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

Session 2026, filière PC

Chimie A

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1 : La baignabilité de la Seine
- Problème 2 : Synthèse de l'énacyloxine IIa

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/2026/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 2026

MARDI 14 AVRIL 2026
14h00 - 18h00

FILIERE PC - Epreuve n° 4

CHIMIE A

Durée : 4 heures

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

Eau et chimie : caractériser, traiter et prévenir la pollution organique

La préservation de la qualité de l'eau constitue un enjeu environnemental et sanitaire majeur. Les rejets organiques issus des activités humaines, qu'ils soient domestiques, industriels ou pharmaceutiques, altèrent les milieux aquatiques.

Ce sujet illustre ces enjeux à travers deux problèmes : d'une part, la baignabilité de la Seine, analysée par différentes méthodes de traitement et de suivi de la pollution, et d'autre part, la synthèse d'un antibiotique naturel, l'énacyloxine IIa, dont les résidus peuvent affecter les milieux naturels. L'ensemble vise à montrer comment la chimie contribue à la maîtrise du cycle des substances organiques dans l'eau, qui a un impact sur notre environnement. Les deux problèmes sont indépendants.

Toutes les réponses doivent être justifiées, même si ce n'est pas explicitement demandé dans chaque question. Les questions précédées d'un symbole (*), qui nécessitent plusieurs étapes de raisonnement, seront valorisées. Des données numériques et des exemples de réactions de protection et déprotection de fonctions alcool sont fournis à la fin du sujet.

Problème 1 : La baignabilité de la Seine

Interdite depuis 1923, la baignade dans la Seine est redevenue un objectif majeur avec l'organisation des épreuves nautiques des Jeux olympiques et paralympiques de Paris 2024 et la réouverture au public en 2025.

Les eaux usées constituent la principale source de pollution du fleuve. Lors de fortes pluies, les réseaux d'égouts et les stations d'épuration peuvent être saturés : les eaux de ruissellement et les déversements accidentels dégradent alors la qualité de l'eau, comme cela s'est produit à l'été 2023. Ces rejets contiennent notamment des bactéries et de la matière organique issue des activités humaines, qui favorisent la prolifération microbienne et rendent l'eau impropre à la baignade. Des seuils européens fixent les concentrations maximales à ne pas dépasser pour qu'une eau soit jugée « baignable ».

Ce problème étudie la transformation de la matière organique en matière minérale afin d'assurer une bonne qualité des eaux. La première partie présente une méthode chimique de mesure de la pollution organique. La deuxième partie s'intéresse à une méthode biologique de suivi de la dégradation naturelle de cette pollution. La troisième partie explore une méthode innovante de traitement : l'oxydation hydrothermale en conditions supercritiques.

Les trois parties sont indépendantes.

I. Mesures de la pollution organique d'une eau par une méthode chimique

L'évaluation de la quantité de matière organique présente dans une eau est essentielle pour en apprécier la qualité, notamment dans le suivi du fonctionnement des stations d'épuration, dont l'objectif est de réduire la charge organique entre l'entrée et la sortie.

Parmi les indicateurs globaux utilisés, la demande chimique en oxygène (DCO) est l'un des plus courants. La DCO correspond à la quantité de dioxygène (exprimée en $mg \cdot L^{-1}$) équivalente à la quantité d'ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ consommée lors de l'oxydation des matières organiques dissoutes ou en suspension, après deux heures à ébullition. Ce test permet d'oxyder jusqu'à 95 % des composés organiques et constitue donc un bon indicateur de la pollution organique globale d'une eau.

Dans cette méthode, les ions dichromate jouent le rôle d'oxydant en milieu acide concentré, et sont réduits en ions Cr^{3+}, tandis que des ions Ag^+, introduits sous forme de sulfate d'argent (I), Ag_2SO_4,

agissent comme catalyseur. L'excès de dichromate non consommé est ensuite dosé par une solution de sel de Mohr, modélisée par une solution d'ions Fe^{2+}.

La figure 1 montre la formule de Lewis d'un ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

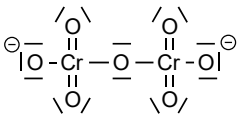


Figure 1 : Formule de Lewis de l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$

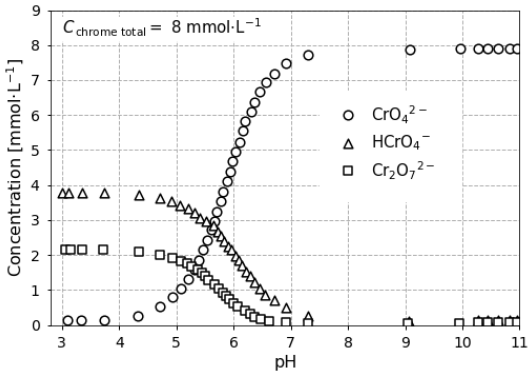
1) Écrire la configuration électronique de l'atome de chrome (Z = 24) dans son état fondamental, en appliquant strictement la règle de Klechkowski.

