Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2025, filière TPC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1, partie I.1 : traitement par chaulage
- Problème 1, partie I.2 : traitement par adsorption
- Problème 1, partie II : l'eau comme source d'énergie
- Problème 2 : synthèse du (-)-spirangien A

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/2025/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, bleu clair ou turquoise, 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 comporte deux problèmes indépendants.

Les données se trouvent en fin de sujet.

PROBLÈME 1

L'eau,
de son traitement à son utilisation comme source d'énergie

Il n'est plus nécessaire de présenter le rôle essentiel de l'eau dans l'apparition de la vie sur Terre ou bien dans le développement des organismes vivants, ni même d'évoquer le besoin impératif de préservation de cette ressource en regard des enjeux écologiques. Il est temps désormais de concentrer les efforts de recherche sur des domaines porteurs de progrès technologiques qui apporteront *in fine* des solutions aux défis majeurs de notre société.
Dans ce problème, après avoir rappelé et étudié les principes actuels du traitement des eaux usées, nous évoquerons comment les travaux de recherche d'une équipe française ont permis de révolutionner ce secteur d'activité par des techniques tout à fait novatrices d'adsorption des polluants, puis nous mettrons en lumière une nouvelle source d'énergie renouvelable à l'étude notamment dans le delta du Rhône, basée sur les différences de salinité entre l'eau de mer et l'eau douce.

Partie I - Le traitement de l'eau usée

I.1 - Traitement par chaulage

L'une des principales étapes du traitement d'une eau usée consiste en une étape de chaulage qui permet, entre autres, d'ajuster le pH de l'eau usée afin de pouvoir éliminer un certain nombre de composés dissous tels que les cations métalliques.
La chaux constitue donc une matière première essentielle pour l'ensemble des unités de traitement des eaux usées ; elle se retrouve principalement sous deux formes :

- la chaux vive, assimilée à de l'oxyde de calcium CaO(s),
- la chaux éteinte, assimilée à de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$(s).

I.1.1 - Étude de la chaux vive

L'oxyde de calcium sera assimilé à un cristal ionique constitué de cations Ca^{2+} et d'anions O^{2-}. L'étude cristallographique de la chaux vive (ou oxyde de calcium) permet de l'identifier à une structure cubique faces centrées pour l'un des ions, tandis que l'autre ion occupe tous les sites octaédriques.

Q1. Représenter la maille conventionnelle pour cette structure en plaçant les anions aux sommets de la maille.

Q2. Déterminer la valeur de la coordinence ainsi que celle de la population pour une telle structure (une justification rapide est attendue pour déterminer la population).

Q3. À l'aide des données, retrouver la valeur de la densité de l'oxyde de calcium (d = 3,4).

Industriellement, la chaux vive est obtenue en portant, à haute température (environ 900 °C) et sous pression fixée à P = 1 bar, de la calcite ($CaCO_3$(s)) dans un réacteur initialement vide. Un dégagement de dioxyde de carbone gazeux est observé.

Q4. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique de la calcite en oxyde de calcium.

Réalisée dans des fours de grande capacité (pouvant produire plusieurs centaines de tonnes par jour), cette opération nécessite un apport d'énergie important.

Q5. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction, notée $\Delta_r H°(298\ K)$, pour cette transformation à 298 K ; commenter la valeur obtenue.

Q6. Dénombrer le nombre de degrés de liberté du système pour l'obtention de la chaux vive à partir de la calcite.

Q7. Déterminer, dans les conditions opératoires utilisées, la pression de $CO_2(g)$ à l'équilibre pour un tel système ; préciser alors si l'état final est un état d'équilibre et commenter ce choix opéré par les industriels.
On précisera les approximations nécessaires pour réaliser cette étude.

I.1.2 - Obtention de la chaux éteinte

Une fois la synthèse de la chaux vive réalisée, il est nécessaire de procéder à son hydratation afin d'obtenir de la chaux éteinte ($Ca(OH)_2(s)$) qui est le constituant principal de l'étape de chaulage des eaux usées. Cette étape d'hydratation est communément appelée extinction de la chaux et correspond à la transformation, supposée quantitative, modélisée par l'équation de la réaction suivante :

$$CaO(s) + H_2O(\ell) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$$

Industriellement, l'extinction de la chaux est généralement effectuée dans de grands malaxeurs dans lesquels est réalisé directement le mélange {chaux vive-eau} en maintenant constante la température du milieu.

Q8. Évaluer la température finale atteinte lors du mélange réalisé à 298 K de 100 kg d'oxyde de calcium avec 600 L d'eau en supposant le malaxeur initialement vide d'air, parfaitement calorifugé et la transformation monobare.
La capacité thermique du réacteur sera négligée par rapport à la capacité thermique du milieu réactionnel.
Proposer un moyen de procéder à la régulation de la température du milieu.

On obtient alors une pâte qui correspond à une solution saturée en hydroxyde de calcium.

Q9. Déterminer la valeur de la solubilité de l'hydroxyde de calcium à 25 °C (à exprimer en $g \cdot L^{-1}$) ainsi que le pH de cette solution saturée.

I.1.3 - Chaulage d'une eau usée

Les eaux de lavage (appelées effluents) d'une unité de production de batterie électrique seront modélisées comme une solution aqueuse contenant des ions zinc (II).

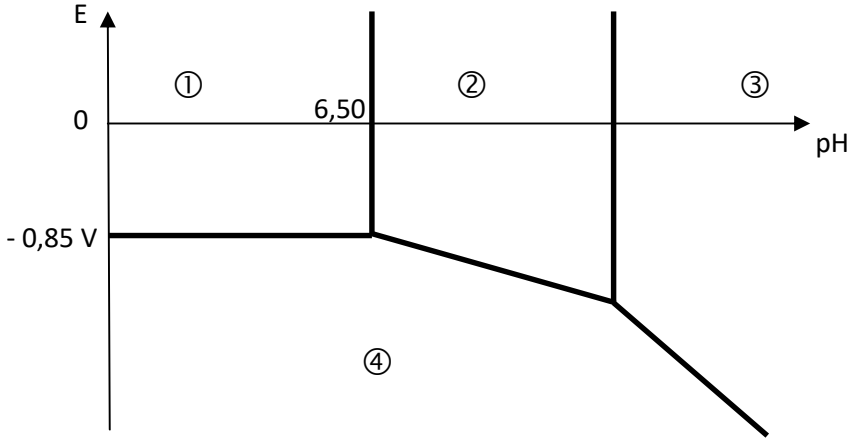


Figure 1 - Diagramme potentiel-pH du zinc pour une concentration $c = 1{,}0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$

Q10. Sachant que les espèces chimiques prises en compte sont Zn(s), $Zn^{2+}(aq)$, $Zn(OH)_4^{2-}(aq)$ et $Zn(OH)_2(s)$, associer chaque domaine du diagramme aux espèces chimiques considérées.

