Concours Centrale-Supélec, France

Session 2026, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : étude structurale du saccharose
- Partie B : étude du procédé industriel du raffinage du sucre de betterave
- Partie C : les procédés éco-responsables de lutte contre les nuisibles

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/centrale/pc/2026/chimie

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

CONCOURS CENTRALE•SUPÉLEC

Chimie

PC

4 heures

Calculatrice autorisée

2026

Impact écologique de la production de sucre à partir de betterave

La betterave sucrière a rapidement trouvé sa place dans le secteur industriel français suite au blocus organisé par la Royal Navy lors des batailles napoléoniennes afin de neutraliser le commerce de la canne à sucre. En effet, dès le XVIième siècle Olivier de Serres avait étudié cette plante qui contenait une proportion notable de saccharose. Bien que le sucre appartienne à la catégorie des produits biosourcés, l'industrie sucrière est un gros consommateur d'eau et d'énergie sans compter les intrants chimiques utilisés pour les cultures. Il existe actuellement de nombreux axes de recherche permettant de réduire l'impact écologique de la production de sucre et ce sujet a pour but d'étudier quelques unes de ces problématiques.

Le problème comporte 3 parties indépendantes.

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Elles sont repérées par un soulignement de leur numéro. Il est alors demandé d'expliciter clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

Partie A – Étude structurale du saccharose

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors des différentes étapes d'isolement du saccharose il est nécessaire dans un premier temps d'étudier sa structure pour en déduire ses propriétés et sa réactivité.

I – Le saccharose : un disaccharide

Le saccharose est constitué de deux oses élémentaires à six atomes de carbone (appelés hexoses) : l'α-D-glucose et le β-D-fructose. La nomenclature α et β fait référence à leur forme cyclique et cet aspect de la stéréochimie des différents oses ne sera pas du tout abordé dans l'ensemble du sujet ; leur forme linéaire sera préalablement étudiée.

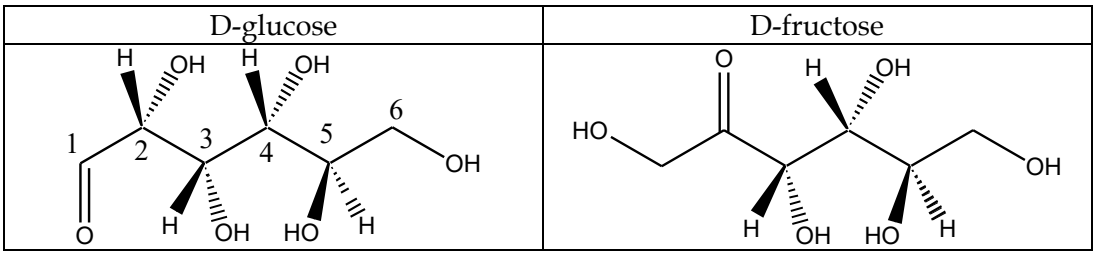


Figure 1

Q1. Identifier les groupes fonctionnels présents dans les formes ouvertes des hexoses présentés en figure 1.

Q2. Donner le stéréodescripteur de l'atome de carbone numéroté 2 du D-glucose en justifiant la réponse puis donner le nom officiel de ce composé selon les règles IUPAC.

Les hexoses une fois en solution aqueuse adoptent préférentiellement une forme cyclique appelée pyranose pour un cycle à 6 chaînons et furanose pour un cycle à 5 chaînons.

La représentation topologique sous forme pyranose du D-glucose est fournie sur la figure 2.

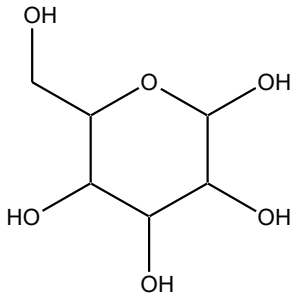


Figure 2 – Représentation topologique plane du glucopyranose.

Q3. Proposer un mécanisme réactionnel modélisant la formation d'un cycle glucopyranose à partir du D-glucose (on se placera en milieu acide).

Le spectre infrarouge obtenu par une analyse d'un échantillon de D-glucose en solution aqueuse est fourni en figure 3.

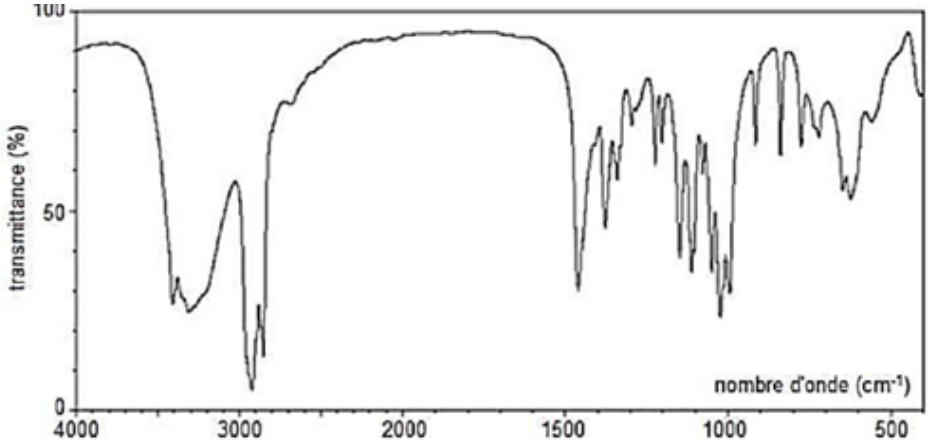


Figure 3 – [1]

Q4. Conclure sur la présence quasi-exclusive de la forme cyclique en solution aqueuse.

Lors de la réaction de cyclisation d'un hexose, il y a compétition entre la forme pyranose et la forme furanose. L'étude de la cyclisation du D-ribose présentée en figure 4 permet d'illustrer cette compétition.

Dans cette étude, chaque forme cyclique i est supposée en équilibre avec la forme ouverte. Par souci de simplification, les transformations seront assimilées à des actes élémentaires. La constante de vitesse de l'acte élémentaire sera notée k_{0i} dans le sens de la cyclisation et k_{i0} dans le sens de l'ouverture du cycle. Si l'on se place dans le cadre de la théorie du complexe activé (théorie d'Eyring), il est possible d'écrire chacune des constantes de vitesse sous la forme :

$$k = \frac{k_B T}{hC^\circ} e^{-\frac{\Delta G_i^{\neq}}{RT}}$$

où $\Delta G_i^{\neq}$ représente l'enthalpie libre standard d'activation de l'acte élémentaire conduisant à la forme cyclique i.

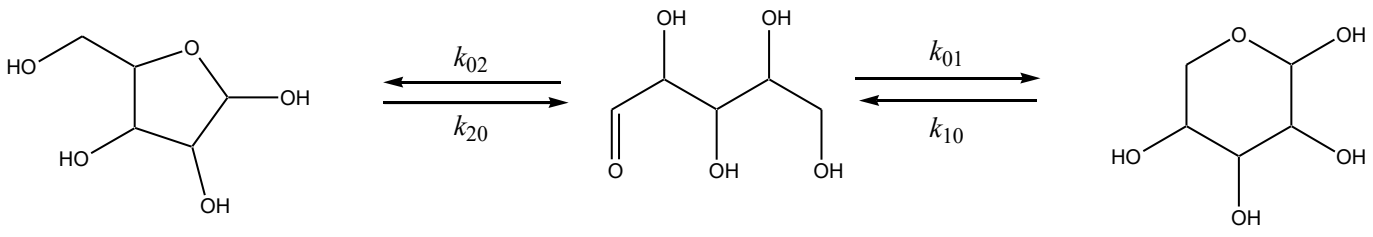


Figure 4 – Schématisation des différents équilibres de cyclisation du D-ribose à partir de sa forme linéaire caractérisés par leurs constantes de vitesse k_{i0} et k_{0i} [2].

Q5. Montrer, en supposant que la forme ouverte possède une énergie supérieure à chacune des formes cycliques, que l'expression de la constante de vitesse k_{i0} peut se mettre sous la forme :

$$k_{i0} = k_{0i} e^{\frac{\Delta_r G_i^\circ}{RT}}$$

où $\Delta_r G_i^\circ$ représente l'enthalpie libre standard de la réaction de cyclisation de la forme i à partir de la forme linéaire.

Q6. Montrer que le rapport des constantes de vitesse de cyclisation et d'ouverture du cycle peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux termes, l'un indépendant de la température et associé à un terme entropique et l'autre fonction de la température et associé à un terme enthalpique :

$$\frac{k_{0i}}{k_{i0}} = \eta_i \cdot B_i(T)$$

où η_i est une constante indépendante de la température. Expliciter les termes η_i et $B_i(T)$.
On introduira les grandeurs $\Delta_r H_i^\circ$ et $\Delta_r S_i^\circ$ respectivement enthalpie standard et entropie standard de la réaction de cyclisation de la forme i à partir de la forme linéaire.

Lors de l'étude de la cyclisation du D-ribose, l'hypothèse fondamentale consiste à se placer à l'équilibre thermodynamique entre les différentes formes cycliques et la forme ouverte.

