Concours d'admission de l'École polytechnique et des ENS (X-ENS), France

Session 2024, filière PC

Chimie A

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : Le dioxyde de carbone en solution
- Partie B : Équilibres entre carbonates
- Partie C : Études cinétiques
- Partie D : Synthèse des clavulolactones II et III

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/x-ens/pc/2024/chimie-a

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

ECOLE POLYTECHNIQUE - ESPCI

ECOLES NORMALES SUPERIEURES

CONCOURS D'ADMISSION 2024

MARDI 16 AVRIL 2024
14h00 - 18h00

FILIERE PC - Epreuve n° 4

CHIMIE A (XEULS)

Durée : 4 heures

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve

Chimie marine

Les océans recouvrent la majeure partie de la surface terrestre. Ils jouent un rôle important dans la régulation du climat et le maintien de la biodiversité. Cependant, les systèmes océaniques subissent des transformations en raison du changement climatique. Les activités humaines entraînent une émission croissante de gaz à effet de serre, ce qui conduit à des altérations significatives de la composition chimique de l'océan, impactant ainsi sa structure et sa fonctionnalité. L'analyse chimique des composants de l'océan permet d'appréhender la dynamique de cet environnement marin ainsi que ses relations avec d'autres compartiments environnementaux tels que l'atmosphère ou les sédiments.

Cette épreuve comporte **quatre parties indépendantes**.

La première partie porte sur le comportement du dioxyde de carbone en solution et sa minéralisation. La deuxième prolonge la question de la minéralisation en s'intéressant à différentes formes de cristallisation. Des modèles cinétiques de cette cristallisation et de la dégradation d'un ligand dans des eaux fluviales font l'objet de la troisième partie. Enfin, la dernière partie présente la synthèse d'une molécule produite par certaines formes de corail.
Des annexes sont disponibles à la fin de l'énoncé et comportent des données spectroscopiques RMN (annexe 1) et infrarouge (annexe 2), une classification périodique (annexe 3) et une aide au calcul (annexe 4).

Même si ce n'est pas explicitement demandé dans chaque question, toutes les réponses doivent être justifiées. Les questions précédées d'un symbole (*) nécessitent plusieurs étapes de raisonnement et peuvent s'avérer plus longues à traiter.

Partie A : Le dioxyde de carbone en solution

Le dioxyde de carbone est, autour de nous, majoritairement présent sous la forme d'un gaz inodore et incolore. Sa concentration dans l'atmosphère est faible en valeur absolue (proche de 420 ppm) mais sa contribution croissante à l'effet de serre atmosphérique en fait une cause importante du dérèglement climatique. Ce gaz interagit fortement avec les eaux de surface, et en particulier les océans.
Dans cette partie, on s'intéresse à la structure du dioxyde de carbone en construisant une partie de son diagramme d'orbitales moléculaires par la méthode des fragments avant d'étudier son comportement dans l'eau.
Le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène, construit à partir des orbitales atomiques de valence de deux atomes d'oxygène, est représenté figure 1. La partie centrale fait intervenir deux niveaux d'énergie dégénérés. Les orbitales dégénérées les plus basses en énergie sont notées π_u tandis que les deux plus hautes sont notées π_g.

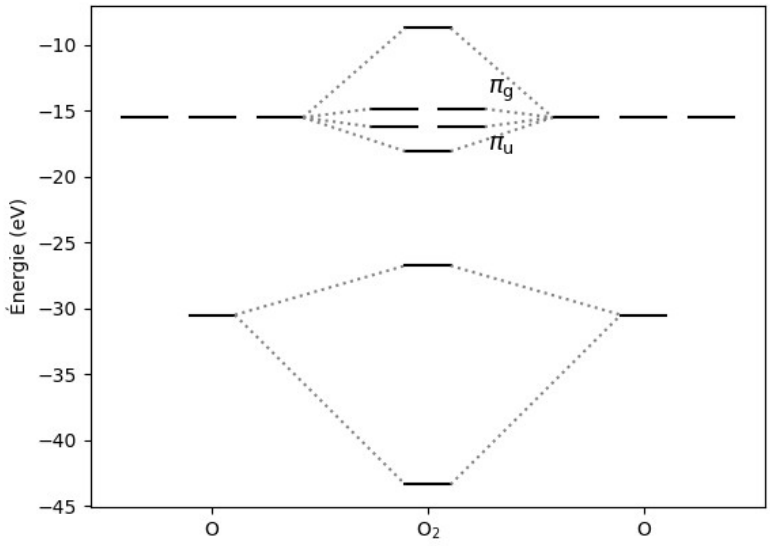


Figure 1 : diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène

1. Donner les principes de construction utilisés pour construire un diagramme d'orbitales moléculaires tel que celui de la figure 1.

2. Représenter les quatre orbitales moléculaires notées π_u et π_g.

Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxyde de carbone, on utilise une fragmentation consistant à étudier l'interaction entre un fragment O_2, dont la structure électronique a été établie sur la base de la figure 1, et l'atome de carbone central. L'atome de carbone est placé au centre du repère d'étude et les atomes d'oxygène sont de part et d'autre le long de l'axe (Oz). On ne s'intéresse ici qu'au système π de la molécule. Le diagramme ainsi obtenu est représenté figure 2.

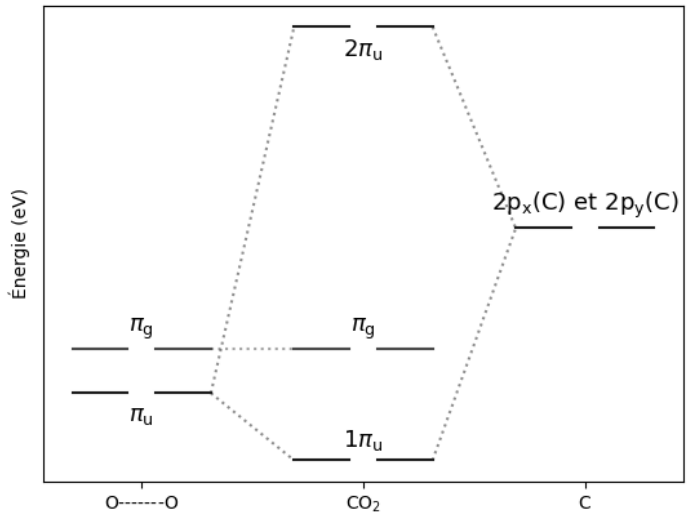
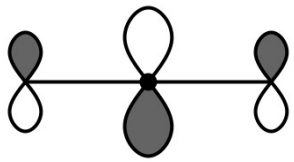
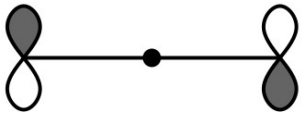
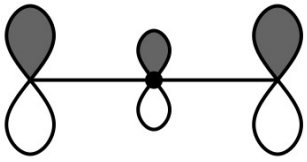


Figure 2 : diagramme d'orbitales moléculaires du système π de CO_2

Les noms des orbitales sont des notations conventionnelles que l'on ne cherchera pas à expliquer.

La représentation de certaines des orbitales de la molécule CO_2 figure dans le tableau 1. Les orbitales sont toutes doublement dégénérées : le tableau ne fait apparaître que l'une de ces orbitales.

Tableau 1 : représentation de certaines orbitales moléculaires du système π de CO_2

$2\pi_u$	
π_g	
$1\pi_u$	

3. Représenter les orbitales du système π non-représentées dans le tableau 1 et donner un argument permettant de séparer le système π global en deux sous-systèmes π indépendants.

4. Justifier que le remplissage du diagramme de la figure 2 requiert huit électrons et effectuer ce remplissage.

Des calculs de chimie quantique permettent de déterminer les valeurs suivantes pour la longueur des liaisons CO dans la molécule de dioxyde de carbone et ses ions positifs et négatifs :
– dans CO_2 : 112 pm
– dans CO_2^+ : 115 pm
– dans CO_2^- : 120 pm

5. Montrer que le modèle des orbitales moléculaires rend compte du résultat obtenu lors du passage de la molécule neutre à l'anion.