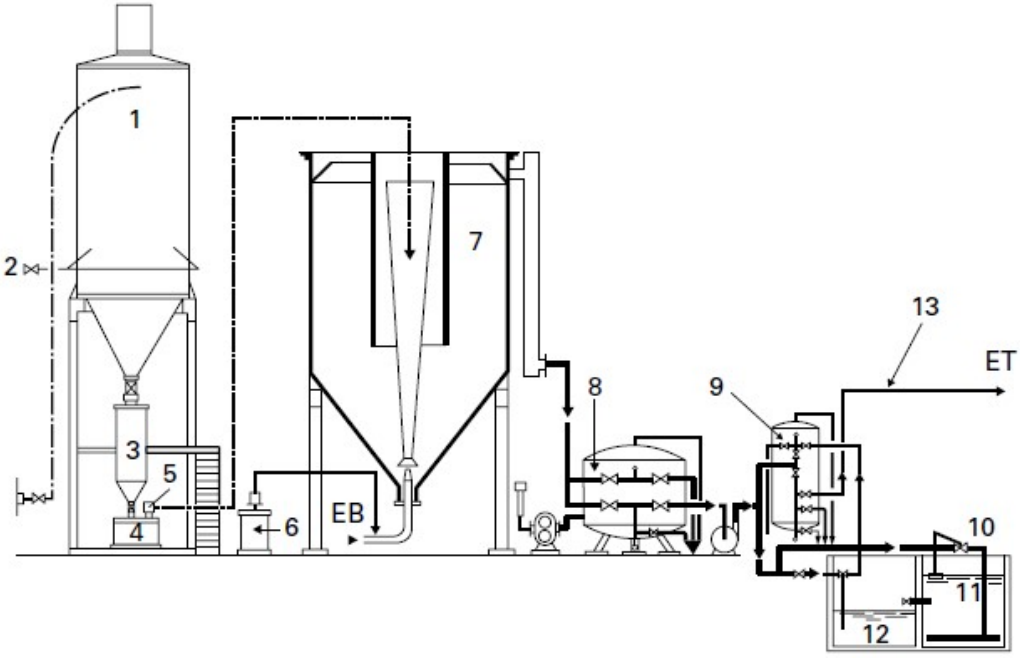
Q11. Déterminer à l'aide du diagramme E-pH la valeur du potentiel standard pour le couple $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$.

L'équation de la frontière entre les domaines ② et ④ peut se mettre sous la forme a + b pH (où a = – 0,43 V) et celle entre les domaines ③ et ④ peut se mettre sous la forme c + d pH (où c = 0,40 V).

Q12. Déterminer les valeurs des pentes, b et d, de ces deux frontières à 25 °C.

Q13. Identifier l'espèce formée contenant l'élément zinc dans une eau usée une fois que le chaulage est effectué.

L'apport de chaux sur les eaux usées est réalisé dans un décanteur assimilé à un réacteur ouvert parfaitement agité en régime permanent.



1. Silo de chaux
2. Système de dévoûtage
3. Doseur de chaux
4. Bac de délayage de chaux
5. Pompe de lait de chaux
6. Dosage de coagulant
7. Décanteur Circulator
8. Filtre
9. Adoucisseur
10. Appoint d'eau
11. Stockage de sel
12. Saumure
13. Départ eau décarbonatée et adoucie

Figure 2 - Schéma d'une installation de chaulage et d'adoucissement des eaux usées
Source : www.suezwaterhanfbook.fr

Le décanteur (7) est alimenté en eaux usées (la concentration en ions zinc (II) à l'entrée sera notée : $[Zn^{2+}]_e = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}) avec un débit volumique D_V = 5,0 m^3·h^{-1} et la température du décanteur est maintenu constante à T = 25 °C.
La transformation étudiée dans ce décanteur est modélisée par l'équation suivante :

$$Zn^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \rightarrow Zn(OH)_2(s)$$

La vitesse de la réaction de précipitation de l'hydroxyde de zinc est supposée d'ordre 1 par rapport aux ions zinc (II) et sa constante de vitesse vaut $k = 4{,}0 \cdot 10^1$ h^{-1}.
On note α le taux de conversion des ions zinc (II) dans le décanteur.

Q14. À l'aide d'un bilan de matière effectué sur les ions zinc (II), exprimer le taux de conversion en fonction de la constante de vitesse k et du temps de passage, noté τ, grandeur qui sera explicitement définie. Les grandeurs introduites pour réaliser ce bilan seront indexées avec des indices appropriés : X_e et X_s respectivement pour la grandeur en entrée et la grandeur en sortie du décanteur.

Q15. Déterminer la valeur du volume du réacteur afin que le taux de conversion soit de 99 %.

I.2 - Traitement par adsorption

Les boues obtenues après chaulage constituent un déchet difficilement valorisable alors qu'elles recèlent pourtant des métaux nécessaires à différentes applications industrielles.
Les recherches du laboratoire " Chimie bioinspirée et innovations écologiques " dirigé par Mme Grison (Université de Montpellier) ont permis de mettre en évidence l'existence de plantes qui, une fois broyées, ont la capacité d'adsorber certains cations métalliques.
Cette adsorption des cations métalliques se déroule à la surface des particules solides obtenues après broyage des plantes séchées, le phénomène est schématisé **figure 3**.