Q7. Établir l'expression de la fraction molaire pour toute forme cyclique (notées 1 et 2 selon la nomenclature de la figure 4) indiquée ci-après :

$$x_i = \frac{\eta_i e^{-\frac{\Delta_r H_i^\circ}{RT}}}{\sum_{m=1}^{2} \eta_m e^{-\frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT}}}$$

Le candidat explicitera les hypothèses ou approximations nécessaires à la démonstration.

Les résultats expérimentaux donnant la fraction molaire (notée x) des différentes formes en fonction de la température sont regroupés dans le tableau suivant :

Température (K)	x_1 (pyranose)	x_2 (furanose)
283	0,85	0,15
298	0,80	0,20
313	0,75	0,25
323	0,72	0,28
358	0,63	0,37
363	0,59	0,41

Q8. Exploiter les résultats expérimentaux afin de déterminer les termes suivants :

- $\Delta_r H_{1\to2}^\circ$ (sachant que $\Delta_r H_{1\to2}^\circ = \Delta_r H_2^\circ - \Delta_r H_1^\circ$) ;
- $\Delta_r S_{1\to2}^\circ$ (sachant que $\Delta_r S_{1\to2}^\circ = \Delta_r S_2^\circ - \Delta_r S_1^\circ$) ;

Q9. En déduire la valeur de la température T_i pour laquelle les deux formes cycliques seront en proportion égale.

Q10. En transposant les résultats de l'étude de la cyclisation du D-ribose, préciser sous quelle forme le D-glucose se cyclise préférentiellement à 298 K.

Une représentation du saccharose est fournie sur la figure 5. Comme indiqué précédemment, il s'agit d'un disaccharide constitué d'une molécule de D-glucose (sous forme pyranose) et d'une molécule de D-fructose (sous forme furanose).

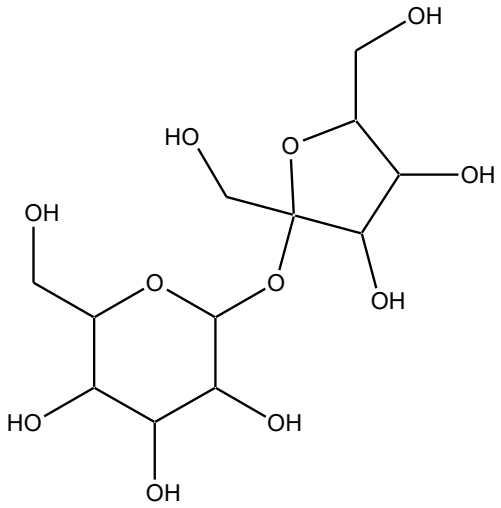


Figure 5 – Représentation topologique plane du saccharose.

Q11. Discuter de la formation de produits indésirables lors de la synthèse du saccharose par condensation à partir du glucose et du fructose. Aucune considération stéréochimique n'est attendue.

Plusieurs études ont été réalisées afin de synthétiser le saccharose au laboratoire afin de l'adapter à l'échelle industrielle mais les rendements restent modestes et l'impact environnemental lourd (notamment à cause de l'emploi de sels métalliques). Les enzymes qui catalysent la réaction au sein des organismes vivants avec d'excellents excès énantiomériques demeurent sans équivalent. En conséquence, l'extraction du saccharose de plantes dites sucrières telles que la canne à sucre ou la betterave reste la meilleure alternative.

II – Hydrolyse du saccharose : le sucre inverti

Une fois extrait de la plante, il est nécessaire d'éviter l'hydrolyse du saccharose lors du processus d'extraction. En effet, bien que relativement lente à température ambiante, la réaction d'hydrolyse est quantitative ce qui implique la maîtrise des conditions opératoires d'extraction dans le réacteur au risque d'entrainer une chute du rendement.

L'hydrolyse du saccharose (noté S) aboutit à un mélange équimolaire de D-glucose (noté G) et de D-fructose (noté F) dont l'équation de réaction s'écrit :

$$\mathrm{S} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{G} + \mathrm{F}$$

Protocole de suivi de l'hydrolyse du saccharose [3]

Deux solutions ont été préparées dans une fiole de 100 mL à 298 K :

- Solution A : 30 g de saccharose dans 100 mL d'acide chlorhydrique à 0,92 $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$;
- Solution B : 30 g de saccharose dans 100 mL d'acide chlorhydrique à 0,53 $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Le pouvoir rotatoire α de chaque solution est mesuré au cours du temps et les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

Solution A :

t (min)	15	30	45	82	115	177	222	330
α (°)	10	8,5	6,5	3,5	2	0	-1	-2,5

Solution B :

t (min)	15	30	45	82	115	177	222	330
α (°)	11	10	9	7	5	3	1,5	0

Longueur de la cuve utilisée : $l = 0{,}615$ dm.

Q12. Définir le pouvoir rotatoire et calculer le pouvoir rotatoire de la solution initiale. Évaluer le pouvoir rotatoire de la solution au bout d'un temps infini.

Q13. Justifier les conditions opératoires mises en œuvre pour suivre l'hydrolyse du saccharose.

Q14. Exprimer le pouvoir rotatoire de la solution à $t = 0$, à t quelconque et à $t = +\infty$ en fonction de la quantité de matière initiale de saccharose n_0, de la quantité de matière de saccharose n_s hydrolysé à l'instant t, des pouvoirs rotatoires spécifiques du saccharose, du D-glucose et du D-fructose ainsi que des différentes masses molaires.

Q15. Exploiter les résultats de la première expérience pour vérifier un ordre partiel égal à 1 par rapport au saccharose.

Q16. Exploiter les résultats des deux expériences afin de déterminer l'ordre associé à H^+ à 298 K et la constante de vitesse de la réaction.

Partie B – Étude du procédé industriel du raffinage du sucre de betterave

Le sucre de betterave s'obtient au terme d'un travail d'extraction qui permet d'isoler le saccharose en éliminant, étape par étape, les autres composants de la betterave. Lors de ces diverses opérations, le sucre est successivement extrait, purifié, concentré et cristallisé sans aucune altération ni transformation chimique.

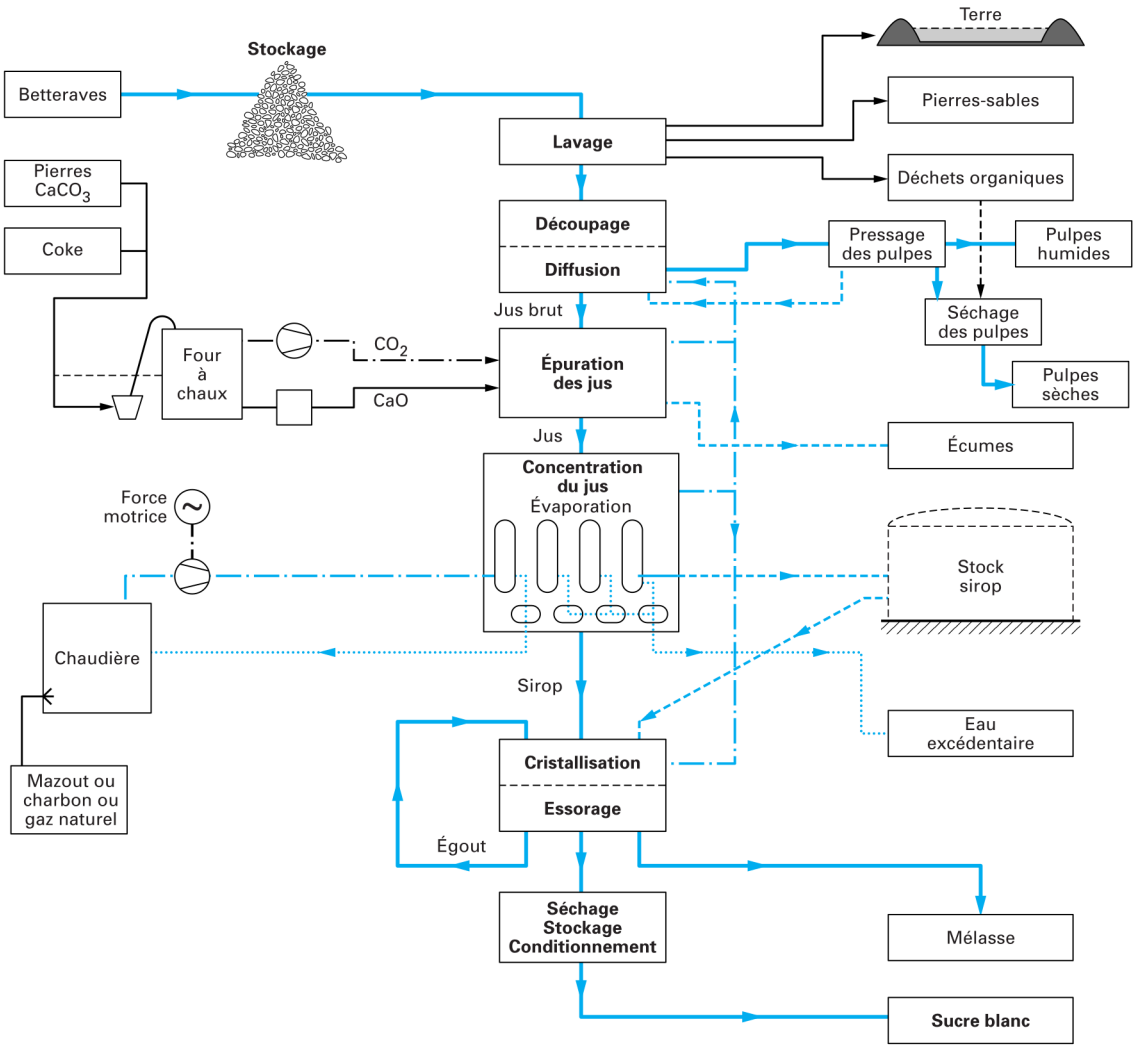


Figure 6 – Schéma de procédé pour l'extraction de sucre de betterave [4].