6. Commenter le cas du passage de la molécule neutre au cation, en particulier par comparaison avec le cas de l'anion.

En solution aqueuse, le dioxyde de carbone dissous forme trois espèces : H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-}. H_2CO_3 peut aussi être noté CO_2,H_2O ou $CO_2(aq)$.
Ces trois espèces sont reliées par des équilibres acido-basiques dont les pK_a (donnés à 298 K) sont :

$pK_a(H_2CO_3(aq) / HCO_3^-(aq)) = pK_{a1} = 6,4$ $\quad$ $pK_a(HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)) = pK_{a2} = 10,3$

7. Proposer une structure de Lewis pour l'espèce H_2CO_3.

8. Justifier l'équivalence entre les trois différentes notations pour H_2CO_3.

9. Donner le diagramme de prédominance des espèces formées par le dioxyde de carbone en solution.

10. Représenter l'allure du diagramme de distribution (pourcentage de chaque espèce en fonction du pH) des espèces formées par le dioxyde de carbone en solution en insistant sur les valeurs numériques les plus caractéristiques.

Il existe d'autre part un équilibre de dissolution $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$ décrit par une réaction de constante d'équilibre thermodynamique $K = 2{,}80\ 10^{-2}$ (à 298 K).

11. Établir l'expression de la concentration en ions carbonate $[CO_3^{2-}]$ en fonction de la pression partielle atmosphérique en dioxyde de carbone $p(CO_2)$, de la concentration $[H^+]$ et des constantes thermodynamiques K, K_{a1} et K_{a2}, ainsi que de la concentration standard $c°$ et de la pression standard $p°$.

12. Montrer que pour un pH voisin de 8 (comme c'est le cas dans un océan), il existe une relation de proportionnalité entre la concentration $[H^+]$ et la pression atmosphérique en dioxyde de carbone $p(CO_2)$.

*13. Écrire l'équation décrivant la précipitation du carbonate de calcium ($CaCO_3$) et déduire des questions 11 et 12, en supposant la concentration en ions Ca^{2+} constante et la quantité de solide suffisante pour ne pas disparaître, le sens d'évolution de cette transformation en fonction de la pression atmosphérique en dioxyde de carbone.

En réalité, l'océan n'est pas parfaitement mélangé comme implicitement supposé dans les questions précédentes. De plus, la précipitation du carbonate de calcium est lente et permet à des solutions sursaturées d'exister. C'est ainsi que les organismes construisant des récifs coralliens peuvent réguler leur croissance. Ces récifs sont des réserves de biodiversité : près de 30 % de la biodiversité marine y est concentrée, que ce soient des espèces animales ou végétales. Les relations de dépendances y sont complexes et des relations symbiotiques élaborées peuvent apparaître, par exemple entre le corail et certaines algues.
On peut considérer qu'à l'échelle d'un récif, les temps caractéristiques de diffusion du dioxyde de carbone et de convection de l'océan sont grands par rapport au temps caractéristique de précipitation du carbonate de calcium.

On définit la grandeur :

$$\Omega = \frac{\left[Ca^{2+}\right]\left[CO_3^{2-}\right]}{K_s (c°)^2}$$

où K_s est la constante de solubilité du carbonate de calcium ($pK_s = 8{,}4$).
Dans les conditions étudiées, la formation de germes de cristallisation n'est observée que pour des valeurs de $\Omega > \Omega_2 = 20$, tandis que la croissance cristalline s'effectue principalement dans les situations telles que $\Omega_1 = 6 \leq \Omega \leq \Omega_2 = 20$ et que toutes les espèces restent solubles pour $\Omega < \Omega_1 = 6$.

14. En se basant sur un raisonnement faisant intervenir l'équilibre thermodynamique, donner la valeur de Ω à partir de laquelle une précipitation serait attendue et commenter, par rapport à ce résultat, les valeurs relatives de Ω_1 et Ω_2.

Document 1 : schéma fonctionnel (très simplifié) de la surface d'un récif corallien et quelques grandeurs chimiques mesurées (valeur moyenne et écarts mesurés)

milieu extérieur	eau océanique	pH = 8,07 ± 0,03 Ω = 3,58 ± 0,12
corail	cellules calicoblastiques	présence de canaux échangeurs d'ions
	fluide calcifiant	pH = 8,39 ± 0,05 Ω = 8,90 ± 0,05
	squelette	$CaCO_3$

Les canaux échangeurs d'ions sont susceptibles de laisser passer des cations de part et d'autre de la membrane formée par les cellules calicoblastiques.

Document 2 : quelques précisions sur la photosynthèse (adapté de Wikipédia)

Les organismes photosynthétiques sont photoautotrophes, ce qui signifie qu'ils sont capables de synthétiser des biomolécules directement à partir de composés minéraux — le plus souvent le dioxyde de carbone et l'eau — à l'aide de l'énergie lumineuse reçue du soleil. Cependant, tous les organismes capables d'utiliser l'énergie lumineuse pour leur métabolisme ne sont pas nécessairement photosynthétiques : certains organismes, dits photohétérotrophes, synthétisent des biomolécules à partir de composés organiques, et non pas de dioxyde de carbone, comme sources de carbone.
Chez les plantes, les algues, les cyanobactéries et plusieurs taxons de bactéries, la photosynthèse libère du dioxygène au cours de la photosynthèse oxygénique. Bien qu'il y ait des différences dans la biosynthèse réalisée par ces organismes, les mécanismes généraux restent tout à fait semblables d'une espèce à l'autre.

*15. Préciser, par analyse des documents, la nature des cations échangés et leurs sens de migration dans les canaux échangeurs d'ions reliant l'eau océanique au fluide calcifiant dans un récif corallien.

16. À l'aide des documents, justifier l'intérêt des cellules calicoblastiques pour la croissance du corail.

17. Établir une équation rendant compte de la formation de glucose (de formule brute $C_6H_{12}O_6$) par photosynthèse.

*18. En déduire, en le justifiant, les conditions les plus favorables (jour ou nuit, été ou hiver) pour une croissance efficace des coraux.

Partie B : Équilibres entre carbonates

Dans cette partie, l'équilibre entre plusieurs structures solides du carbonate de calcium est étudié selon une approche thermodynamique et cristallochimique.

Le carbonate de calcium existe couramment sous trois formes : la calcite (β-$CaCO_3$), l'aragonite (λ-$CaCO_3$) et la vatérite (μ-$CaCO_3$). Il s'agit de formes polymorphiques qui diffèrent par leur structure cristalline, représentées figure 3.