2) Indiquer le nombre de longueurs de liaison différentes présentes dans l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ et les classer par ordre croissant, en justifiant la réponse.

3) Sachant que, dans cet ion, les atomes de chrome ont le même nombre d'oxydation, indiquer la charge formelle de chaque atome d'oxygène.

L'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ est formé en solution aqueuse par la réaction, appelée condensation, de deux ions hydrogénochromate $HCrO_4^-$. L'ion chromate CrO_4^{2-} constitue la forme basique dominante et provient de la déprotonation de $HCrO_4^-$. La répartition entre CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$ et $Cr_2O_7^{2-}$ dépend fortement du pH et de la concentration totale en chrome. La figure 2 représente le diagramme de distribution de ces trois espèces entre pH = 3 et pH = 11 pour deux concentrations totales en chrome de 8 mmol·L^{-1} et 40 mmol·L^{-1} à 298 K.

A



B

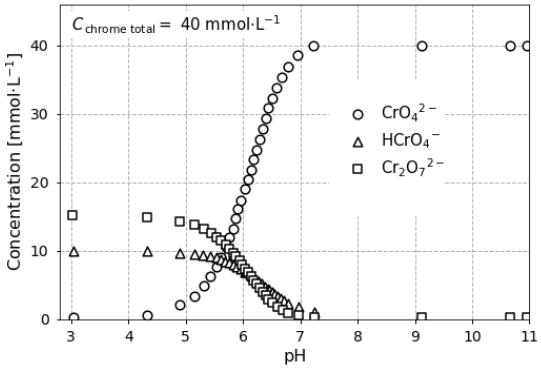


Figure 2 : Diagrammes de distribution des ions $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} entre pH = 3 et pH = 11 pour deux concentrations totales en chrome de (A) : 8 mmol·L^{-1} et (B) : 40 mmol·L^{-1}

4) Montrer que les atomes de chrome des espèces $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} ont le même nombre d'oxydation.

5) On considérera qu'une espèce est majoritaire par rapport à une autre lorsque sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle de l'autre. En déduire le pH à partir duquel les ions chromate CrO_4^{2-} peuvent être considérés comme majoritaires.

6) (*) Écrire la réaction de condensation en solution aqueuse de l'acide chromique $HCrO_4^-$ en $Cr_2O_7^{2-}$, estimer sa constante d'équilibre apparente dans les conditions de la figure 2B à pH = 3 et préciser le signe de la variation de l'entropie standard de cette réaction.

7) (*) Expliquer l'évolution de la concentration en ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ à pH très acide (pH ≤ 3) lorsque la concentration totale en chrome augmente.

Une mesure de DCO est réalisée sur un effluent industriel prélevé à l'entrée d'une station d'épuration rejetant dans la Seine. Bien que la méthode fasse intervenir comme oxydant l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$, la DCO est exprimée en équivalent-milligramme de dioxygène.

On appelle équivalent-gramme d'un composé oxydoréducteur la masse de ce composé qui met en jeu une mole d'électrons au cours d'une réaction d'oxydoréduction.

8) Écrire la demi-équation de réduction de l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ en ion Cr^{3+} en milieu acide.

9) En déduire qu'une mole de dichromate de potassium consommée correspond à un équivalent-gramme de 48 000 mg de dioxygène.

Le bloc chauffant pour DCO pouvant accueillir six tubes, on prépare quatre dilutions de l'eau à analyser, ainsi qu'un témoin négatif et un témoin positif. Les facteurs de dilution de l'eau prélevée en entrée de la station d'épuration sont : 1 (solution S_0), 2 (S_1), 10 (S_2) et 50 (S_3). Le témoin négatif (S_{neg}) contient uniquement de l'eau distillée. Le témoin positif (S_{pos}) est préparé à partir d'une solution d'hydrogénophtalate de potassium $C_6H_4(COOH)(COO^-K^+)$ de concentration $C_h = 2{,}1.10^{-3}$ mol·L^{-1}, dont l'anion s'oxyde complètement en CO_2 dans les conditions de la DCO, garantissant le bon déroulement de la mesure.