I – Étape d'extraction par diffusion

Lors de l'arrivée sur le site de raffinage, les betteraves sont lavées et découpées en cossettes. Le but de l'étape d'extraction est de récupérer le saccharose contenu dans les cellules de betterave tout en limitant le transfert d'impuretés (c'est-à-dire d'autres constituants de la cellule) dans le jus extrait.

Pour ce faire, les cossettes sont plongées dans de l'eau chaude ($\approx$ 343 K) afin de dénaturer thermiquement la membrane de la paroi cellulaire et de favoriser ainsi le passage du saccharose contenu dans la cellule (environ 16 % en masse du liquide intracellulaire) vers le jus d'extraction.

Q17. Expliquer à l'aide de considérations thermodynamiques, pourquoi l'on observe spontanément une diffusion du saccharose depuis l'intérieur vers l'extérieur de la cellule.

Malheureusement, lors de cette étape, un autre phénomène intervient : l'osmose.

Pour faciliter les expressions on adoptera les notations suivantes à une température T quelconque :

- potentiel chimique standard de l'eau liquide : $\mu^\circ(H_2O(l))$;
- volume molaire de l'eau liquide : $V^*(H_2O(l))$;
- fraction molaire de l'eau liquide : $x(H_2O(l))$.

Q18. Décrire simplement le phénomène d'osmose et définir la pression osmotique.

Q19. Retrouver l'expression suivante de la loi de Van't Hoff donnant la pression osmotique, notée Π, à l'aide d'hypothèses de calcul que l'on prendra soin de rappeler :

$$\Pi = CRT$$

où C représente la concentration en quantité de matière en saccharose dans la cellule ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), R la constante des gaz parfaits et T la température absolue (K).

Expérimentalement il a été observé que la pression osmotique pour un jus de betterave à sucre est de l'ordre de 34 bar.

Q20. Calculer la valeur de la pression osmotique obtenue dans les conditions expérimentales décrites dans le diffuseur à l'aide de la loi de Van't Hoff établie précédemment (on supposera que la masse volumique de la solution intracellulaire est identique à celle de l'eau pure) et discuter la validité des différentes approximations effectuées.

Q21. Expliquer quel est le problème majeur engendré par ce phénomène d'osmose.

II – Étape de purification : chaulage et carbonatation

Comme indiqué sur le schéma général de procédé d'extraction (figure 6), il est nécessaire d'apporter de l'oxyde de calcium appelé communément chaux (CaO) et du dioxyde de carbone lors de l'étape de purification du jus extrait. La chaux et le dioxyde de carbone permettent d'éliminer un grand nombre d'impuretés (matières organiques azotées dissoutes et colloïdales) par précipitation. Ces deux composés sont synthétisés directement sur le site dans un four à chaux à partir de carbonate de calcium ($CaCO_3$) chauffé à haute température. On considère que l'oxyde de calcium et le carbonate de calcium constituent deux solides totalement non-miscibles.

Q22. Écrire l'équation de la réaction modélisant la décomposition du carbonate de calcium solide en oxyde de calcium solide et dioxyde de carbone gazeux.

Q23. Calculer la pression partielle en dioxyde de carbone à l'équilibre notée $P(CO_2)_{éq}$ à $T = 1000$ K en appliquant les approximations nécessaires.

Q24. Discuter du choix de la température pour que le rendement soit optimal.

Le système étudié est constitué d'un réacteur de volume constant $V = 150$ L initialement vide d'air et dans lequel est introduit une mole de carbonate de calcium. La courbe donnant l'évolution de la pression dans le réacteur sur l'intervalle de température [800 K – 1200 K] est fournie sur la figure 7.

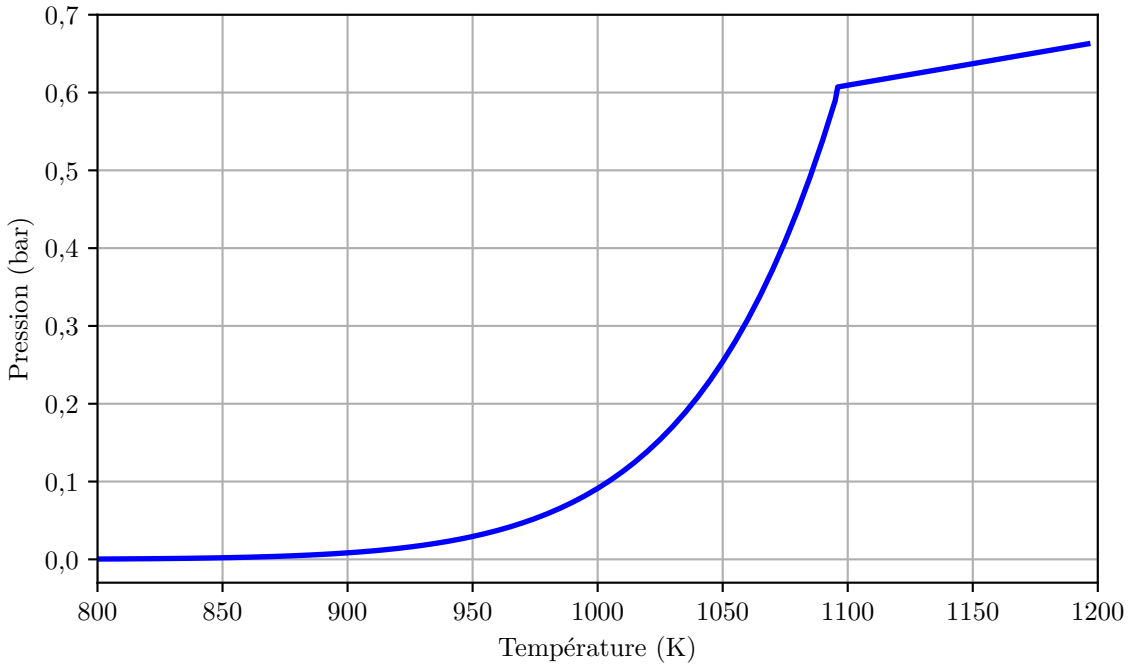


Figure 7 – Évolution de la pression (en bar) dans le réacteur en fonction de la température (en K).

Q25. Préciser la nature des constituants en présence pour les deux parties de la courbe et interpréter l'allure de la courbe.

Q26. Compléter le script Python suivant permettant de déterminer l'abscisse du point délimitant les deux parties de la courbe précédente.

```
import scipy.optimize as op
from math import exp

# Définition de la fonction donnant la pression pour T <Tchgt
def f(T):
    return.....................................................

# Définition de la fonction donnant la pression lorsque T >Tchgt
def g(T):
    return.....................................................

# Détermination de Tchgt
# La fonction bisect permet de déterminer la valeur de la racine d'une fonction.
# Le script op.bisect(f,0,1) permet ainsi d'obtenir la valeur de x telle que
# f(x)= 0 dans l'intervalle [0;1].
def h(T) :
    return.....................................................

print(op.bisect(h,800,1200))
```

Outre l'aspect thermodynamique de la production d'oxyde de calcium il convient également d'étudier son aspect cinétique.

Deux études ont été menées :

- La première à pression constante afin d'en déduire l'influence de la température sur la vitesse de décomposition du carbonate de calcium.
- La deuxième à température constante afin d'en déduire l'influence de la pression sur la vitesse de décomposition du carbonate de calcium.

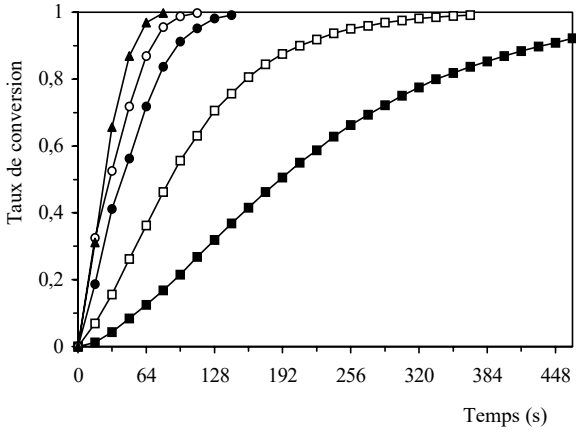


Figure 8 – Influence de la température sur le taux de conversion du carbonate de calcium sous $P(CO_2) = 16{,}71$ kPa pour $T = 820$ °C (■), 850 °C (□), 860 °C (●), 890 °C (○) et 900 °C (▲) [5].