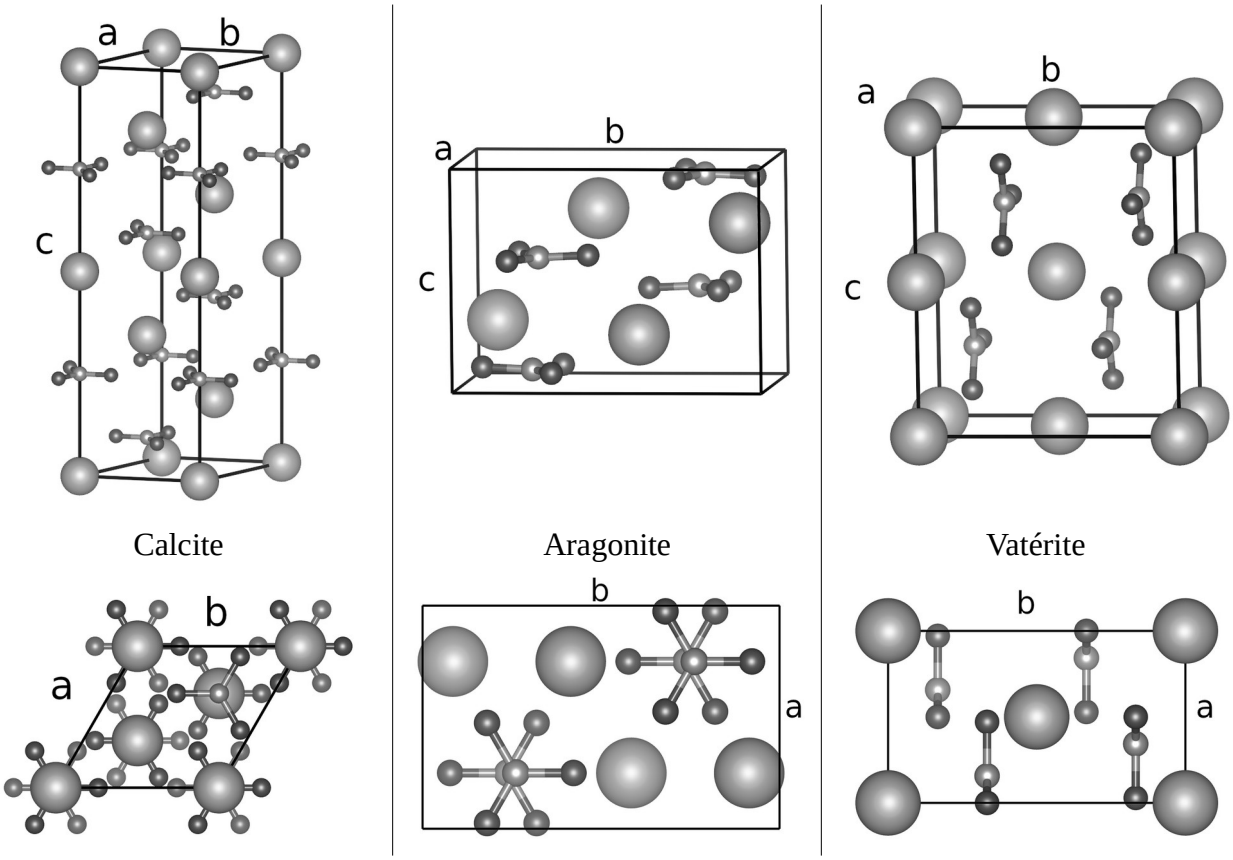


Figure 3 : vues des structures cristallines des différentes formes allotropiques de $CaCO_3$
haut : vue latérale ; bas : vue du dessus
les plus grosses sphères représentent les ions Ca^{2+} et les assemblages
triangulaires représentent les ions carbonate.

La calcite cristallise selon une maille basée sur un prisme droit à base losange (de côtés $a = b$ et d'angles π/3 et 2π/3) de hauteur c. L'aragonite et la vatérite cristallisent selon des mailles parallélépipédiques rectangle. Les paramètres de maille associés figurent dans le tableau 2.

Tableau 2 : paramètres de maille pour les différentes formes allotropiques de $CaCO_3$

	calcite	aragonite	vatérite
a	499 pm	496 pm	413 pm
b	499 pm	797 pm	715 pm
c	1706 pm	574 pm	848 pm

À 298 K, les enthalpies de formation et entropies molaires de la calcite et de l'aragonite sont :

$\Delta_f H°$(calcite) = −1207,4 kJ mol^{-1} $S°$(calcite) = 92,9 J K^{-1} mol^{-1}

$\Delta_f H°$(aragonite) = −1207,6 kJ mol^{-1} $S°$(aragonite) = 88,7 J K^{-1} mol^{-1}

Dans les questions suivantes, on s'intéresse à l'équilibre entre calcite et aragonite décrit par l'équation de réaction :

calcite ⇄ aragonite

19. Décrire l'évolution de l'équilibre entre calcite et aragonite en fonction de la température.

Pour prendre en compte l'effet de la pression, il est nécessaire de comparer les volumes molaires des espèces. Le volume molaire est défini comme le volume occupé par une mole du composé d'intérêt. Une augmentation de pression favorise l'espèce de volume molaire le plus faible. On admet que pour l'aragonite le volume molaire d'une entité de carbonate de calcium est de $3{,}54\times10^{-5}$ m^3 mol^{-1}.
On rappelle que le nombre d'Avogadro vaut : $N_A = 6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1}.

20. Dans le cas de la calcite, déterminer le nombre de motifs dans la maille représentée figure 3.

21. Déterminer le volume molaire d'une entité de carbonate de calcium dans la calcite.

22. Décrire l'évolution de l'équilibre entre calcite et aragonite en fonction de la pression.

En réalité, la prédominance d'une forme polymorphique dépend également de la présence d'autres espèces. Si l'on se limite encore à l'équilibre entre calcite et aragonite, la présence d'ions Mg^{2+} en solution joue un rôle fondamental. Il existe un seuil critique correspondant à un rapport $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] \approx 4$ autour duquel l'espèce formée de manière prédominante change.
Dans les océans, le rapport $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ a une forte variabilité géographique, et des mesures expérimentales ont établi que les valeurs sont majoritairement autour de 5 et varient dans l'intervalle [4,4 ; 6,4].
On note K_{sc} la constante de solubilité de la calcite et K_{sa} celle de l'aragonite. La figure 4 ci-dessous représente l'évolution de $\log(K_{sc})$ en fonction de la fraction molaire d'ions Mg^{2+} en solution :

$$x_{Mg^{2+}} = \frac{[Mg^{2+}]}{[Mg^{2+}]+[Ca^{2+}]}$$

Pour l'aragonite, la variation de $\log(K_{sa})$ dans les mêmes conditions est négligeable devant celle de $\log(K_{sc})$.

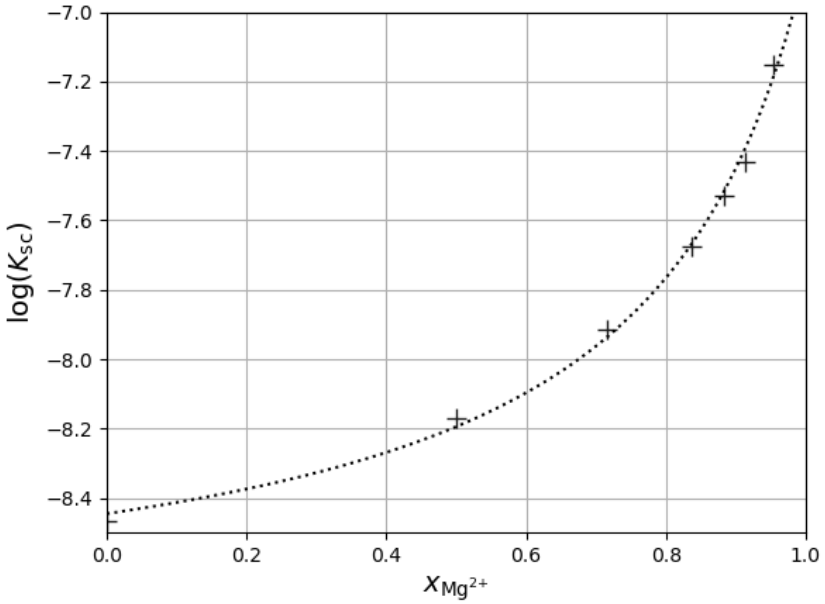


Figure 4 : évolution, pour la calcite, de log(K_{sc}) en fonction de la fraction molaire d'ions Mg^{2+} en solution

23. Donner les configurations électroniques à l'état fondamental des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} en précisant la méthode et les règles utilisées.

24. Déterminer l'évolution de la stabilité de la calcite en fonction de la fraction molaire en ions Mg^{2+} et proposer une explication qualitative de celle-ci.

25. Déterminer la fraction molaire correspondant au seuil critique associé au changement d'espèce majoritaire.

*26. En déduire la valeur de K_{sa} et illustrer graphiquement ce résultat en ajoutant sur une reproduction de la figure 4 la courbe correspondant à l'aragonite.

27. Déterminer, en le justifiant précisément, la forme du carbonate de calcium la plus présente dans les océans.

Partie C : Études cinétiques

Cette partie concerne des études cinétiques dans le prolongement de la partie précédente (la résolution de la partie B n'est pas nécessaire pour aborder cette partie).
La première sous-partie présente quelques généralités sur l'étude de la cinétique des réactions de précipitations de carbonates, typiquement la formation de squelettes de récifs coralliens dans un océan. La seconde sous-partie s'intéresse à la dégradation du ligand DTPA en présence de cations calcium.
Les deux sous-parties sont indépendantes.

C.1. Cinétique de précipitation

Le degré de cristallisation α d'un solide à partir d'une solution sursaturée peut être exprimé à chaque instant sous la forme :

$$\alpha(t) = \frac{c_0 - c(t)}{c_0 - s} \quad \text{(équation 1)}$$

où c_0 et $c(t)$ sont les concentrations de la substance cristallisant respectivement à l'instant initial et à l'instant t, et s sa solubilité.