Dans chaque tube, on introduit successivement :

- 10 mL de l'échantillon dilué (ou de l'eau distillée/de la solution d'hydrogénophtalate selon le cas) ;

- trois grains de pierre ponce ;

- 0,2 g de sulfate de mercure (II) $HgSO_4$;

- 5 mL de solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ ($C_t = 4{,}2.10^{-2}$ mol·L^{-1}) ;

- et 15 mL de solution concentrée d'acide sulfurique H_2SO_4 contenant du sulfate d'argent(I) Ag_2SO_4.

Les tubes, munis de réfrigérants à air, sont chauffés à reflux pendant deux heures. Après refroidissement, leur contenu est transvasé dans des erlenmeyers propres, rincés à l'eau distillée, puis quelques gouttes d'un indicateur rédox coloré contenant de l'orthophénanthroline sont ajoutées.

Les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ restants sont dosés par une solution acide de sel de Mohr (contenant notamment des ions Fe^{2+}) de concentration $C_{Mohr} = 0{,}05$ mol·L^{-1}, à l'aide d'une burette graduée.

Les volumes équivalents V_{eq} relevés à la burette sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_{neg}	S_{pos}
V_{eq} (mL)	0,2	11,8	22,0	24,3	24,5	12,2

10) Expliquer succinctement comment ce mode opératoire permet de déterminer la quantité de matière organique contenue dans l'eau analysée.

11) D'après la figure 2, discuter de la pertinence de considérer que seule la forme dimérique $Cr_2O_7^{2-}$ est présente dans la solution de dichromate de potassium de concentration C_t introduite dans les tubes. *Dans la suite de la partie I, seule la forme dimérique $Cr_2O_7^{2-}$ sera prise en compte*.

12) (*) Montrer que la solution témoin positif S_{pos} peut être assimilée à une solution correspondant à une DCO théorique de 500 mg·L^{-1} d'O_2.

13) Écrire l'équation de la réaction de titrage entre les ions Fe^{2+} et les ions $Cr_2O_7^{2-}$ restants en solution après les deux heures de chauffage.

14) Montrer que cette réaction peut être considérée comme totale et expliquer comment l'équivalence est repérée.

15) Expliquer le rôle de la solution témoin négatif S_{neg}.

16) (*) Montrer que la DCO des échantillons analysés (en mg·L^{-1} d'O_2) est donnée par la formule suivante :

$$\mathrm{DCO} = 8\,000\, C_{\mathrm{Mohr}}\, \frac{V_0 - V_m}{V_{sol}}$$

- C_{Mohr} : concentration de la solution de sel de Mohr (en mol·L^{-1})
- V_0 : volume équivalent de la solution de sel de Mohr versée pour le dosage de la solution d'ions $Cr_2O_7^{2-}$ restants dans la solution témoin négatif (en mL)
- V_m : volume équivalent de la solution de sel de Mohr versée pour le dosage de la solution d'ions $Cr_2O_7^{2-}$ restants dans chaque essai analysé (en mL)
- V_{sol} : volume de **la prise d'essai** de l'échantillon analysé (en mL)

17) À partir de la solution témoin positif S_{pos}, montrer que l'expérience est validée, c'est-à-dire que la DCO expérimentalement trouvée est égale à au moins 95 % de la DCO théorique attendue par l'oxydation totale de l'hydrogénophtalate de potassium présent dans le tube.

18) Expliquer pourquoi les résultats obtenus avec les solutions S_0 et S_3 sont inexploitables pour cet échantillon, et justifier leur intérêt dans le cadre plus général pour un échantillon inconnu.

19) Estimer la DCO en mg·L^{-1} d'O_2 de l'eau analysée en entrée de station d'épuration.

II. Suivi biologique de la réduction de la pollution organique d'une eau par autoépuration

Dans la nature comme dans les stations d'épuration, la dégradation de la matière organique se fait principalement par voie biologique, grâce à l'action de bactéries utilisant le dioxygène comme oxydant. La DCO, efficace pour estimer la charge organique globale, ne permet pas de distinguer la part biodégradable, c'est-à-dire celle que les micro-organismes peuvent décomposer. En effet, les ions dichromate utilisés pour la DCO sont des oxydants beaucoup plus puissants que le dioxygène dissous dans l'eau.

La demande biologique en oxygène (DBO_t), exprimée en mg de dioxygène par litre d'échantillon, mesure la quantité de dioxygène nécessaire à la dégradation biologique de la matière organique à 20 °C pendant une certaine durée *t*. Sa détermination repose sur deux mesures successives de la concentration en dioxygène dissous : juste après le prélèvement, puis après incubation en présence de bactéries, à l'obscurité à 20 °C. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un oxygénomètre.