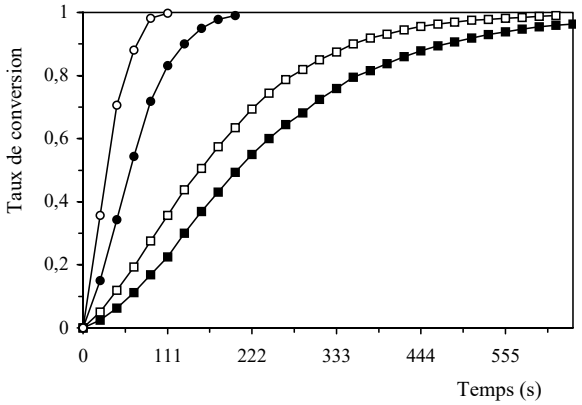


Figure 9 – Influence de la pression partielle en CO_2 sur le taux de conversion du carbonate de calcium à $T = 890$ °C pour $P(CO_2) = 16{,}71$ kPa (○), 27,35 kPa (●), 36,47 kPa (□), et 46,59 kPa (■) [5].

Q27. Exploiter ces résultats et proposer les conditions opératoires optimales pour mener à bien la décomposition du carbonate de calcium.

L'oxyde de calcium synthétisé est alors mis en contact du jus d'extraction pour former un lait de chaux. Lors de cette étape il y a hydratation complète de l'oxyde de calcium en hydroxyde de calcium selon la réaction :

$$CaO\,(s) + H_2O\,(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$$

Cette étape de chaulage est progressive afin d'atteindre le pH optimal de précipitation de l'ensemble des impuretés (pH $\approx$ 12,5). Le milieu est porté à 45 °C pour une concentration en masse de 2,5 kg d'oxyde de calcium par mètre cube de solution.

Q28. Vérifier que les conditions de chaulage permettent d'obtenir le pH souhaité.

III – Étape d'évaporation

L'objectif de cette étape est de concentrer la solution de jus épuré (qui contient environ 15 % de saccharose) par évaporation jusqu'à une concentration proche de la saturation en saccharose (obtention d'un sirop d'une teneur en sucre de l'ordre de 68 %). Cette étape se déroule dans un évaporateur parfaitement agité en continu et de façon isotherme sous pression réduite.

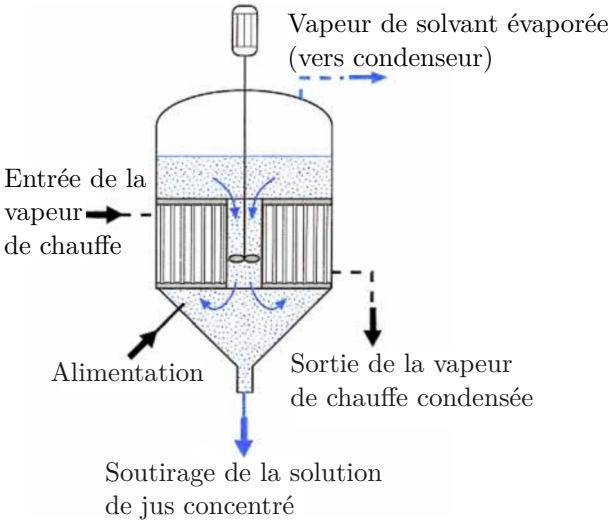


Figure 10 – Schéma d'un évaporateur à faisceau tubulaire [6].

L'énergie thermique nécessaire pour assurer l'évaporation du solvant est apportée par un échangeur thermique dans lequel circule un fluide caloporteur constitué de vapeur d'eau. Afin de simplifier l'étude de ce type d'évaporateur, les notations suivantes sont introduites :

- D_{A} débit en masse d'alimentation ($1000\ \mathrm{kg\cdot h^{-1}}$) ;
- D_{S} débit en masse de soutirage ($220\ \mathrm{kg\cdot h^{-1}}$) ;
- D_{V} débit en masse de solvant évaporé ;
- D_{C} débit en masse de vapeur de chauffe ;
- ΔH_{vap} enthalpie massique de vaporisation de l'eau ($2257\ \mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}$) ;
- x_{A} fraction massique en saccharose dans l'alimentation (15 %) ;
- x_{S} fraction massique en saccharose dans le soutirage.

Q29. Réaliser un bilan de matière sur l'évaporateur en régime permanent et en déduire la valeur du débit en masse de solvant évaporé.

Q30. Écrire le bilan thermique de l'évaporateur fonctionnant de façon isotherme en régime permanent en négligeant le travail fourni par le système d'agitation et en déduire la valeur du flux thermique nécessaire pour évaporer le solvant.

Q31. Déterminer la valeur du débit en masse de vapeur de chauffe D_{C} sachant qu'un kilogramme de vapeur libère 2740 kJ.

En pratique l'atelier d'évaporation est composé d'une série d'évaporateurs successifs (de trois à six) travaillant sous pression réduite. L'évaporation s'effectue alors de façon continue d'un évaporateur à l'autre. Ainsi, la vapeur formée dans un évaporateur est utilisée comme fluide de chauffage dans l'évaporateur suivant ce qui permet de rendre le système très efficace d'un point de vue énergétique.

Considérons une série de trois évaporateurs successifs chacun d'entre eux fonctionnant de façon isotherme. Le premier est alimenté par un jus de débit en masse D_{A} de composition massique x_{A} et permet d'évaporer un débit en masse de solvant égal à $D_{\mathrm{V1}} = 210\ \mathrm{kg\cdot h^{-1}}$.

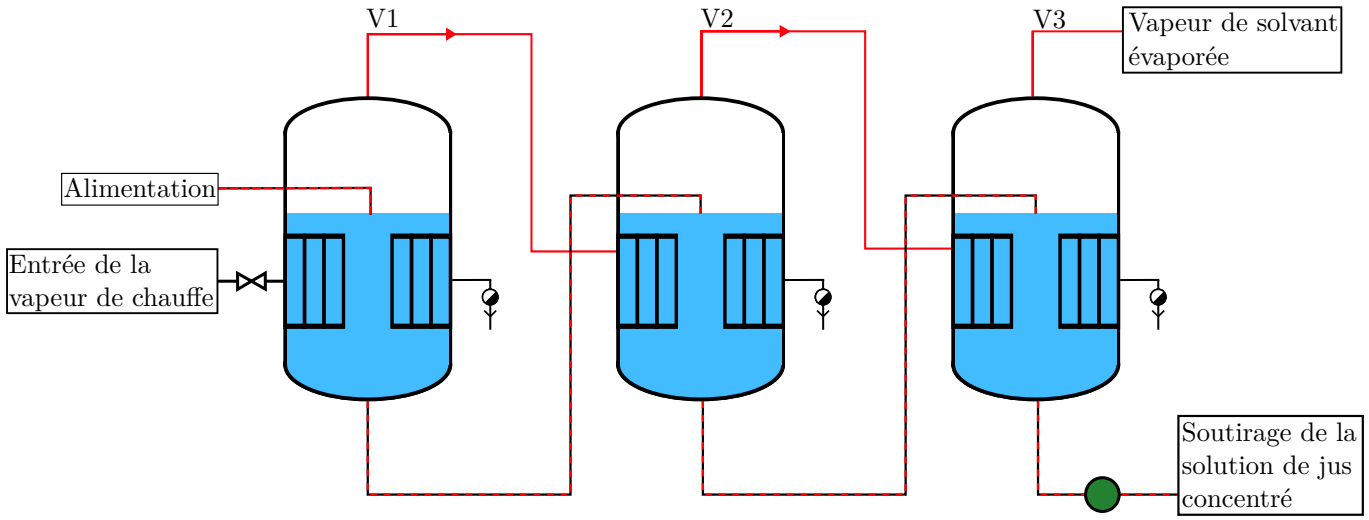


Figure 11 – Schéma d'un évaporateur à multiple effet [7].

Q32. Déterminer la valeur du débit en masse de vapeur de chauffe D'_{C} à fournir au premier évaporateur ainsi que la valeur de la composition du soutirage de la solution de jus concentré à la sortie du troisième évaporateur. Commenter le résultat.

IV – Analyse de pureté

Après l'étape d'évaporation, le sirop obtenu est cristallisé par ensemencement puis séché jusqu'à une humidité acceptée $h = 0{,}020$ % (incertitude-type $u(h) = 0{,}001$ %). La méthode de Karl-Fischer est aujourd'hui la méthode de choix pour déterminer la teneur en eau d'un échantillon. Cette technique met en jeu des phénomènes d'oxydoréduction : la réaction support du titrage fait intervenir du diiode, du dioxyde de soufre et de l'eau. Si l'eau provient de l'échantillon à analyser, le diiode, le dioxyde de soufre et le solvant nécessaire à la réaction sont apportés par ce que l'on appelle le réactif de Karl-Fischer.