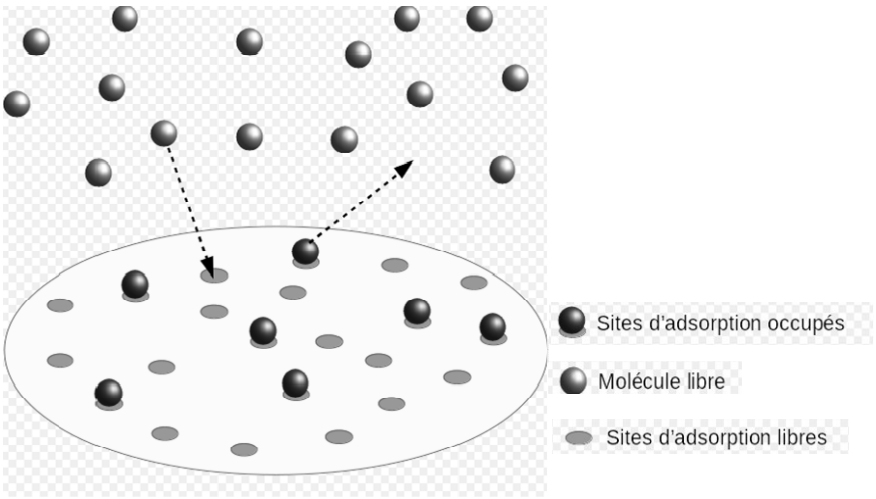


Figure 3 - Schématisation du phénomène d'adsorption sur une surface

Le mécanisme de l'adsorption d'un cation M^+ en solution sur un site libre, noté S_{libre}, peut être modélisé de la façon suivante :

$$M^+(aq) + S_{libre} \underset{\text{désorption}}{\overset{\text{adsorption}}{\rightleftharpoons}} M^+(ads)$$

Il est alors possible de se placer dans le cadre du modèle de Langmuir dont les hypothèses sont :
- l'adsorption est totale lorsque tous les sites sont occupés ;
- chaque site peut accueillir un seul adsorbat, tous les sites étant équivalents ;
- l'adsorption sur un site n'est pas influencée par l'occupation des sites environnants.

La vitesse d'adsorption peut alors s'écrire :

$$v_{ads} = k_{ads} C_e [S_{libre}]$$

avec k_{ads} la constante de vitesse de la réaction d'adsorption, C_e la concentration en cation métallique en solution et $[S_{libre}]$ le nombre de sites libres par unité de surface.

De même la vitesse de désorption s'écrit :

$$v_{des} = k_{des} C_{ads}$$

avec k_{des} la constante de vitesse de la réaction de désorption et C_{ads} le nombre de sites occupés par unité de surface.
On définit la capacité d'adsorption, notée q_e, comme le rapport du nombre de sites occupés par unité de surface sur le nombre total de sites disponibles par unité de surface :

$$q_e = \frac{C_{ads}}{[S_{libre}] + C_{ads}}$$

Q16. Établir la relation suivante en se plaçant à l'équilibre où K représente la constante de l'équilibre d'adsorption que l'on explicitera en fonction de k_{ads} et de k_{des}.

$$q_e = \frac{K C_e}{1 + K C_e}$$

Les résultats obtenus pour le traitement d'une eau polluée par des ions cuivre, cadmium et zinc ont permis de mettre en évidence un temps d'équilibre d'adsorption des métaux de 30 h environ.

Q17. Montrer qu'il est possible de linéariser l'expression précédente et de la mettre sous la forme suivante :

$$\frac{1}{q_e} = a' + b' \frac{1}{C_e}$$

Exprimer les constantes a' et b'.

Q18. À l'aide de la **figure 4**, estimer graphiquement quel est le cation le plus efficacement adsorbé dans le cadre de la série d'expériences réalisées pour une concentration en plantes broyées de 1 g·L^{-1}, pH = 6, T = 24 °C, [M^{2+}] = 1 à 7 mg·L^{-1} en Cu, Cd et Zn.

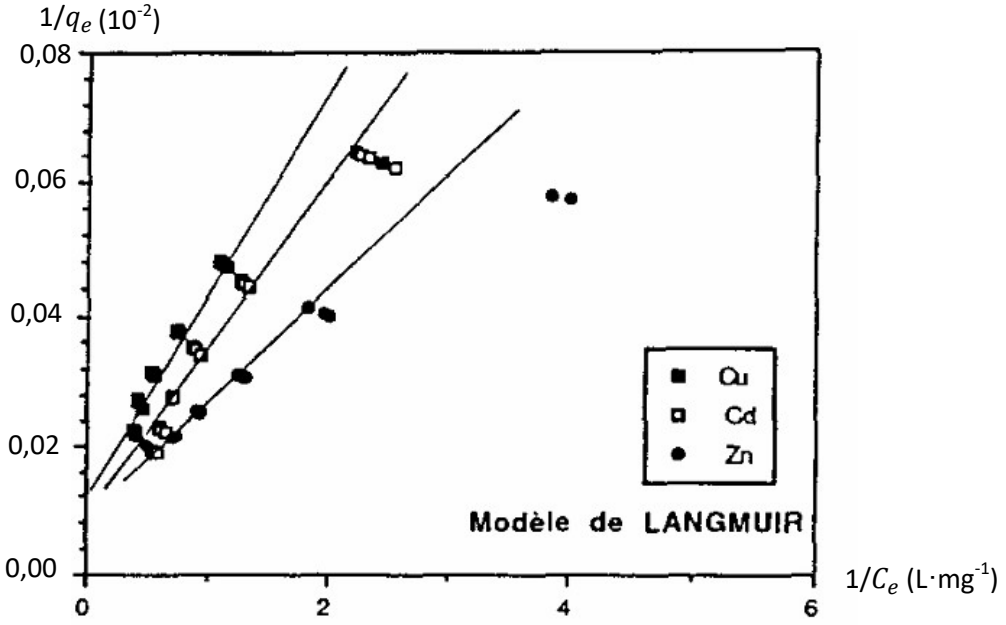


Figure 4 - Représentation linéaire des isothermes d'adsorption
Source : B. Serpaud, R. Al-Shukry, M. Casteigneau et G. Matejka, *Adsorption des métaux lourds par des surfaces solides en suspension*, Revue des sciences de l'eau, volume 7, numéro 4, 1994

Partie II - L'eau comme source d'énergie

En exploitant la différence de salinité entre l'eau de mer et l'eau douce à l'embouchure de certains fleuves, il est possible de produire de l'électricité en tirant parti du phénomène d'osmose à condition que la différence de pression entre les deux compartiments ne dépasse pas 29 bars.
Deux technologies différentes peuvent être mises en œuvre pour exploiter cette source d'énergie renouvelable : osmose à pression retardée, électrodialyse inverse.