28. Justifier l'expression du degré de cristallisation en commentant en particulier le comportement aux limites.

29. Montrer que, sous des hypothèses à détailler, le degré de cristallisation peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha(t) = \frac{r(t)^3}{r_{\text{fin}}^3} \quad \text{(équation 2)}$$

où $r(t)$ est une dimension caractéristique d'un cristal à l'instant t et r_{fin} la valeur de ce paramètre à la fin de la croissance cristalline.

La précipitation se fait à partir de germes de cristallisation autour desquels s'organise la croissance cristalline. Ainsi, plusieurs phénomènes sont impliqués dans la cinétique de formation du cristal dont les principaux sont la vitesse de la réaction de précipitation à la surface du cristal déjà formé et la vitesse de diffusion du soluté vers la surface du cristal. On négligera les autres phénomènes dans cette étude.

30. Donner un troisième phénomène pouvant avoir une influence importante sur la cinétique de formation du cristal.

En fonction des importances relatives de ces phénomènes, le profil de concentration en soluté d'une solution au voisinage du cristal en cours de formation varie. On s'intéresse en général à trois situations :
– a) le cas où la diffusion est le phénomène limitant ;
– b) le cas où la réaction de croissance cristalline est le phénomène limitant ;
– c) le cas intermédiaire où les deux phénomènes interviennent.

La figure 5 représente, pour une solution de concentration initiale en soluté c_0, les profils de concentration schématiques pour les situations b) et c).

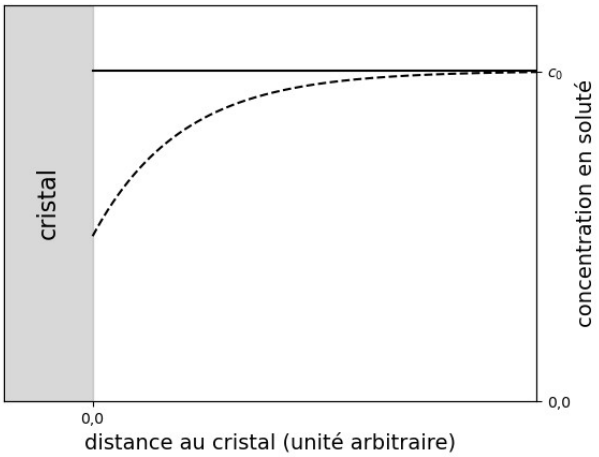


Figure 5 : deux profils de concentration pour une solution de concentration initiale c_0 (respectivement en pointillés et en trait plein)

31. Attribuer les deux profils de concentration à chacune des situations b) et c).

32. Tracer schématiquement le profil de concentration concernant la situation a) en insistant en particulier sur les valeurs prises aux limites.

33. Décrire l'évolution temporelle dans la situation représentée par la courbe pleine en représentant son allure à un instant $t > 0$ et à la limite t infini.

34. Préciser dans quel autre domaine de la chimie des problématiques très similaires sont rencontrées.

Dans une situation dominée par la diffusion, on admet que la croissance du cristal est régie par l'équation :

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = \frac{v\,D(c-s)}{r} \quad \text{(équation 3)}$$

où v est le volume à l'état solide de la plus petite entité cristallisable et D est le coefficient de diffusion de l'espèce en solution. Les paramètres r, c, et s ont déjà été introduits pour les équations (1) et (2).

35. À partir des équations (1) à (3), établir l'équation différentielle régissant le comportement de α en fonction du temps (en plus de α et t, cette équation fait intervenir les constantes c_0, D, r_{fin}, s et v).

On introduit la grandeur $I_D(\alpha)$ définie selon l'équation :

$$I_D(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{\mathrm{d}u}{(1-u)u^{1/3}} \quad \text{(équation 4)}$$

Il s'agit d'un paramètre qualifié de *chronomal*, ce qui signifie qu'il est proportionnel au temps tout en étant adimensionné. On ne cherchera pas à calculer cette intégrale.

36. Montrer que l'on peut alors exprimer t sous la forme :

$$t = K_D I_D(\alpha) \quad \text{(équation 5)}$$

avec K_D une constante homogène à un temps, regroupant les constantes physiques, dont on donnera explicitement l'expression.

Des expériences de cristallisation du carbonate de calcium ont été effectuées à partir de solutions sursaturées, à des concentrations initiales de 1,2 10^{-3} mol L^{-1} et 3,7 10^{-3} mol L^{-1}.
L'évolution temporelle de α (valeur mesurée) et de $I_D(\alpha)$ (valeur calculée à partir de α) a ainsi été obtenue dans les deux cas et est représentée sur la figure 6. Les sous-figures 6.1a et 6.1b correspondent à l'une des concentrations, les sous-figures 6.2a et 6.2b à l'autre.

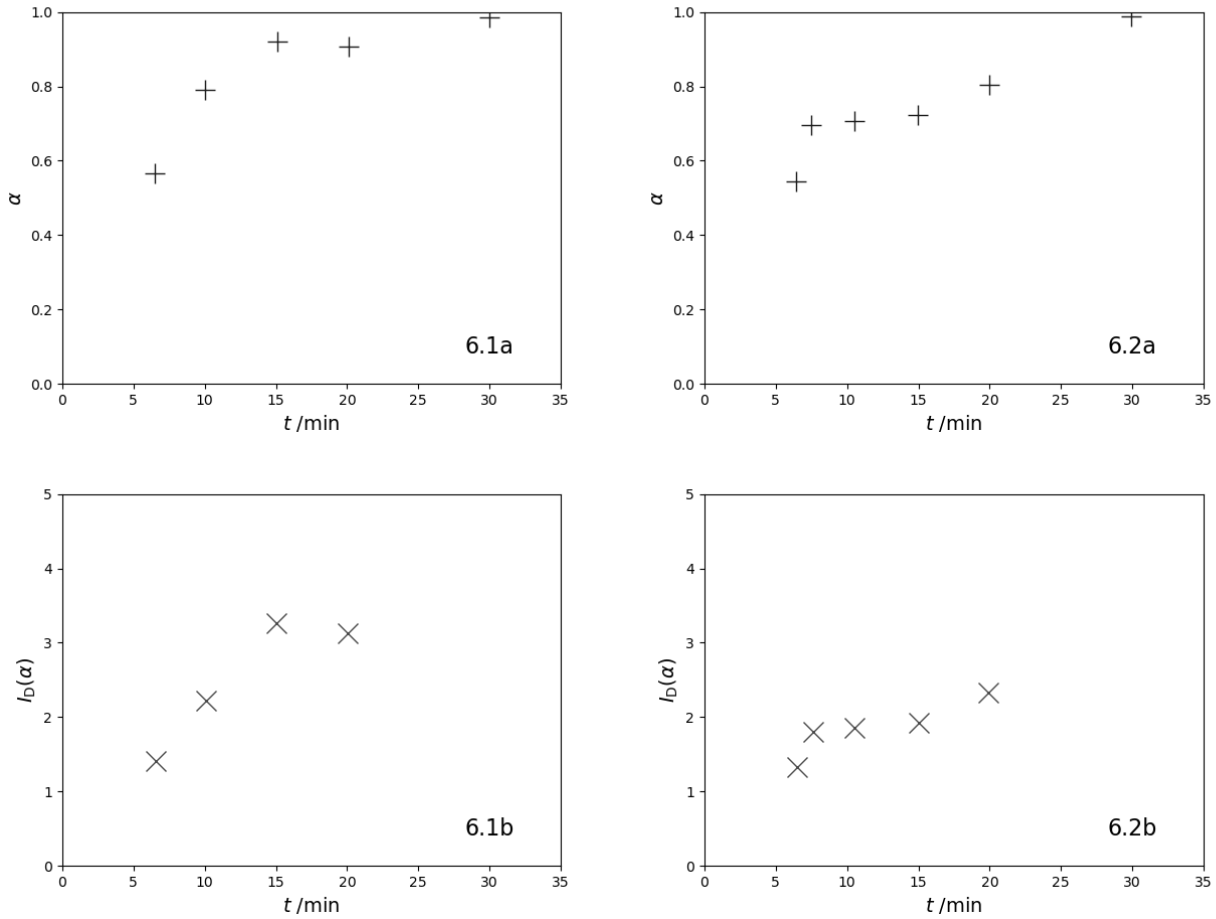


Figure 6 : évolution du degré de cristallisation α (+) et du paramètre chronomal $I_D(\alpha)$ (×) en fonction du temps pour deux concentrations de travail initiales différentes

37. Attribuer la concentration de travail à chacune de ces expériences.

Pour les questions suivantes, on ne s'intéressera qu'à l'expérience dont les résultats sont reportés sur les courbes 6.1a et 6.1b.