Q33. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation prenant place entre le diiode et le dioxyde de soufre en milieu acide et calculer la constante thermodynamique d'équilibre à 298 K associée à cette transformation.

La réaction est en réalité plus complexe car le réactif de Karl Fischer contient une base (notée RN) et un solvant (le méthanol généralement) qui interviennent dans le processus :

$$\mathrm{H_2O + I_2 + \{(RNH)^+CH_3OSO_2{}^-\} + 2\,RN \longrightarrow 2\,\{(RNH)^+\,I^-\} + \{(RNH)^+CH_3OSO_3{}^-\}}$$

Par ailleurs, le diiode est généré *in situ* par électrolyse ; on parle de méthode coulométrique, plus adaptée à la détection de faible quantité d'eau (< 1 %).

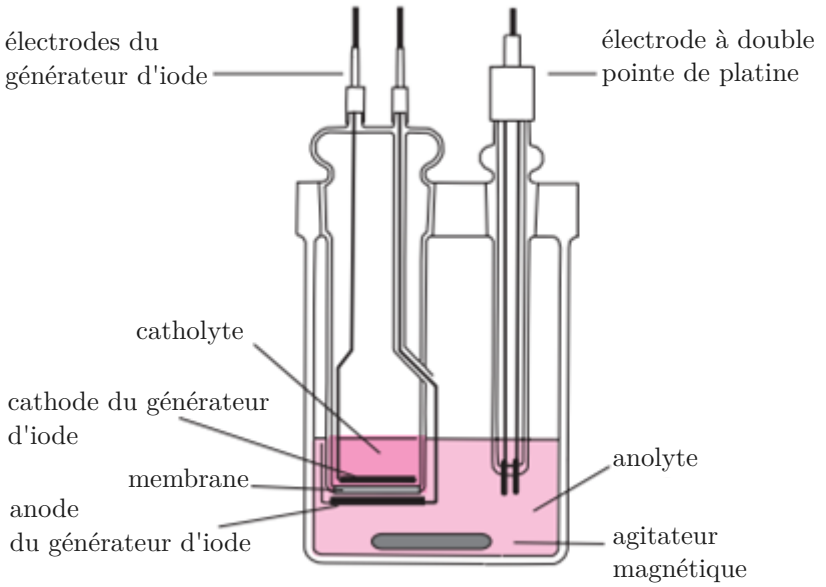


Figure 12 – Cellule de coulomètre Karl Fischer modèle DL-37 [8].

Dans cette méthode coulométrique, un générateur d'iode permet de produire *in situ* la quantité de diiode nécessaire pour atteindre l'équivalence, d'autre part un générateur de courant continu relié aux deux électrodes de platine débite un faible courant constant de l'ordre de 20 µA : la variation de la différence de potentiel entre les deux électrodes au moment du changement de réactif limitant dans le milieu permet de détecter l'équivalence.

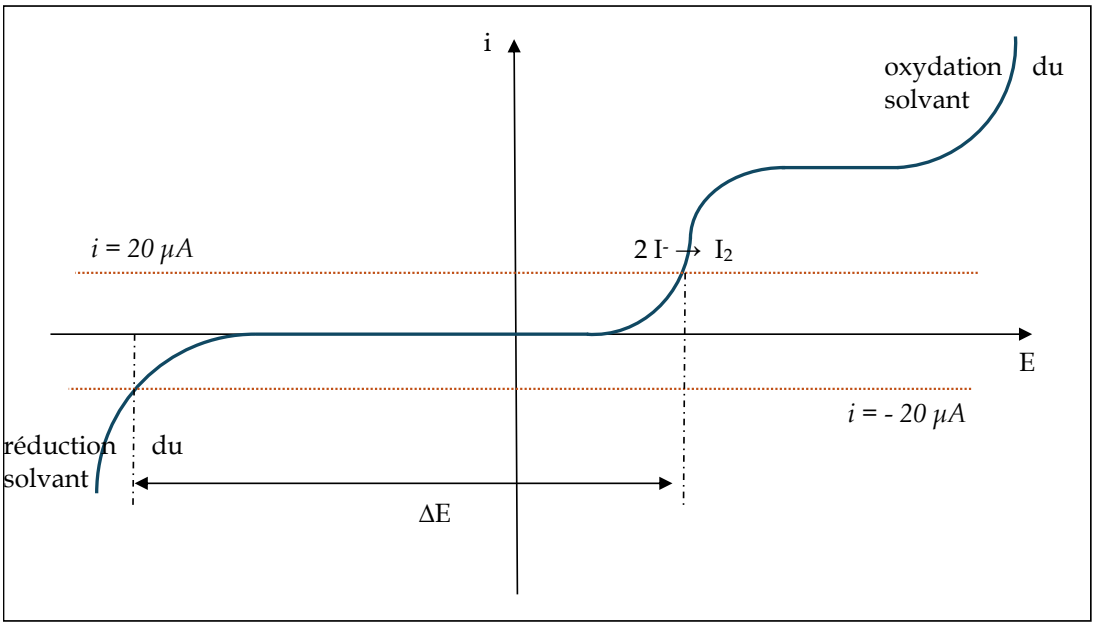


Figure 13 – Allure de la courbe courant-potentiel sur électrodes de platine du système avant l'équivalence.

Q34. Représenter l'allure de la courbe courant-potentiel juste après l'équivalence et porter sur cette courbe la différence de potentiel qui sera alors mesurée (on supposera que le couple $I_2(aq)/I^-(aq)$ est un couple rapide).

Un échantillon de sucre blanc de masse $m_{éch} = 100{,}0$ mg (incertitude-type $u(m_{éch}) = 1{,}0 \times 10^{-3}$ g) est analysé à l'aide de cette méthode coulométrique. La valeur de la charge délivrée par le générateur d'iode à l'équivalence vaut $Q = 217{,}5$ mC, (incertitude-type $u(Q) = 2{,}0 \times 10^{-3}$ C).

Q35. Déterminer le pourcentage massique d'eau présent dans l'échantillon et comparer la valeur obtenue à celle attendue à l'aide d'un calcul d'écart normalisé.

Partie C – Les procédés éco-responsables de lutte contre les nuisibles

I – Synthèse de la (+)-népétalactone

Le puceron vert constitue la plus grande menace pour les plants de betterave sucrière et jusqu'à présent il était éliminé par l'emploi d'insecticides de la famille des néonicotinoïdes. La toxicité de ces derniers oblige les industriels à se reporter vers des méthodes plus respectueuses de l'environnement afin de lutter contre cette espèce invasive. Parmi ces méthodes on s'intéresse ici à la synthèse d'un bio-insecticide de la famille des isoprénoïdes ciblant et perturbant les fonctions biochimiques de l'insecte : la (+)-népétalactone.

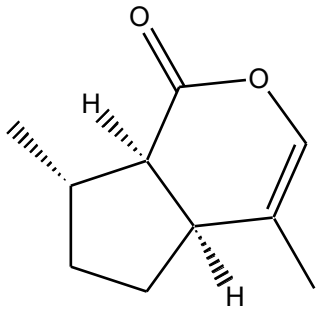


Figure 14 – Représentation de la (+)-népétalactone.

Q36. Rappeler la signification du symbole (+) dans la nomenclature du composé présenté ci-dessus.

Un des précurseurs de synthèse de la (+)-népétalactone est le (S)-citronellol que l'on peut obtenir facilement à partir du (S)-citronellal issu de l'extraction de l'huile essentielle de citronnelle notamment.

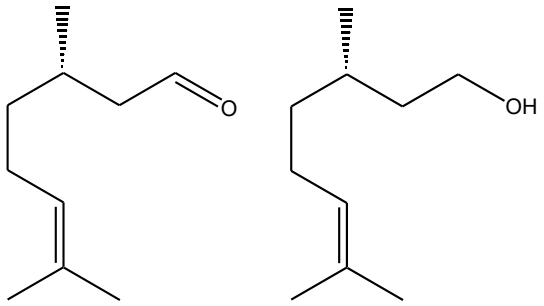


Figure 15 – Représentations respectives du (S)-citronellal et (S)-citronellol.

Q37. Proposer les conditions opératoires permettant d'obtenir le (S)-citronellol à partir du (S)-citronellal et représenter le mécanisme réactionnel de la transformation.

L'une des premières étapes de la synthèse de la (+)-népétalactone est représentée ci-dessous.