II.1 - L'osmose à pression retardée

L'eau de mer peut être assimilée à une solution de chlorure de sodium de concentration en masse voisine de 34 $g \cdot L^{-1}$ et l'eau douce à de l'eau pure. Le principe de l'osmose est résumé sur la **figure 5**, les deux compartiments étant séparés par une membrane semi-perméable qui retient les ions et ne laisse passer que les molécules d'eau.

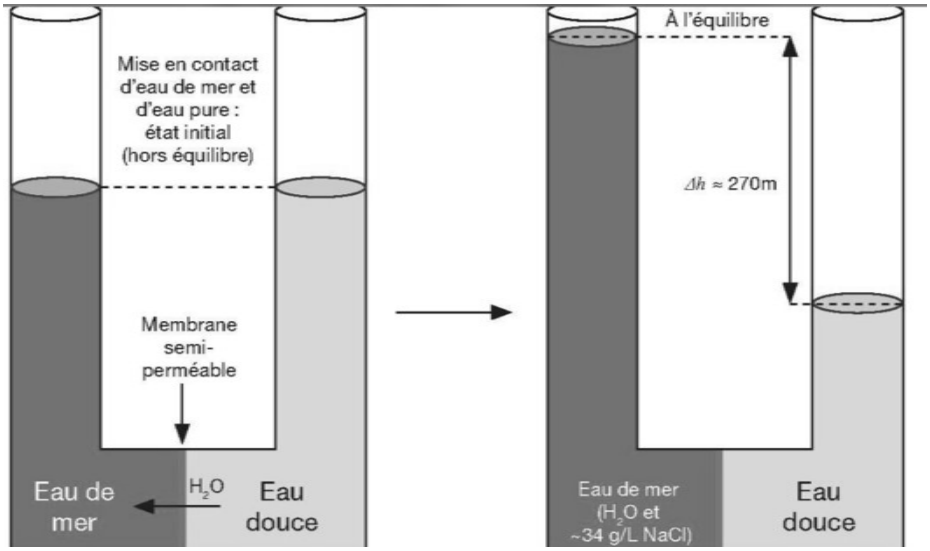


Figure 5 - Illustration du phénomène d'osmose entre l'eau de mer et l'eau douce au travers d'une membrane semi-perméable
Source : B. Espinasse et B. Planchon, *La pression osmotique*, CNRS Éditions

La différence de hauteur ainsi générée est à l'origine d'une pression mise à profit afin d'actionner une turbine comme dans une centrale hydroélectrique.

Q19. Exprimer le potentiel chimique de l'eau dans chacun des compartiments avant migration des molécules d'eau. Pour ce faire, les notations suivantes pour une température T quelconque seront utilisées :

- $\mu_{\text{eau de mer}}$ et $\mu_{\text{eau douce}}$ pour les différents potentiels chimiques de l'eau ;
- μ°_{H2O} pour le potentiel chimique standard de l'eau liquide ;
- $V^*(H_2O(\ell))$ pour le volume molaire de l'eau liquide ;
- $x(H_2O(\ell))$ pour la fraction molaire de l'eau dans l'eau de mer ;
- P_1 et P_2 les pressions respectivement dans le compartiment comprenant l'eau de mer et l'eau douce.

Q20. Justifier la migration des molécules au travers de la membrane à l'aide de l'étude des potentiels chimiques.

Une fois l'équilibre atteint, on observe une différence de pression, appelée pression osmotique, notée π, entre les deux compartiments.

Q21. Exprimer la pression osmotique atteinte à l'équilibre en fonction de la température, du volume molaire de l'eau liquide et de sa fraction molaire dans l'eau de mer.

Q22. Établir la relation suivante, valable en solution diluée :

$$\pi = 2CRT$$

avec C la concentration en quantité de matière en ions chlorure exprimée en mol·m^{-3} et *R* la constante des gaz parfaits.

Q23. Justifier le fait que la différence de pression entre les deux compartiments ne doive pas excéder 29 bars si l'on se place à 20 °C.

II.2 - L'électrodialyse inverse

Contrairement au cas précédent, la membrane séparant les deux compartiments est désormais semi-perméable à certains solutés présents en solution.
Sur le schéma suivant, l'AEM (Anion Exchange Membrane) est une membrane semi-perméable aux seuls anions, tandis que la CEM (Cation Exchange Membrane) est une membrane semi-perméable aux seuls cations.
La pile (**figure 6**) est constituée finalement de deux demi-piles comprenant pour l'une une électrode d'argent, pour l'autre une électrode de chlorure d'argent, toutes les deux plongées dans une solution concentrée de chlorure de sodium (eau de mer), l'électrolyte étant la solution d'eau douce moins concentrée.