38. Déterminer le domaine temporel pour lequel la loi établie précédemment est valable.

39. En déduire le domaine de degré de cristallisation pour lequel il est possible de considérer que la cristallisation est contrôlée par la diffusion.

40. Déterminer, à l'aide d'une lecture graphique, K_D (la valeur sera donnée à 10 % près) et montrer comment l'expression établie à la question 36 permet de déterminer le coefficient de diffusion (on se limitera à une expression littérale).

C.2. Cinétique de dégradation du DTPA

Le ligand DTPA (acide diéthylènetriaminepentaacétique, figure 7) est utilisé dans de nombreux domaines dont le traitement de l'eau, la papeterie et l'agrochimie.

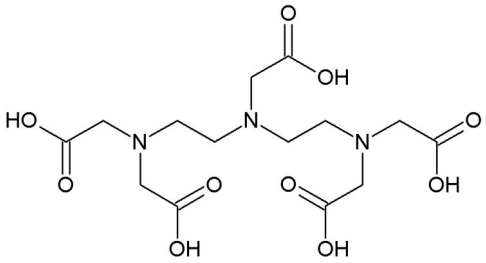


Figure 7 : structure du ligand DTPA

Cette molécule est un polyacide dont les pK_a successifs sont −0,1 ; 0,7 ; 1,6 ; 2,0 ; 2,6 ; 4,3 ; 8,6 et 10,5.

Pour comparaison, un ligand semblable plus couramment utilisé en travaux pratiques est l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique, figure 8).

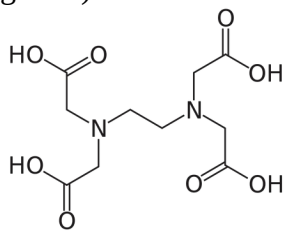


Figure 8 : structure du ligand EDTA

Cette molécule est également un polyacide dont les pK_a successifs sont 0,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,2.

Le DTPA est un ligand fortement chélatant qui peut avoir une influence sur les organismes. Les eaux usées qui le contiennent sont donc traitées pour éliminer le DTPA autant que possible. Dans cette étude, ce traitement est effectué à l'ozone. L'objectif de cette partie est de déterminer si l'ozone (O_3) est directement responsable de l'élimination, ou si l'un de ses produits de dégradation, le radical hydroxyle ($HO^{\bullet}$), en est responsable ; cette question est complexe du fait que la concentration en radicaux hydroxyle en solution est difficile à mesurer directement.

Dans les conditions étudiées, le DTPA est lié à un cation, couramment le calcium (II), le zinc (II) ou le fer (III). Les résultats dans la suite de ce problème concernent le fer, même si des résultats similaires sont obtenus avec les autres cations. On notera le complexe formé DTPA-Fe indépendamment de sa charge.

41. Attribuer, sur la base d'une comparaison avec l'EDTA, les pK_a successifs du DTPA soit aux couples acide carboxylique / carboxylate, soit aux couples ammonium / amine, commenter les valeurs mesurées et donner un élément de justification.

42. En examinant la structure du ligand DTPA (figure 7), déterminer le nombre maximal de liaisons que ce ligand peut former avec un cation métallique et commenter l'évolution probable de cette valeur en fonction du pH.

Une manière de mesurer indirectement la concentration en radicaux hydroxyle consiste à introduire une sonde, l'acide para-chlorobenzoïque, dont l'étude de la dégradation permet de remonter à la concentration en ions hydroxyle. La mesure de l'évolution de sa concentration au cours du temps est effectuée par chromatographie en phase liquide. Le suivi de la concentration en ozone est effectué par spectroscopie UV-visible.
Une expérience préliminaire, non étudiée ici, permet de déterminer la constante cinétique de dégradation du complexe DTPA-Fe par les radicaux hydroxyle.

On donne les constantes cinétiques du deuxième ordre (on suppose que la première étape de la dégradation est un acte élémentaire cinétiquement déterminant) associées aux réactions de dégradation présentées :

$HO^{\bullet}$ + sonde ➔ produits de dégradation	$k_{HO,1} = 5{,}0 \cdot 10^9$ L mol^{-1} s^{-1}
O_3 + sonde ➔ produits de dégradation	$k_{O3,1} = 0{,}15$ L mol^{-1} s^{-1}
$HO^{\bullet}$ + DTPA-Fe ➔ produits de dégradation	$k_{HO,2} = 1{,}5 \cdot 10^9$ L mol^{-1} s^{-1}
O_3 + DTPA-Fe ➔ produits de dégradation	$k_{O3,2}$

43. Montrer que, lors d'une réaction de dégradation, l'évolution de la concentration en sonde peut être décrite par l'équation :

$$\ln\left(\frac{[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]_0}\right) \simeq -k_{HO,1}\int_0^t [HO^{\bullet}]\,dt \qquad \text{(équation 6)}$$

Le terme intégral dans cette expression est appelé *exposition totale aux ions hydroxyle*. De la même manière, on peut définir l'exposition totale à l'ozone.
On définit alors :

$$R(t) = \frac{\int_0^t [HO^{\bullet}]\,dt}{\int_0^t [O_3]\,dt}$$

La grandeur $R(t)$, a priori dépendante du temps, permet de relier les deux expositions totales. Les questions suivantes permettent de montrer que cette grandeur est en réalité constante sur un grand domaine temporel. Cela permet, par mesure de l'exposition totale à l'ozone, d'obtenir l'exposition totale aux radicaux hydroxyle.

44. Expliquer comment l'exposition totale à l'ozone peut être déterminée par un traitement approprié des données expérimentales.

Le tracé de $\ln([\text{sonde}]/[\text{sonde}]_0)$ pour deux échantillons d'eau d'origines différentes en fonction de l'exposition totale à l'ozone est représenté figure 9.

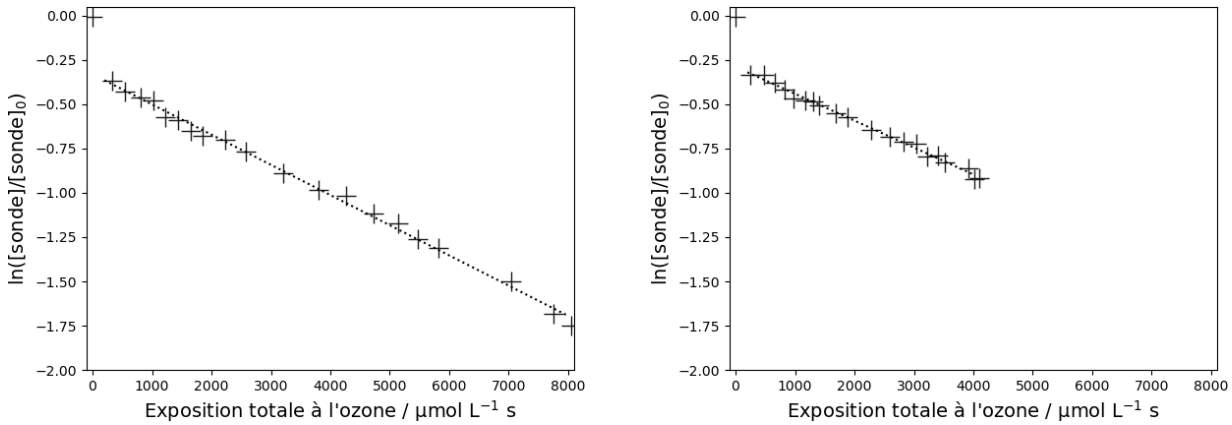


Figure 9 : évolution de ln([sonde]/[sonde]$_0$) en fonction de l'exposition totale à l'ozone pour un échantillon prélevé dans le lac de Zurich (gauche) et un échantillon prélevé dans la Seine au niveau de Paris (droite)

45. Déduire de ces courbes que, sur un grand domaine temporel, la concentration [HO•] est proportionnelle à celle en ozone.

