq)/Ag(s)$ est rapide sur le conducteur électronique d'argent. En déduire l'allure de la courbe intensité-potentiel que l'on obtiendrait en étudiant un système constitué par cette électrode. Expliquer pourquoi cette électrode peut être utilisée comme électrode de référence.

Q54. On suppose que, dans les conditions de l'expérience de Boeye et coauteurs, seul l'atranol (respectivement le chloroatranol) est électroactif. Expliquer pourquoi la mesure de l'intensité du courant d'oxydation permet de doser ce composé. Proposer une méthodologie pratique permettant d'établir le lien entre le courant d'oxydation mesuré et la concentration en atranol présent dans la solution (respectivement en chloroatranol).

Partie 5 - Analyse d'un après-rasage commercial

La méthode d'analyse mise au point a été appliquée ensuite à l'étude d'un après-rasage commercial afin de savoir si celui-ci respectait la réglementation en matière d'absence d'atranol et de chloroatranol.

Un échantillon d'après-rasage est tout d'abord injecté sans préparation préalable dans la colonne HPLC ; il y est soumis à la séparation chromatographique décrite plus haut. En sortie de colonne, cette séparation est suivie d'une mesure d'absorbance à 354 nm et d'une mesure de courant à un potentiel fixé à 1,15 V (le choix de cette valeur ne sera pas étudié ici) par rapport à l'électrode de référence. Cette dernière mesure est réalisée à l'aide d'un potentiostat, au sein d'un dispositif analogue à celui décrit dans la partie précédente. On obtient les chromatogrammes de la **figure 8** : courbes inférieures des parties A et B. L'échantillon d'après-rasage est ensuite enrichi en atranol et en chloroatranol de référence, puis à nouveau analysé. On obtient alors les courbes supérieures de la partie A et B de la **figure 8**.

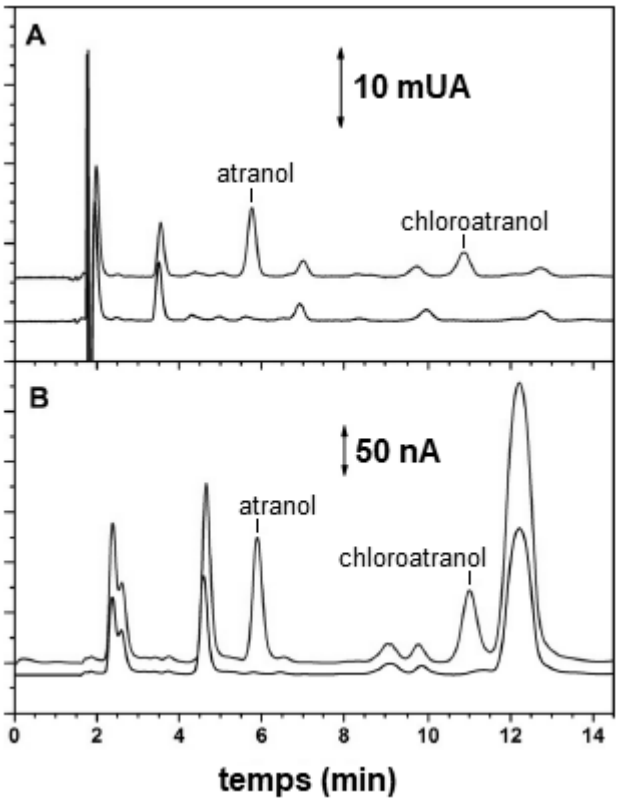


Figure 8 - Analyse d'un après-rasage commercial :
partie A : absorption à 354 nm ; partie B : mesure de courant à 1,15 V
courbes inférieures : après-rasage / supérieures : après-rasage enrichi en atranol et chloroatranol
(source : Boeye et al., 2017)

Q55. Indiquer l'intérêt de la double détection, à la fois spectrophotométrique et électrochimique.

Q56. Conclure sur l'après-rasage commercial étudié.

Données relatives au problème 2

Masses molaires atomiques en $g \cdot mol^{-1}$

H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0

Propriétés physiques moléculaires

	Polarité (D)	Volume de polarisabilité ($x10^{-30}$ m^3)	Masse volumique à 293 K ($kg \cdot m^{-3}$)
Eau	1,8	1,45	998,2
Méthanol	1,7	3,3	791,4

Données thermodynamiques

pKa à 298 K

Couple	$H_3PO_4(aq)/H_2PO_4^-(aq)$	$H_2PO_4^-(aq)/HPO_4^{2-}(aq)$	$HPO_4^{2-}(aq)/PO_4^{3-}(aq)$
pKa	2,1	7,2	12,4

Potentiels d'oxydoréduction standard E° à 298 K

Couple	$H_3O^+(aq)/H_2(g)$	$Ag^+(aq)/Ag(s)$	$O_2(g)/H_2O(l)$	$Au^{3+}(aq)/Au(s)$
E° (V)	0,00	0,80	1,23	1,52

Constante de solubilité à 298 K

$pK_s(AgCl) = 9,75$

Domaines de transparence pour des cuves de spectrophotométrie (différents matériaux)

Matériau de la cuve	Domaine de transparence (nm)
Verre	320 - 2 500
Quartz	190 - 2 500
Polystyrène PS	340 - 750
Polyméthacrylate de méthyle PMMA	285 - 750

FIN

IMPRIMERIE NATIONALE – 21 1182 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TPC 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

- Réactions acide-base
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Oxydoréduction et piles électrochimiques

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/tpc