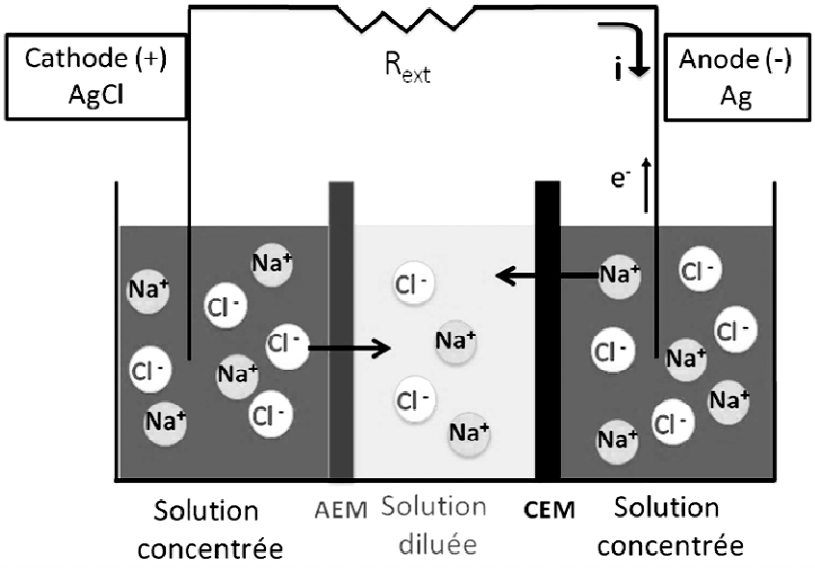


Figure 6 - Schéma d'une pile à électrodialyse inverse
Source : www.sciences.brussels/printemps2/pds2014/posters/18.pdf
Université libre de Bruxelles- Printemps des Sciences 2014

Q24. Déterminer la valeur du potentiel standard à 298 K du couple AgCl(s)/Ag(s).

Q25. Écrire les équations des réactions électrochimiques se déroulant à chaque électrode de la pile considérée. En déduire l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la pile. Justifier le sens de circulation des électrons dans le circuit à l'extérieur de la pile.

En pratique, la différence de potentiel aux bornes de ce type de pile est plus faible que celle attendue théoriquement.

Q26. Proposer une explication à cette observation.

PROBLÈME 2

Synthèse du (–)-spirangien A

Le (–)-spirangien A (**figure 7**) appartient à la famille des polycétides qui interviennent dans le métabolisme de certaines bactéries ou champignons.
Produit en l'occurrence par une bactérie (sorangium cellulosum), ce composé présente des propriétés cytotoxiques et antifongiques remarquables.
Dès 2008, Ian Paterson, Alison D.Findlay et Christian Noti (groupe de recherche à l'Université de Cambridge) ont mis au point une synthèse totale du (–)-spirangien A à l'aide notamment de complexes organométalliques permettant l'une des étapes clés de la formation de ce composé possédant un nombre élevé de centres stéréogènes.

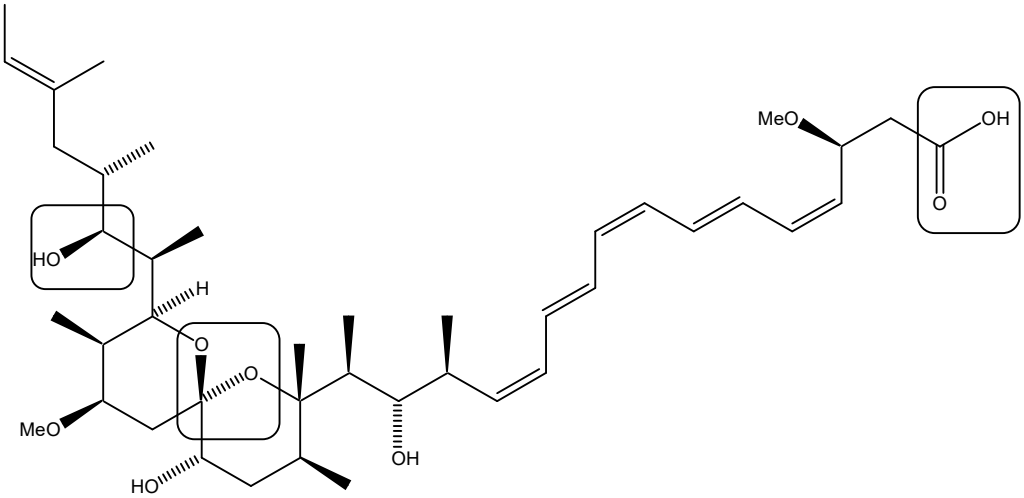


Figure 7 - Représentation topologique du (–)-spirangien A

Q27. Rappeler la signification et la définition du symbole (–) employé dans le nom de ce composé.

Q28. Dénombrer les sites stéréogènes présents dans la molécule de (–)-spirangien A et en déduire le nombre de stéréoisomères possibles pour ce composé.

Q29. Nommer les groupes fonctionnels encadrés sur la **figure 7** de la représentation du (–)-spirangien A.

Le premier intermédiaire de cette synthèse a été préparé à partir du malate de diméthyle (**figure 8**).

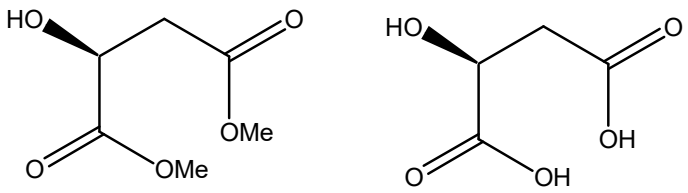


Figure 8 - Représentation topologique respective du malate de diméthyle et de l'acide malique

Q30. Déterminer le stéréodescripteur du centre stéréogène présent dans le malate de diméthyle.

Le malate de diméthyle est obtenu par une réaction d'estérification de l'acide malique.

Q31. Proposer des conditions opératoires permettant d'obtenir le meilleur rendement pour l'obtention du malate de diméthyle à partir de l'acide malique.

Q32. Proposer un mécanisme de la réaction d'estérification de l'acide malique (on se limitera à l'écriture du mécanisme pour un seul des deux groupes acides carboxyliques).