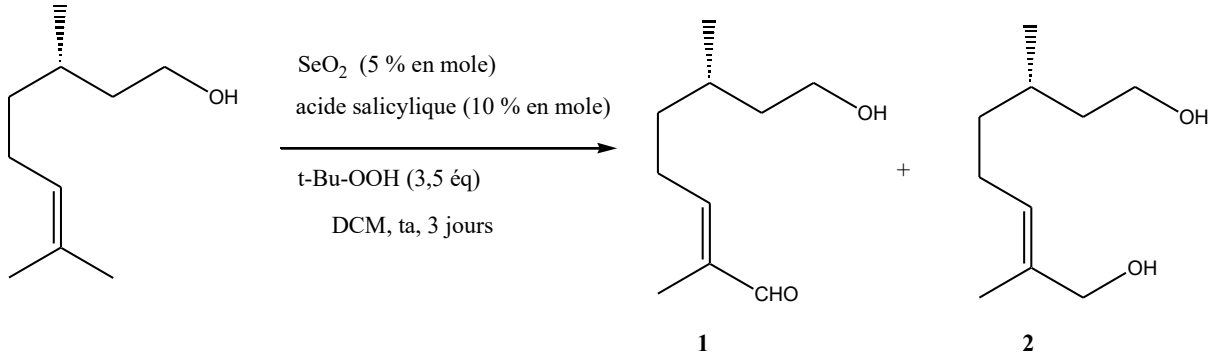
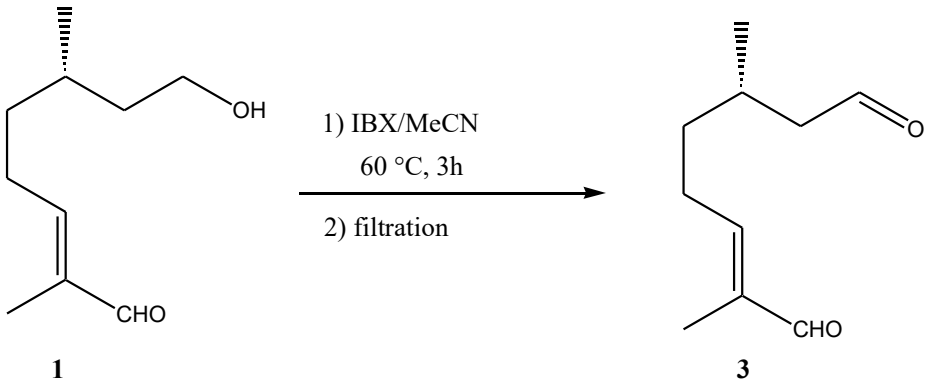


Figure 16

Q38. Identifier le type de transformation réalisée lors de cette étape.

Après purification, le composé **1** est obtenu avec un rendement de 70 % sur l'ensemble de l'étape [synthèse-purification].
Une fois le composé **1** isolé, l'étape suivante permet d'obtenir le 8-oxocitronellal **3** avec un rendement de 58 % :



1 **3**

Figure 17

Q39. Justifier le caractère oxydant du composé IBX en déterminant le nombre d'oxydation de l'iode dans ce composé et représenter le produit obtenu dans le cas de l'utilisation d'un oxydant non sélectif tel que l'hypochlorite de sodium (Na^+ ; ClO^-).

Enfin, le composé **3** permet d'obtenir la (+)-népétalactone en une seule étape avec un rendement de 84 % selon le schéma réactionnel suivant :

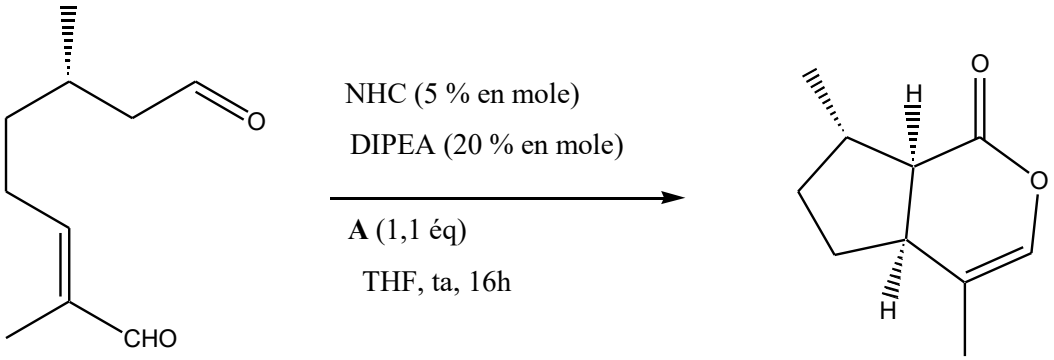


Figure 18

Lors de cette étape le DIPEA joue le rôle de base et permet la formation d'un premier intermédiaire réactionnel anionique susceptible de réaliser une addition de Michael intramoléculaire aboutissant à un deuxième intermédiaire réactionnel anionique. Bien que non étudié ici, le composé **A** joue le rôle d'oxydant.

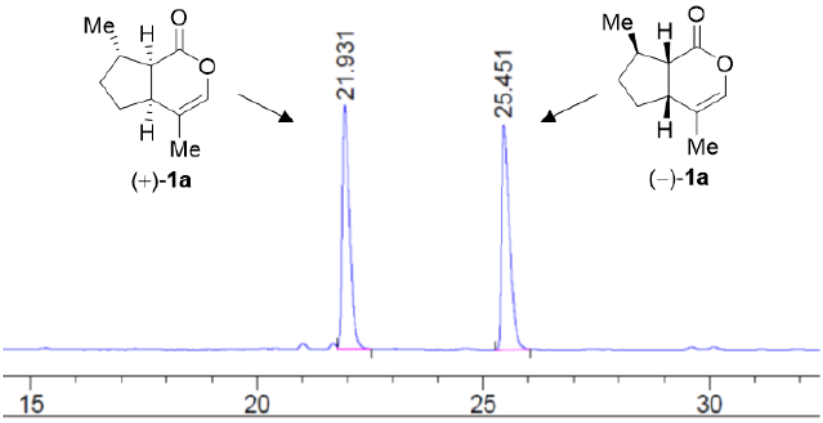
Q40. Représenter la structure du premier intermédiaire réactionnel anionique en justifiant sa formation.

Q41. Détailler le mécanisme de formation de deuxième intermédiaire réactionnel obtenu par addition de Michael intramoléculaire.

La principale difficulté de cette synthèse réside dans la qualité du réactif initial : le (S)-citronellol se doit d'être le plus énantiomériquement pur afin d'obtenir la (+)-népétalactone avec le meilleur excès énantiomérique possible. L'excès énantiomérique noté *ee* se définit pour un mélange d'énantiomères A_1 et A_2 de concentration en quantité de matière respective C_1 et C_2 :

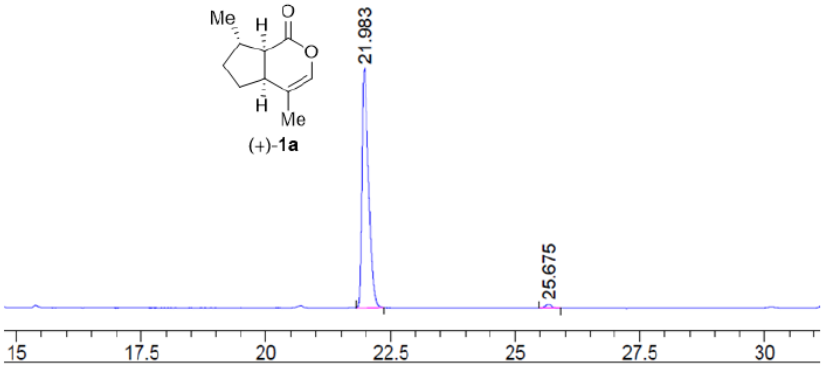
$$ee = \frac{|C_1 - C_2|}{C_1 + C_2}$$

La vérification de la pureté énantiomérique du produit obtenu est effectuée à l'aide d'une étude par chromatographie en phase gaz (CPG) sur une colonne chirale.



pic	temps de rétention	pourcentage d'aire
1	21,931	50,18
2	25,451	49,82

Figure 19 – Chromatogramme obtenu par CPG du mélange racémique de népétalactone ($C_{\text{tot}} = 1$ mmol·L^{-1}) [9].



pic	temps de rétention	pourcentage d'aire
1	21,983	98,50
2	25,675	1,50

Figure 20 – Chromatogramme obtenu par CPG du produit obtenu lors de la synthèse de la népétalactone [9].

On admet pour cette étude que le pourcentage d'aire de l'espèce i noté p_{i} est proportionnel à la concentration en quantité de matière de l'espèce i notée C_{i} :

$$p_{\text{i}} = k_{\text{i}} C_{\text{i}}$$

Q42. À partir des données des figures 19 et 20, déterminer les coefficients k_{i} associés à chaque énantiomère et en déduire la valeur de l'excès énantiomérique obtenu dans le cadre de la synthèse de la (+) népétalactone.

Q43. Déterminer la valeur du rendement global sur l'ensemble de la synthèse à partir du (S)-citronellol.

II – Étude de la phéromone du puceron vert

Une autre piste d'étude pour limiter l'utilisation d'insecticides est d'utiliser le trans-β-farnésène (principal constituant de la phéromone du puceron vert) sous forme de leurre afin de limiter les ravages causés par ce nuisible.