*46. Montrer, en exprimant la vitesse de dégradation d'un composé d'intérêt en présence d'une sonde, que le fait d'étudier simultanément ces deux dégradations permet de se ramener à l'étude d'une cinétique d'ordre 2.

47. Montrer que cette méthode permet alors de déterminer la constante de vitesse $k_{O3,2}$ (dont la valeur est donnée ci-dessous).

Sur les deux échantillons d'eau étudiés, une valeur $k_{O3,2} \approx 500$ L mol^{-1} s^{-1} a été mesurée.

48. Estimer la proportion de dégradation due à l'ozone et celle due au radical hydroxyle.

49. Donner une raison pour laquelle les constantes cinétiques déterminées pourraient varier selon l'origine des échantillons d'eau.

Partie D : Synthèse des clavulolactones II et III

Dans cette partie, les synthèses de deux molécules d'origine corallienne sont étudiées : les clavulolactones II et III (figure 10). Ces molécules possèdent des propriétés anti-tumorales qui pourraient provenir de la présence d'une cyclopentènone dans leur structure. Ces deux molécules de structures proches ont des voies de synthèse partageant un grand nombre d'étapes.

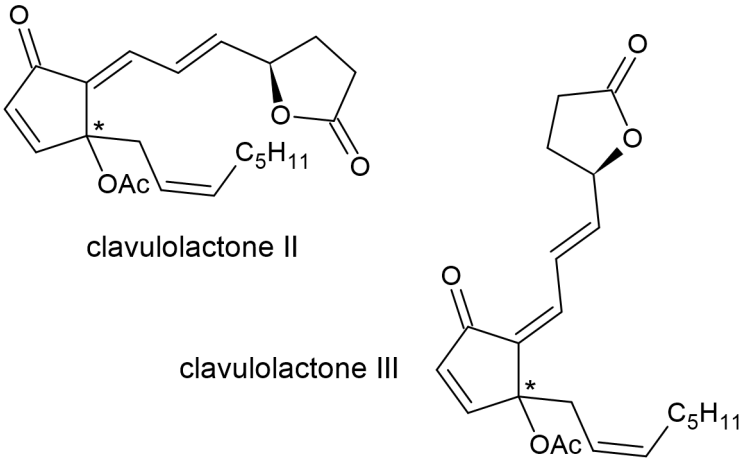


Figure 10 : structure des clavulolactones II et III (la configuration absolue du carbone marqué d'une étoile n'est pas donnée mais est identique pour les deux molécules) Ac représente le groupement acyle : $H_3C–CO–$

Dans cette synthèse, une protection/déprotection sera utilisée. On donne figure 11 des conditions permettant de protéger un alcool sous la forme d'un dérivé silylé à l'aide du *tert*-butyldiméthylsilyle, noté TBDMS, puis de le régénérer à l'aide d'ions fluorure. Pour l'étape de protection, l'exemple est donné avec un groupe partant triflate (noté OTf). Pour l'étape de déprotection, l'important est la présence d'ions fluorure, quelle que soit leur forme. En général, ces ions seront apportés sous la forme d'acide fluorhydrique (HF) ou de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF). Ces transformations s'effectuent avec rétention de la configuration des carbones stéréogènes.

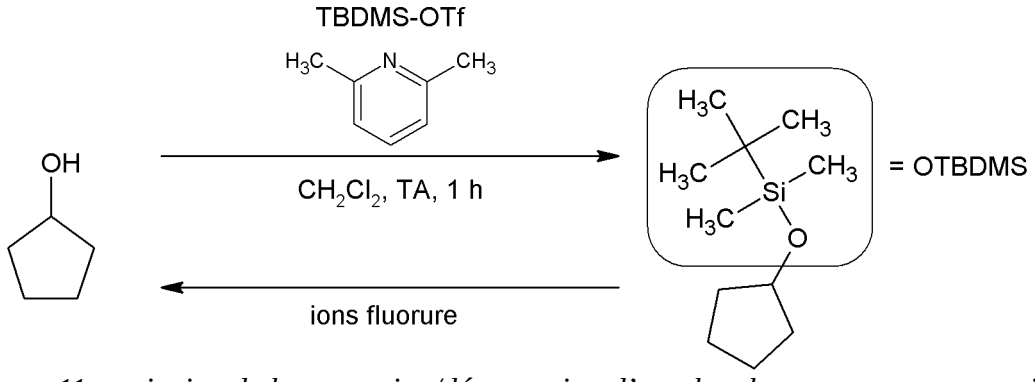


Figure 11 : principe de la protection/déprotection d'un alcool par un groupement silylé

Tous les composés notés par une lettre en gras dans le texte ou dans les figures sont des composés isolés. Certaines étapes d'hydrolyse sont ainsi implicites.

50. Déterminer la relation stéréochimique reliant les clavulolactones II et III.

Une première partie de la synthèse (figure 12) s'organise à partir d'un dérivé de la cyclopent-2-ènone.

Le composé **A** est traité par une solution contenant du magnésium solide en présence de bromure de zinc et de 3-bromopropyne. Dans un second temps, du tétrahydrofurane (THF) est ajouté et la température de la transformation est abaissée pendant une heure à −100 °C. Un composé **B** de configuration absolue (1R, 4S) est obtenu avec un rendement de 74 %, accompagné d'un produit minoritaire (10 %) de configuration absolue (1S, 4S). Par action du triflate de tertiobutylediméthylesilyle en présence de 2,6-lutidine, un composé **C** est alors obtenu avec un rendement de 89 %. Le composé obtenu est un alcyne, espèce relativement acide impliquée dans un couple alcyne/alcynure dont le pK_A est proche de 25. En ajoutant du butyllithium (1,5 équivalents) suivi d'iodure de *n*-pentyle, le composé **D** est obtenu avec un rendement de 91 %. Le solvant utilisé dans cette dernière étape est un mélange d'hexaméthylphosphoramide (HMPA, $O=P(N(CH_3)_2)_3$) et de diéthyléther.

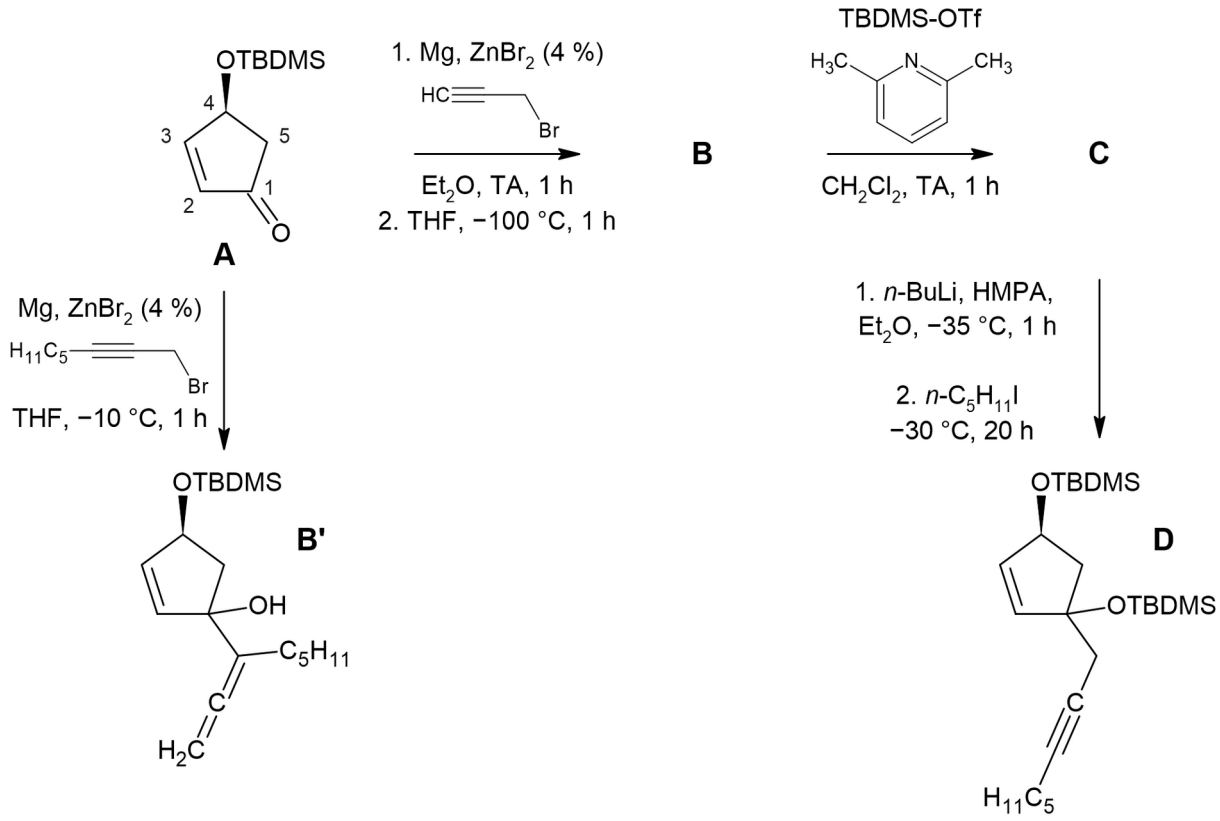


Figure 12 : première partie de la synthèse étudiée

51. Représenter la structure de l'espèce réactive formée *in situ* dans la solution ajoutée au composé **A**.

52. Représenter la structure du composé **B** en incluant la stéréochimie et en justifiant à l'aide des règles de Cahn, Ingold et Prelog.