L'intermédiaire de synthèse (composé **G**) souhaité est obtenu selon la séquence réactionnelle suivante :

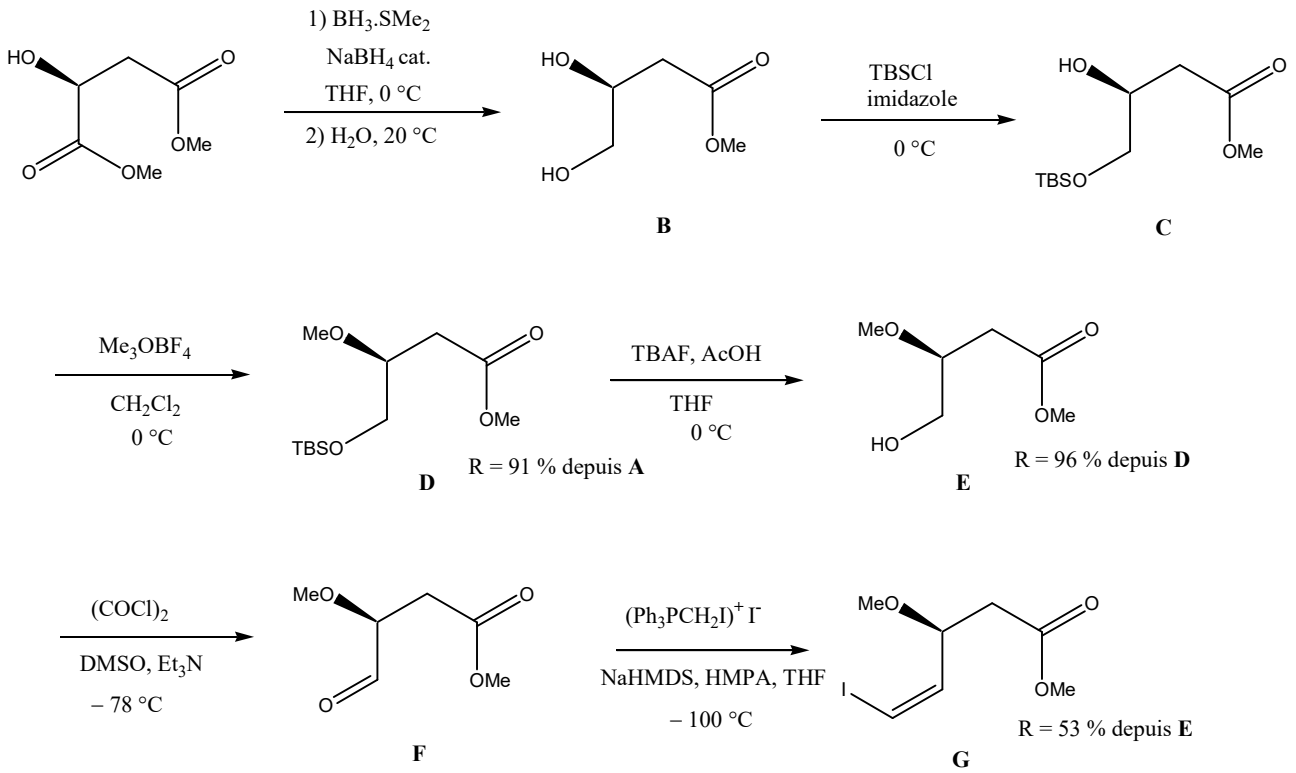


Schéma 1 - Synthèse d'intermédiaires

Source : Ian Paterson, Alison D.Findlay et Christian Noti, Total synthesis of (–)-spirangien A and its methyl ester, *Chem. Commun.,* 2008, 6408-6410

La toute première étape de cette séquence réactionnelle fait intervenir un mélange {borane-diméthylsulfure} en présence d'une quantité catalytique de tétrahydruroborate de sodium capable de transformer l'un des groupes ester en alcool primaire.

Q33. Proposer un mécanisme de la transformation permettant d'obtenir **B** à partir du malate de diméthyle en assimilant le nucléophile à un ion hydrure.

Q34. Préciser le type de sélectivité observée au cours de cette première étape.

Généralement le tétrahydruroborate de sodium est employé pour réduire un aldéhyde ou une cétone en alcool mais pas pour réaliser la transformation d'un ester en alcool. Le **tableau 1** présente les énergies des orbitales frontières de différents composés rencontrés lors de la réduction de groupe carbonyle ou ester.

Composé	BH_4^-	AlH_4^-	éthanal	propanone	éthanoate de méthyle
Énergie de la basse vacante ou BV(eV)	11,5	8,1	0,82	0,84	1,1
Énergie de la haute occupée ou HO (eV)	– 4,0	– 5,4	– 10,7	– 10,6	– 11,4

Tableau 1 - Énergie des orbitales frontières de divers composés
Source : site Orbimol

Q35. Dans le cas d'une réaction sous contrôle orbitalaire, identifier les orbitales frontières qui entrent en interaction lors de la réduction d'un aldéhyde ou d'une cétone par l'ion tétrahydruroborate.

Q36. Justifier le fait que les ions tétrahydruroborate ne soient pas usuellement utilisés pour réduire un groupe ester.

Il est fréquent d'employer le tétrahydruroaluminate de lithium ($LiAlH_4$) afin de transformer un groupe ester en alcool.

Q37. Discuter de l'hypothèse précédente consistant à considérer ce type de transformation sous contrôle orbitalaire et proposer un autre type de contrôle.

Lors de la deuxième étape de la séquence réactionnelle (**schéma 1**), TBSCl est le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle ($(CH_3)_3C)(CH_3)_2SiCl$ et l'imidazole un composé azoté participant à un couple acido-basique noté (RNH^+/RN) de p*Ka* = 7.

Q38. Écrire l'équation de la réaction modélisant l'obtention du composé **C** en précisant le rôle de l'imidazole.

Q39. Justifier l'intérêt des étapes permettant d'aboutir aux composés **C** et **E**.

Q40. Identifier le type de conversion réalisée lors de l'obtention du composé **F**.

Traité par une solution d'eau oxygénée à 30 volumes, le composé **E** aboutit à un composé **F'** qui présente en spectroscopie infrarouge une bande large aux alentours de 3 000 cm^{-1}.

Q41. Représenter la structure du produit **F'** et attribuer la bande observée sur son spectre infrarouge.