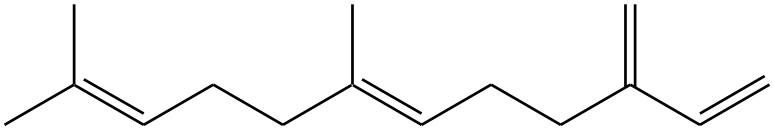


Figure 21 – Représentation topologique du trans-β-farnésène.

Le trans-β-farnésène peut être obtenu assez facilement à partir de l'isoprène (2-méthylbuta-1-3-diène) et d'un catalyseur à base de complexe de nickel. Toutefois, si le trans-β-farnésène constitue un trimère de l'isoprène, le mélange obtenu contient des isomères ainsi que des produits de dimérisation.

Q44. Justifier le fait que le trans-β-farnésène soit un trimère de l'isoprène en faisant apparaître sur un schéma les trois structures de l'isoprène présentes sur le trans-β-farnésène.

Le complexe de Nickel permettant d'obtenir les meilleures sélectivités en trans-β-farnésène possède la structure suivante : $[Ni(OR)(\eta^3\text{-}C_3H_5)PPh(NEt_2)_2]$ où OR représente un groupe alcoxyle ($R = n\text{-}C_{11}H_{23}$ ou $n\text{-}C_{15}H_{31}$).

La notation $\eta^3\text{-}C_3H_5$ fait référence au ligand allyle que l'on assimilera ici à l'anion $C_3H_5^-$ (carbanion dérivé du propène) et précise que les trois atomes de carbone se coordonnent au métal.

La nature de l'interaction entre le cation métallique et le ligand allyle joue un rôle essentiel pour la suite de la synthèse dans la réaction de trimérisation de l'isoprène.

Afin de mieux comprendre le rôle de cette interaction on se place dans le cadre de la méthode des fragments et on limite l'étude aux orbitales frontalières du centre métallique (noté M) constituées d'orbitales atomiques de type d avec les orbitales frontalières du ligand allyle (noté L). Le diagramme d'orbitales moléculaires simplifié correspondant est fourni ci-après ; le ligand allyle se trouve dans le plan xy et l'approche du centre métallique se fait selon l'axe z.

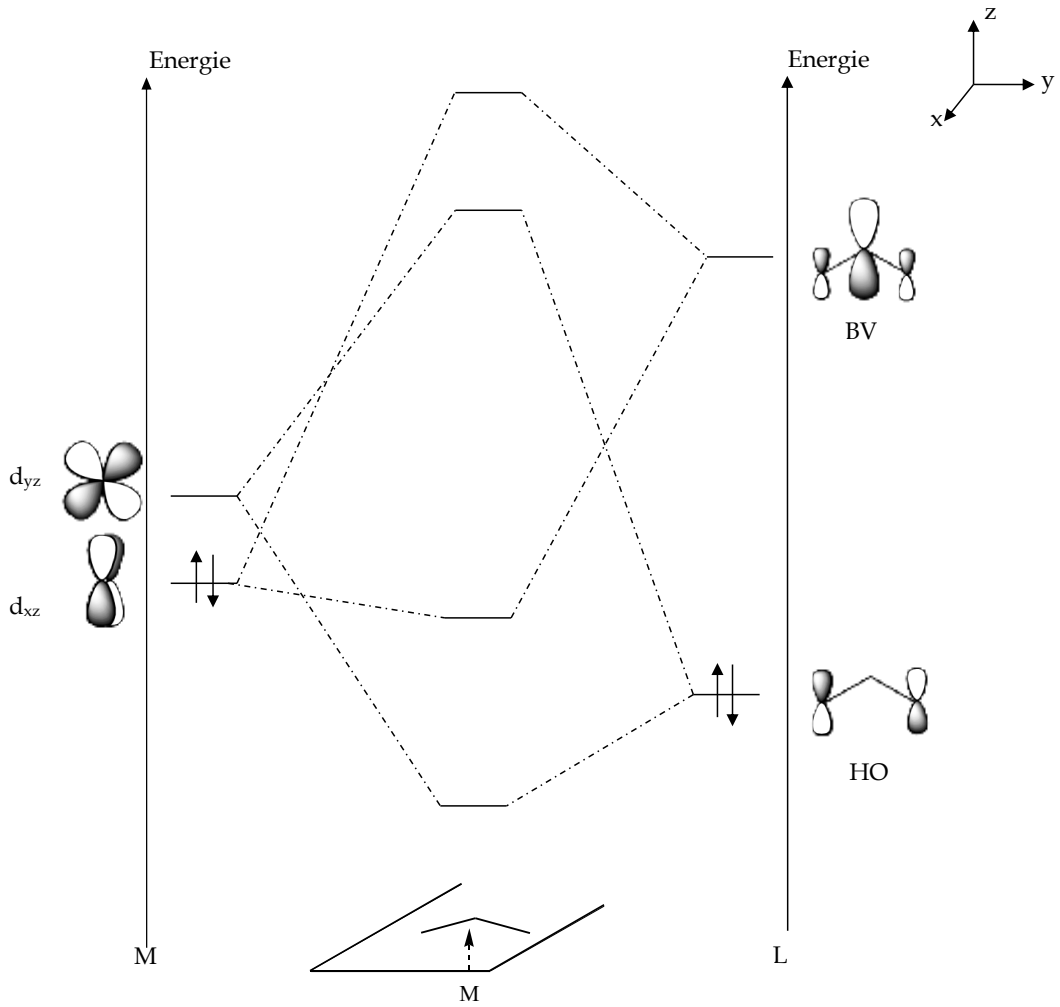


Figure 22

Q45. Identifier les interactions possibles entre les orbitales d_{xz} et d_{yz} du fragment M et les deux orbitales frontalières du fragment L. Décrire l'occupation des niveaux énergétiques du diagramme d'orbitales moléculaires simplifié.

Q46. Déduire du diagramme précédent, la modification de réactivité attendue pour ce ligand.

La trimérisation de l'isoprène s'explique par un mécanisme catalytique faisant intervenir un complexe de Nickel possédant une liaison Ni – H que l'on note schématiquement [Ni] – H.

Afin d'appréhender le mécanisme de la trimérisation de l'isoprène, celui de la dimérisation de l'éthylène est préalablement étudié :

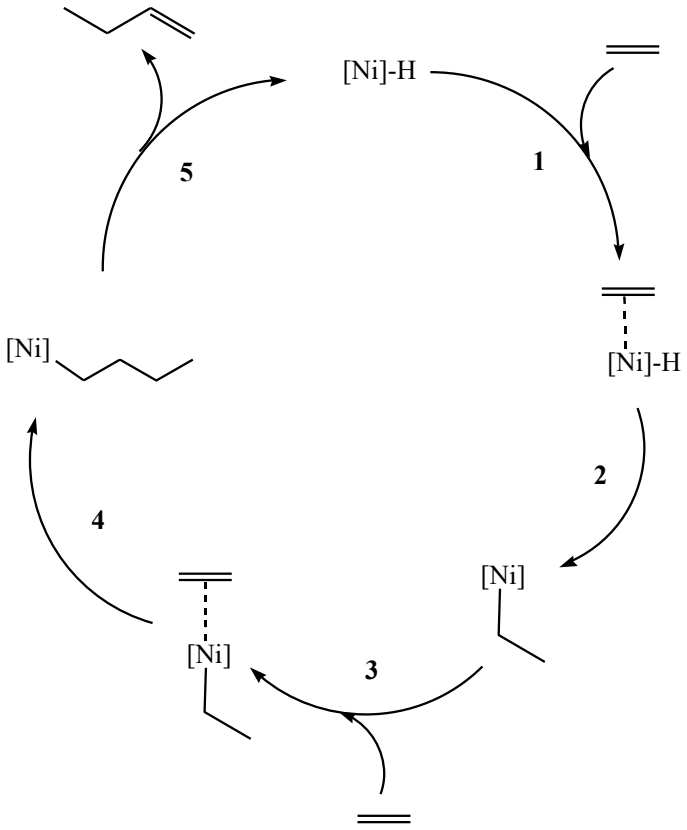


Figure 23

Q47. Nommer chacune des étapes de ce mécanisme et établir l'équation de la réaction catalysée par le complexe de Nickel modélisant ce mécanisme.

Q48. En transposant ce mécanisme au cas de l'isoprène, préciser quelle étape joue un rôle clé dans la sélectivité de la formation du trans-β-farnésène.

Données

Constantes physiques

Nombre d'Avogadro	$N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 96\,485\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masses molaires moléculaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$Ca(OH)_2$	CaO	saccharose	D−glucose	D−fructose
74,1	56,1	342	180	180

Pouvoirs rotatoires spécifiques ($^\circ\cdot\text{mL}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) à 298 K pour $\lambda = 589{,}3$ nm et dans l'eau

Saccharose	D-glucose	D-fructose
+66	+52 *	−92

* La valeur fournie ici est une valeur moyenne qui tient compte des différents stéréoisomères du D-glucose obtenus une fois l'équilibre de mutarotation atteint.