53. Expliquer la formation d'un composé minoritaire lors de la transformation **A → B** et justifier la stéréosélectivité de cette dernière.

54. Représenter la structure du produit **C**.

55. En comparant les électronégativités des atomes impliqués, déterminer la polarité d'une liaison C–Li et en déduire le mécanisme de la transformation **C → D**.

Si l'on applique les conditions de la transformation **C → D** au réactif **B**, le composé **D** est directement obtenu avec un rendement inférieur à 50 %.

56. Justifier cette observation.

Si l'on traite le composé **A** avec un autre dérivé bromé (figure 12), le composé **B'** est obtenu.

*57. Proposer un mécanisme rendant compte de la synthèse du composé **B'**.

La suite de la synthèse (figure 13) se poursuit à partir du composé **D**. L'équipe ayant procédé à la synthèse a dans un premier temps essayé une première méthode (voie a) n'ayant pas donné un bon rendement, tandis que le deuxième essai (voie b) a été nettement plus satisfaisant.
Le composé **D** est traité par du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF), soit avec deux équivalents ajoutés en une fois (voie a), soit avec un équivalent ajouté au goutte-à-goutte (voie b). Les composés **E'** et **E** obtenus avec des rendements de l'ordre de 85 % sont séparés, puis soumis à l'action d'un oxydant, le dichromate de pyridinium (PDC), formant ainsi des composés **F'** et **F** (rendements de l'ordre de 90 %). Par action du dihydrogène en présence d'un catalyseur au palladium modifié par du sulfate de baryum et de la quinoléine, **G'** et **G** sont ensuite obtenus avec des rendements très différents (38 % pour **G'** et 98 % pour **G**).

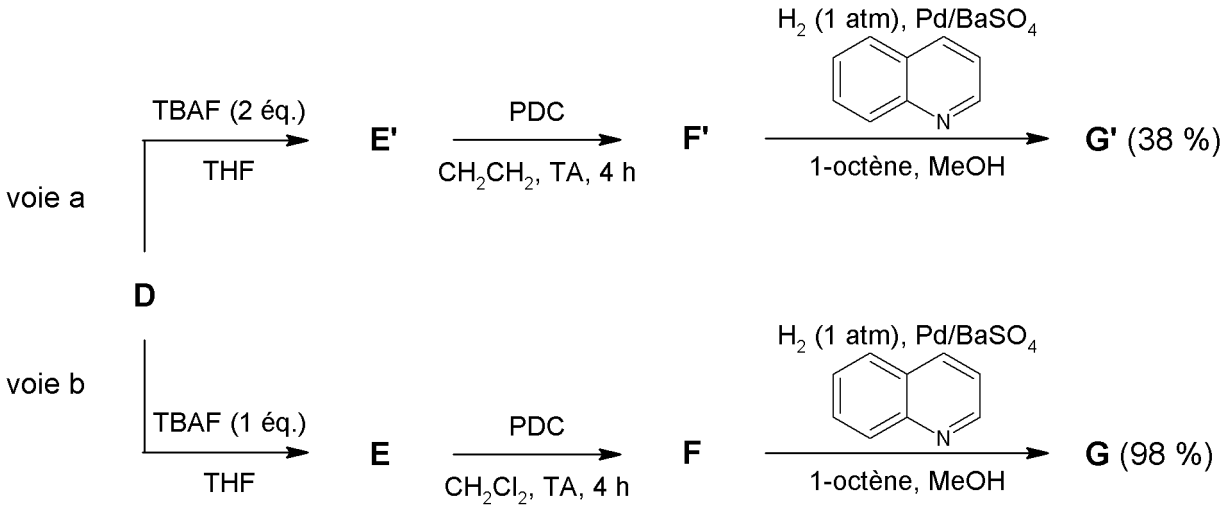


Figure 13 : deuxième partie de la synthèse étudiée

Les spectres infrarouge des composés **F** et **G** ont été mesurés et les bandes principales sont reportées ci-dessous. Les valeurs sont données en cm^{-1}.
F : 2956, 2859, 2216, 1727, *1680*, 1472, 1254
G : 2956, 2858, 1724, 1406, 1360, 1252

La bande mesurée à 1680 cm^{-1} dans le spectre IR du composé **F** a une origine complexe et ne sera pas prise en compte dans la suite.

Le spectre de RMN ^{1}H de **G** a également été mesuré dans $CDCl_3$ à 400 MHz. Les déplacements chimiques mesurés (en ppm par rapport au TMS) et les couplages (en Hz) sont reportés ci-dessous. Les multiplicités sont signalées par les lettres d (doublet), m (multiplet) et s (singulet).

numéro du signal	déplacement chimique	intégration	description
S1	7,40	1	d, J = 5,7
S2	6,10	1	d, J = 5,7
S3	5,57–5,48	1	dm, $J \approx 8$
S4	5,40–5,31	1	dm, $J \approx 8$
S5	2,54–2,38	4	m
S6	2,03–1,94	2	m
S7	1,38–1,22	6	m
S8	0,93–0,85	12	m
S9	0,07	3	s
S10	0,05	3	s

Les signaux autour de 5 ppm sont difficilement exploitables, mais on peut cependant extraire des constantes de couplage inférieures à 10 Hz.

58. Représenter les structures des composés **E** et **F** et attribuer, autant que possible, les vibrations mesurées en spectroscopie infrarouge pour le composé **F**.

59. Représenter la structure de **G** en incluant la stéréochimie de la molécule et attribuer, autant que possible, les vibrations mesurées en spectroscopie infrarouge et les signaux S1 à S4 reportés dans le spectre de RMN de **G**.

60. Proposer deux structures de composés secondaires probablement présents lors de la synthèse de **G** et en déduire un rôle possible de la quinoléine.

61. Par analogie avec la voie de synthèse (b), représenter les structures de **E'**, **F'** et **G'** et justifier les conditions de formations respectives de **E** et de **E'**.

La suite de la synthèse nécessite la préparation d'un composé intermédiaire **I** à partir de l'alcool **H** (figure 14).

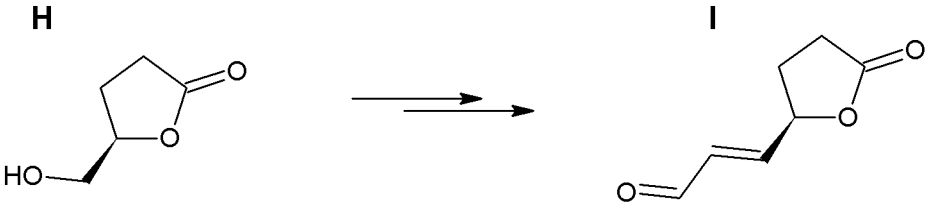


*Figure 14 : structures de **H** et de **I***

*62. Proposer une stratégie de synthèse en au plus trois étapes (hors hydrolyses éventuelles) du composé **I** à partir de l'alcool **H**. Préciser les précautions à prendre lors d'éventuelles étapes d'oxydation et/ou de réduction.