Le composé **G** présente une double liaison de configuration (*Z*). Son spectre RMN ^1H (**tableau 2**) comporte entre autres les signaux suivants :

Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité	Constante de couplage (Hz)	Intégration
6,77	doublet de doublets	8,0 et 6,0	1
6,37	doublet	8,0	1
4,16	triplet de doublets	7,0 et 6,0	1
2,42	doublet	7,0	2

Tableau 2 - Extrait du spectre RMN ^1H du composé **G**

Q42. Attribuer les signaux du spectre RMN ^1H en justifiant clairement la réponse et en respectant les notations présentées dans la **figure 9**.
Expliquer comment ce spectre permet de déterminer la stéréochimie de la double liaison.

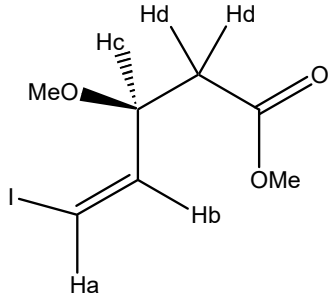


Figure 9 - Structure du composé **G**

Le bis(triméthylsilyl)amidure de sodium, notée R_2N^-, est une base forte (p*Ka* (R_2NH/R_2N^-) ≈ 26). Son utilisation en vue d'obtenir le composé **G** nécessite des conditions opératoires particulièrement maîtrisées au risque de dégrader la pureté stéréochimique du composé **F**.

Q43. Représenter le composé anionique obtenu lors de l'action de l'ion bis(triméhtylsilyl)amidure sur le composé **F** et justifier sa relative stabilité.

Q44. Apporter un regard critique sur cette synthèse multi-étapes.

L'étape suivante consiste à réaliser un couplage de Stille (**schéma 2**) entre le composé **G** et le composé organostannique **H** en vue d'obtenir le composé **J**. Les conditions opératoires de cette étape sont précisées ci-après :

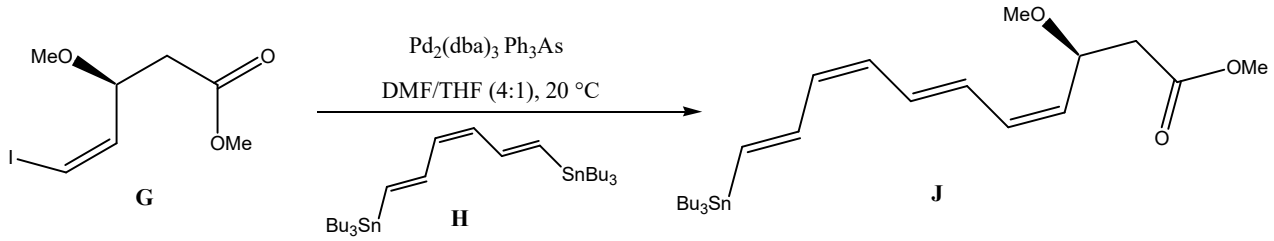
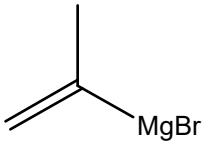


Schéma 2 - Couplage de Stille

Étant donné le coût et l'impact environnemental non négligeables du palladium et de l'étain, les recherches se tournent vers d'autres métaux de transition adaptés à une chimie plus durable. Les cas du fer et du magnésium sont particulièrement intéressants notamment pour ce dernier dont on maîtrise la réactivité depuis Grignard au début du XX^e siècle.
Les travaux d'Amandine Guérinot, Sébastien Reymond et Janine Cossy (laboratoire de chimie organique de l'ESPCI) ont permis de mettre au point les synthèses couplées de dérivés halogénés et d'organomagnésiens catalysées par le fer (III) avec des rendements de l'ordre de 70 à 95 %, notamment à partir de l'organomagnésien suivant :



Source : *Angew. Chem. Int.*, 2007, 46, 6521-6524

Q45. Rappeler les conditions opératoires d'une synthèse magnésienne et préciser les réactifs utilisés pour synthétiser l'organomagnésien représenté ci-dessus.

Parmi les conditions opératoires proposées par Amandine Guérinot, Sébastien Reymond et Janine Cossy, on retrouve la présence du N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) (**figure 10**) qui joue le rôle de ligand, alors que dans l'équipe du professeur Ian Paterson, c'était la triphénylarsine ($AsPh_3$) qui jouait ce rôle.

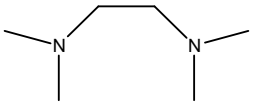


Figure 10 - Représentation topologique du TMEDA

Q46. Établir un schéma de Lewis de la triphénylarsine ainsi que la géométrie autour de l'atome d'arsenic (il est inutile de développer la structure des groupes phényles Ph).

Q47. Identifier les sites de coordination pour le TMEDA.et la triphénylarsine, puis proposer un ordre relatif de stabilité pour les complexes qu'ils sont susceptibles de former avec un même centre métallique, toutes choses étant égales par ailleurs.

Ce couplage catalysé par le fer peut être modélisé par le cycle catalytique schématisé **figure 11** (par souci de simplification, le ligand TMEDA sera noté L) :

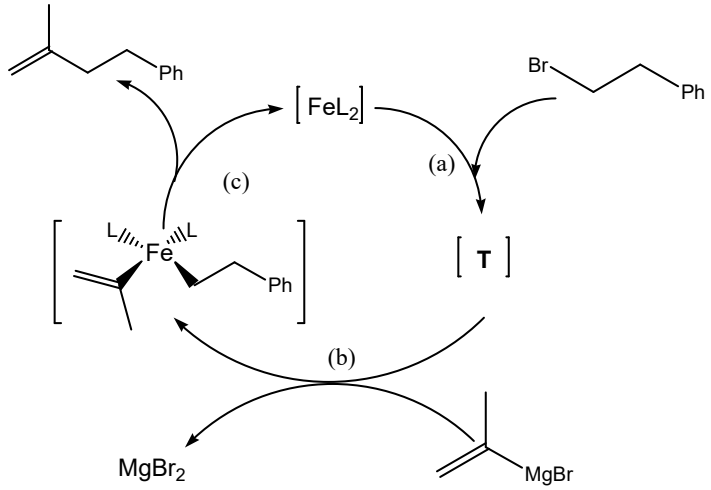


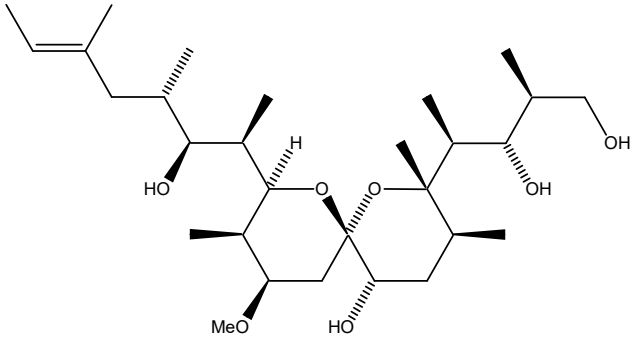
Figure 11 - Cycle catalytique

Q48. Écrire l'équation de la réaction modélisant ce couplage catalysée par le fer.