Information diverse

– solubilité de $Ca(OH)_2(s)$ à 45 °C dans l'eau pure : $1{,}25\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Enthalpies molaires standard de formation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 298 K supposées indépendantes de la température

$CaO(s)$	$CO_2(g)$	$CaCO_3(s)$
−635,1	−393,5	−1207,4

Entropies molaires standard absolues ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) à 298 K supposées indépendantes de la température

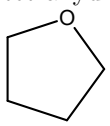
$CaO(s)$	$CO_2(g)$	$CaCO_3(s)$
38,1	213,7	92,9

Potentiels standard d'oxydoréduction (V) à 298 K

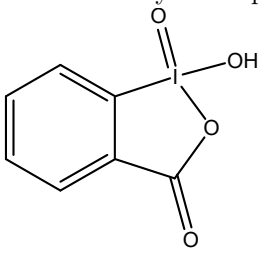
$I_2(aq)\,/\,I^-(aq)$	$SO_4{}^{2-}(aq)\,/\,SO_2(aq)$
0,53	0,17

Lexique

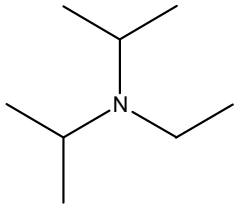
DCM	dichlorométhane
EtOAc	acétate d'éthyle (ou éthanoate d'éthyle)
MeCN	acétonitrile
THF	tetrahydrofurane



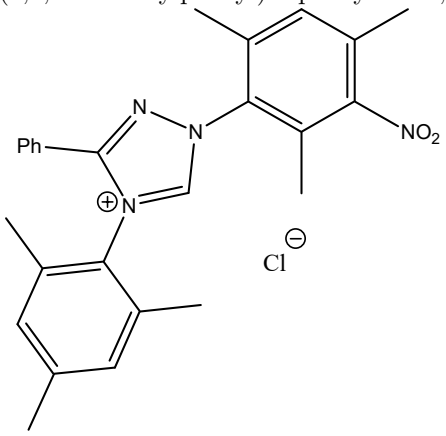
IBX	acide 2-iodoxybenzoïque



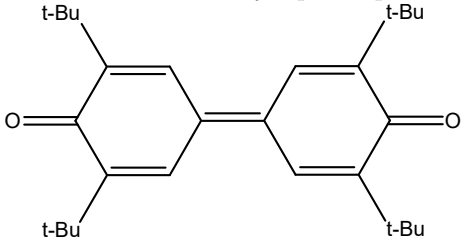
DIPEA	N,N-diisopropyléthylamine



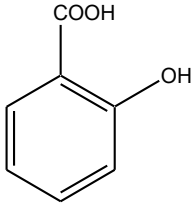
NHC	chlorure de 1-(2,4,6-triméthyl-3-nitrophényl)-4-(2,4,6-triméthylphényl)-3-phényl-1H-1,2,4-triazol-4-ium



A	3,3',5,5'-tetra-tert-butyldiphénoquinone



$PPh(NEt_2)_2$	bis(diéthylamino)phénylphosphine
acide salicylique	



ta	température ambiante

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

Liaison	OH	CH	C=C	C=O
σ (cm^{-1})	3300-3600	2910-2970	1580-1620	1710-1750

Références

[1] *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*. https://sdbs.db.aist.go.jp/.

[2] Avinash Vicholous Dass et al. « Equilibrium and non-equilibrium furanose selection in the ribose isomerisation network ». In : *Nature Communications* 12.1 (mai 2021). ISSN : 2041-1723. DOI : 10.1038/s41467-021-22818-5. URL : http://dx.doi.org/10.1038/s41467-021-22818-5.

[3] Paul Christaller. « Étude polarimétrique de l'inversion du saccharose. » In : 86.741 (1992).

[4] Martine DECLOUX. « Procédés de transformation en sucrerie (partie 1) ». In : *Agroalimentaire* (déc. 2002). DOI : 10.51257/a-v1-f6150. URL : http://dx.doi.org/10.51257/a-v1-f6150.

[5] Said Slaoui et Tijani Bounahmidi. « Étude expérimentale et modélisation de la cinétique de décomposition de la pierre à chaux ». In : *Comptes Rendus Chimie* 7.5 (2004), p. 559-568. ISSN : 1631-0748. DOI : https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.01.011. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074804001079.

[6] Jacques DUGUA Jean-Paul KLEIN Roland BOISTELLE. « Cristallisation industrielle - Aspects pratiques ». In : *Techniques de l'Ingénieur* J2 788 ().

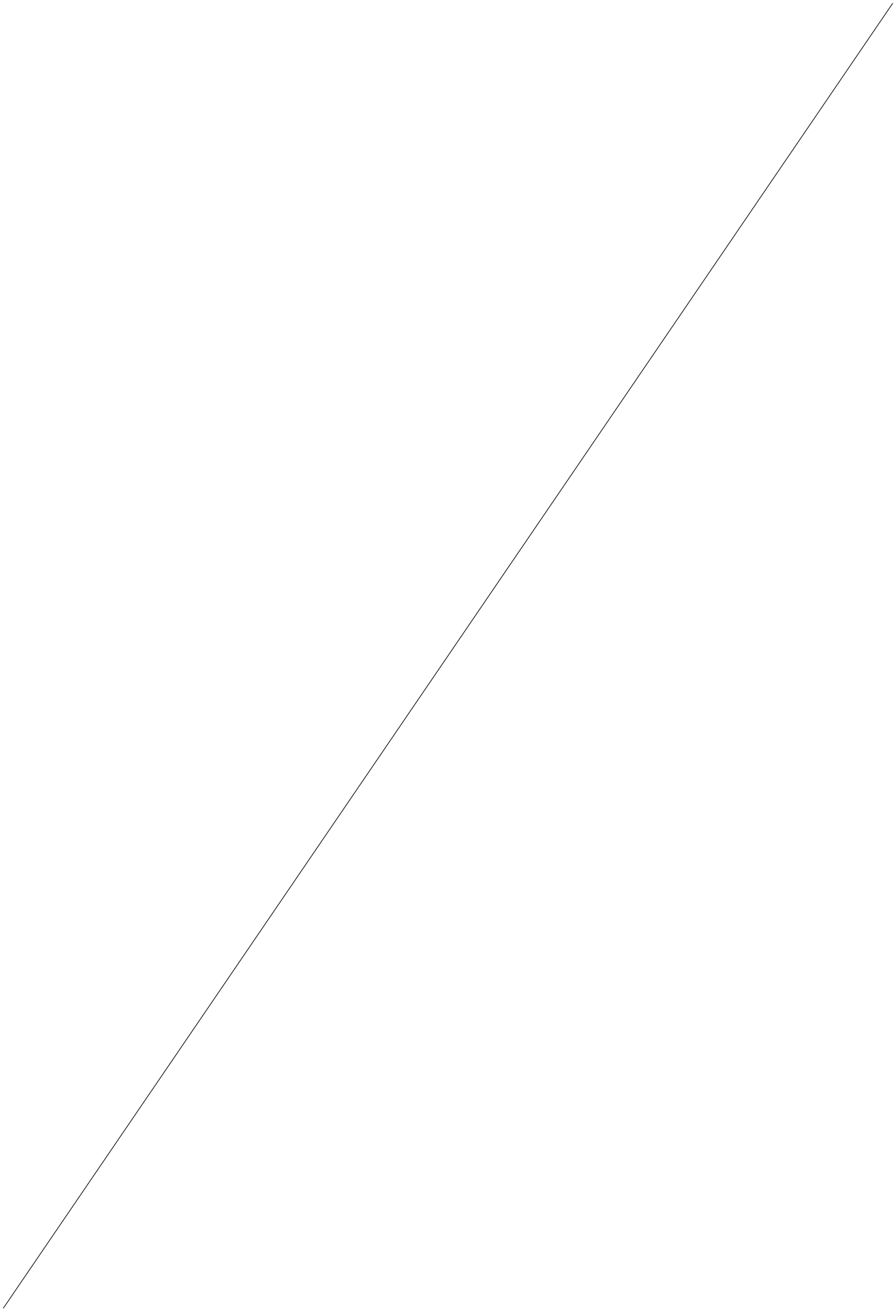
[7] *Cours de GC : L'évaporation*. https://www.azprocede.fr/tpgc_corrige_ts1_evaporation.html.

[8] Francis et Annick Rouessac. *Analyse chimique*. Dunod.

[9] Wacharee Harnying, Jörg-M. Neudörfl et Albrecht Berkessel. « Enantiospecific Synthesis of Nepetalactones by One-Step Oxidative NHC Catalysis ». In : *Organic Letters* 22.2 (jan. 2020), p. 386-390. ISSN : 1523-7052. DOI : 10.1021/acs.orglett.9b04034. URL : http://dx.doi.org/10.1021/acs.orglett.9b04034.

◇ Fin ◇

X011 - 5 mai 2026 - 14:45:57



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

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Équations différentielles linéaires du premier ordre
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Mesures et incertitudes
- Bases de Python : expressions, types, instructions, fonctions

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/centrale/pc