Pour finir la synthèse (figure 15), le composé **G** est mis en présence de diisopropylamidure de lithium dans le THF, puis **I** est ajouté au milieu réactionnel. Un mélange de deux alcools diastéréoisomères est obtenu (dans des proportions 1,6:1,0 d'après l'analyse RMN du brut réactionnel), auquel est ajouté, sans traitement, du chlorure de mésyle ($Cl–SO_2–CH_3$, noté MsCl) et de la triéthylamine, pour donner un mélange de deux isomères **J2** (*E*, 61 %) et **J3** (*Z*, 18 %) (donc des proportions 3,4:1,0) de formule brute $C_{26}H_{40}O_4Si$.

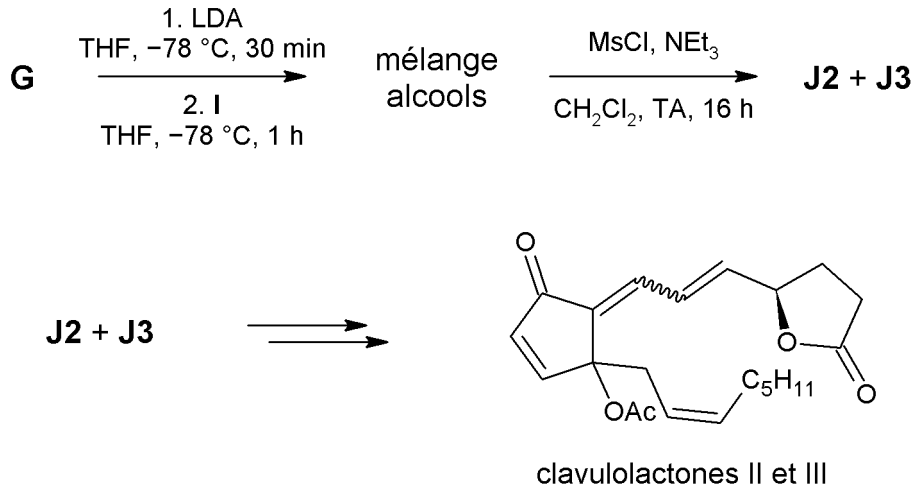


Figure 15 : troisième partie de la synthèse étudiée

63. Représenter la structure du produit intermédiaire formé après addition de LDA à **G**.

64. Représenter les structures des deux alcools intermédiaires obtenus à partir de **G**. Proposer un mécanisme rendant compte de leur formation et préciser pourquoi ils sont obtenus dans des proportions différentes.

65. Représenter les structures des composés **J2** et **J3**.

66. Détailler le mécanisme de la formation des composés **J2** et **J3** et expliquer la stratégie de synthèse employée.

67. En représentant précisément les structures spatiales des deux alcools intermédiaires, montrer que le mécanisme de la deuxième étape apporte une explication à la différence de proportions entre le mélange d'alcools intermédiaires et celui des composés **J2** et **J3**.

68. À partir de **J2** et **J3**, respectivement, proposer une fin de la synthèse des clavulolactones II et III en au plus trois étapes (hors hydrolyses éventuelles) et préciser les mécanismes des transformations utilisées (sauf, le cas échéant, pour les étapes de protection et de déprotection).

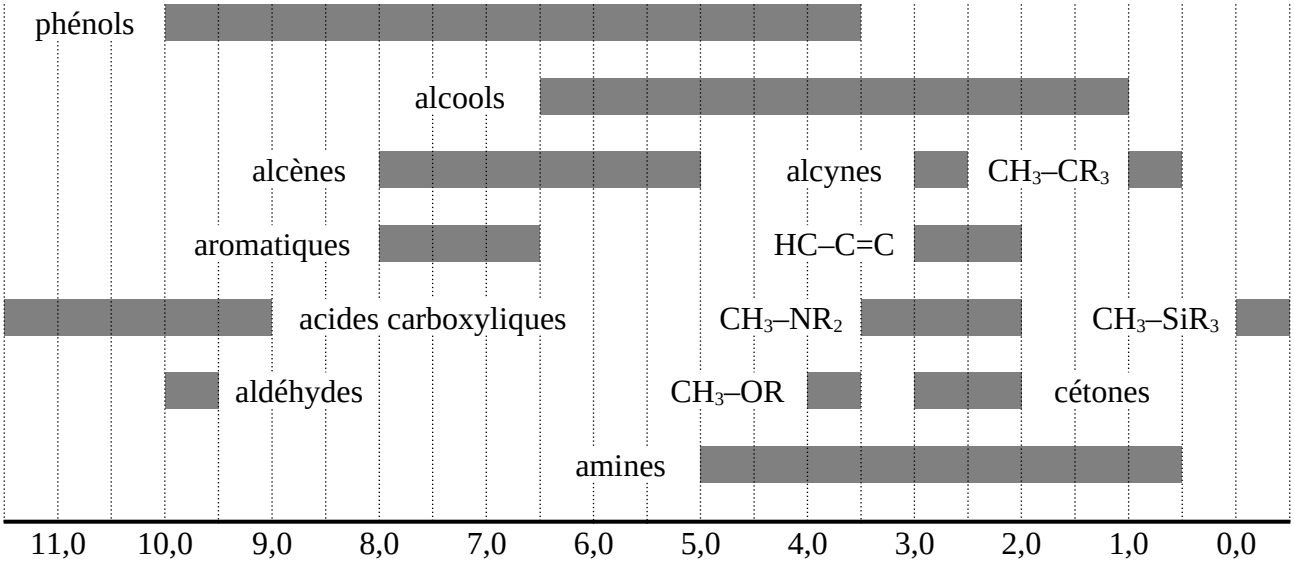
69. Préciser la (les) étape(s) sur laquelle (lesquelles) il est envisageable de jouer pour orienter la transformation dans le sens de la formation d'une clavulolactone ou de l'autre.

* * * * * Fin de l'épreuve * * * * *

Annexes

1. Tables de données de RMN ^{1}H

Déplacements chimiques (en ppm par rapport au signal du TMS)



Couplages $^{3}J_{HH}$

Structure	Valeurs du couplage (Hz)
–C**H**$_2$–C**H**$_2$–	0-8
R$_2$C=C**H**–C**H**R$_2$	4-11
R$_2$C=C**H**–C**H**=CR$_2$	6-13
R$_2$C=C**H**–C**H**O	0-3
–C**H**=C**H**– (*cis*)	5-12
–C**H**=C**H**– (*trans*)	12-18

2. Données de spectroscopie infrarouge

Bandes de vibration de certains groupes caractéristiques en spectroscopie infrarouge

Groupe fonctionnel	Nombre d'onde σ (cm^{-1})
O–H	3200-3600
C–H	2850-3100
C≡N	2200-2300
C≡C	2050-2300
C=O	1650-1820
C=C	1500-1650
C–O	1100-1300

3. Tableau périodique des éléments (numéro atomique et symbole)

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

4. Aide au calcul

Table de multiplications

Comme pour les tables de multiplications habituelles, la valeur au croisement d'une ligne et d'une colonne correspond à la valeur du produit des valeurs en tête de ligne et de colonne.

	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	1
499×496×413	$5{,}111\ 10^{7}$	$7{,}228\ 10^{7}$	$8{,}852\ 10^{7}$	$1{,}022\ 10^{8}$
499×797×715	$1{,}422\ 10^{8}$	$2{,}011\ 10^{8}$	$2{,}463\ 10^{8}$	$2{,}844\ 10^{8}$
1706×574×848	$4{,}512\ 10^{8}$	$5{,}872\ 10^{8}$	$7{,}191\ 10^{8}$	$8{,}304\ 10^{8}$
499×499×1706	$2{,}124\ 10^{8}$	$3{,}004\ 10^{8}$	$3{,}679\ 10^{8}$	$4{,}248\ 10^{8}$
496×797×574	$1{,}135\ 10^{8}$	$1{,}604\ 10^{8}$	$1{,}965\ 10^{8}$	$2{,}269\ 10^{8}$
413×715×848	$1{,}252\ 10^{8}$	$1{,}771\ 10^{8}$	$2{,}169\ 10^{8}$	$2{,}504\ 10^{8}$

Table de puissances

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
10^{x}	1,26	1,58	2,00	2,51	3,16	3,98	5,01	6,31	7,94

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

- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Équations différentielles linéaires du premier ordre



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/x-ens/pc