Q49. Proposer une structure pour le complexe **T**.

Q50. Nommer les étapes (a) et (c) du mécanisme.

Q51. En vous inspirant des étapes rencontrées précédemment, élaborer une synthèse multi-étapes afin d'obtenir le (−)-spirangien A à partir du composé **J** et du composé **K**.



K

DONNÉES

- Constantes physiques :

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02\cdot10^{23}\ \text{mol}^{-1}$

- Numéro atomique :

$Z(\text{As}) = 33$

- Masses molaires moléculaires :

$M(H_2O) = 18{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(CaO) = 56{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$M(Ca(OH)_2) = 74{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(NaCl) = 58{,}4\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Rayons ioniques :

$r(Ca^{2+}) = 100\ \text{pm}$ $r(O^{2-}) = 140\ \text{pm}$

- Enthalpies molaires standard de formation à 298 K

	$CO_2(g)$	$CaO(s)$	$CaCO_3(s)$	$Ca(OH)_2(s)$	$H_2O(\ell)$
$\Delta_f H°$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	– 393	– 635	– 1208	– 986	– 285

- Entropies molaires standard à 298 K

	$CO_2(g)$	$CaO(s)$	$CaCO_3(s)$
$S_m°$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	213,6	39,7	92,9

- Capacités thermiques molaires sous pression constante à 298 K

	$CaO(s)$	$Ca(OH)_2(s)$	$H_2O(\ell)$
$C_p°$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	42,8	87,5	33,6

- Potentiel d'oxydoréduction standard à 298 K :

$E°(Ag^+(aq)/Ag(s)) = 0{,}80\ \text{V}$

- Approximation :

$RT\cdot\ln(10)/F = 0{,}06\ \text{V}$ à 298 K

- Produits de solubilité à 298 K :

$pKs(Ca(OH)_2) = 5{,}3$ $pKs(AgCl) = 9{,}7$

- Constante d'auto-protolyse de l'eau à 298K :

$Ke = 10^{-14}$

Données spectrales

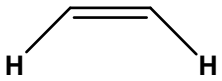
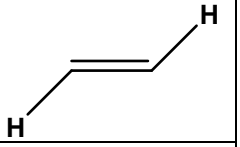
- Nombres d'onde σ de vibration d'élongation de quelques liaisons en infrarouge

Liaison	O-H	C-H	C=C	C=O
σ(cm^{-1})	3 300-3 600	2 910-2 970	1 580-1 620	1 710-1 750

- Valeurs de déplacements chimiques δ du proton en RMN 'H

Proton H	-C**H**-C-	R–C**H**$_2$-CO-R'	C**H**$_3$-O-R	- C**H**=C-	-C**H**=O
δ(ppm)	0,9-1,3	2,0 – 3,0	3,3 – 3,7	4,5 -6,0	9,5 - 10,0

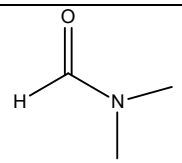
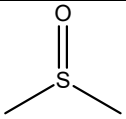
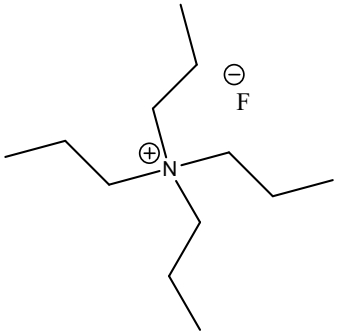
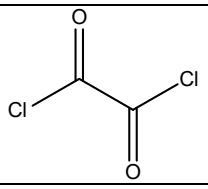
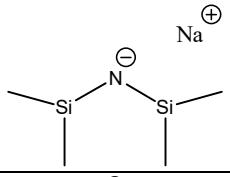
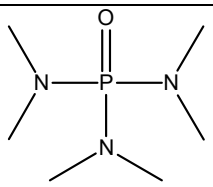
- Valeurs des constantes de couplage vicinal ^3J

Structure	-C**H**$_2$-C**H**$_2$-	-C=C**H**-C**H**-	cis-C**H**=C**H**- 	trans-C**H**=C**H**- 
^3J (Hz)	7,0	6,0	8,0	15

Extrait des fiches de données de sécurité (FDS) de certains réactifs

Chlorure d'oxalyle $(COCl)_2$	Toxique par ingestion ou inhalation. Provoque de graves lésions oculaires et de la peau. Au contact de l'eau dégage des gaz toxiques.	
Bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (NaHMDS) en solution dans le THF	Liquide et vapeurs très inflammables. Provoque de graves lésions oculaires et de la peau. Susceptible de provoquer le cancer.	
Complexe borane-diméthylsulfure	Toxique en cas d'ingestion. Toxique par contact cutané. Liquide et vapeurs très inflammables. Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus. Nocif pour les organismes aquatiques.	

Glossaire

DMF (diméthylformamide)	
DMSO (diméthylsulfoxyde)	
TBAF (fluorure de tétra-n-butylammonium)	
$(COCl)_2$ (chlorure d'oxalyle)	
NaHMDS (bis(triméthylsilyl)amidure de sodium)	
HMPA (hexaméthtylphosphoramide)	

FIN

IMPRIMERIE NATIONALE – 25 1071 – 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

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Diagrammes potentiel-pH
- Procédés industriels continus et réacteurs ouverts
- 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