Une mesure de DBO_5 est réalisée sur 5 jours, sur une eau usée urbaine en entrée de station d'épuration, et comparée à un échantillon témoin négatif. Les deux échantillons sont initialement saturés en dioxygène par bullage d'air, ce qui conduit à une teneur d'environ C_0 = 9 mg·L^{-1} à 20 °C, valeur correspondant à la quasi-saturation en oxygène dissous dans l'eau pure. Ils sont ensuite ensemencés par des bactéries.

- L'échantillon témoin contient 300 mL d'eau distillée.
- L'échantillon test contient 10 mL d'eaux usées et 290 mL d'eau distillée.

Après 5 jours à l'obscurité et à 20 °C :

- la concentration en dioxygène de l'échantillon ne contenant que de l'eau distillée vaut C_{ed} = 8 mg·L^{-1} ;
- celle de l'échantillon contenant les eaux usées est de C_{eu} = 2 mg·L^{-1}.

20) Calculer la valeur de la DBO_5 de l'eau usée urbaine analysée.

La cinétique de la variation de la concentration en oxygène est une cinétique du 1er ordre en dioxygène, c'est-à-dire qu'elle s'écrit sous la forme :

$$\frac{d[O_2]}{dt} + k_T ln(10)\,([O_2] - [O_2]_\infty) = 0$$

- $[O_2]$: concentration en dioxygène au temps t
- $[O_2]_\infty$: concentration en dioxygène à l'équilibre
- $k_T = 0{,}2\ j^{-1}$

21) Donner les expressions et représentations graphiques de la concentration en dioxygène $[O_2]$ et de la DBO_t en fonction du temps t, de la concentration initiale en dioxygène $[O_2]_0$, de $[O_2]_\infty$ et de k_T.

22) (*) Calculer la valeur de la DBO_∞.

III. Étude d'une méthode innovante de traitement des eaux polluées : l'oxydation hydrothermale dans l'eau en conditions supercritiques

La mesure de la DBO d'une eau montre que l'autoépuration est un processus efficace mais lent, pouvant nécessiter plusieurs jours. Ce procédé reste le plus adapté pour le traitement des eaux résiduaires urbaines, mais il devient long et coûteux pour des effluents industriels fortement chargés en matière organique.

Une alternative prometteuse est l'oxydation hydrothermale, une technologie propre et innovante permettant le traitement rapide des déchets organiques dans l'eau. Elle est applicable à une grande variété d'effluents, notamment ceux contenant des composés chimiques issus de l'industrie.

Au-delà d'un point critique (221 bars et 374 °C, figure 3A), l'eau devient un fluide supercritique, dans lequel la matière organique et le dioxygène sont complètement miscibles. Ces conditions favorisent des vitesses de réaction très élevées et des taux d'oxydation supérieurs à 99,99 % en quelques secondes. Ce procédé est ainsi étudié comme une voie efficace de dégradation accélérée de la matière organique, complémentaire des traitements biologiques traditionnels.

Un mécanisme de réaction radicalaire est proposé pour décrire l'oxydation hydrothermale des composés organiques. Des études ont mis en évidence la formation significative de monoxyde de carbone (CO) lors de ce procédé, conduisant à proposer le modèle réactionnel simplifié présenté à la figure 3B. Dans ce schéma, les constantes k'_1, k'_2 et k'_3 correspondent respectivement aux vitesses d'oxydation directe en CO_2 des composés organiques, de formation de CO, et d'oxydation du CO en CO_2. La réaction globale peut être considérée comme étant du premier ordre par rapport à la matière organique. Les conditions opératoires conduisent à une dégénérescence d'ordre par rapport à O_2 pour les trois réactions, l'effet du dioxygène étant intégré dans les constantes de vitesse k'_1, k'_2 et k'_3.

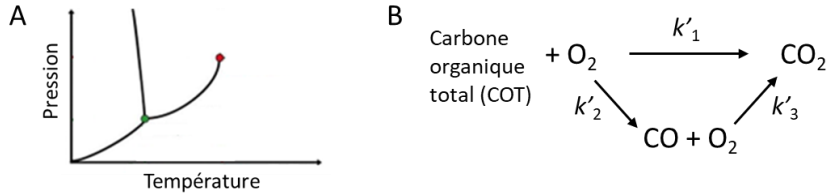


Figure 3 : (A) Diagramme (P,T) de l'eau. (B) Modèle réactionnel simplifié de l'oxydation hydrothermale de la matière organique dans l'eau en condition supercritique

23) Reproduire le diagramme de phase (pression, température) de la figure 3A, en identifiant les trois domaines solide, liquide et vapeur, le point triple et le point critique, puis en hachurant la zone correspondant à l'état supercritique de l'eau.

24) Expliquer pourquoi le dioxyde de carbone CO_2 peut être le produit final d'oxydation de la matière organique.

25) Interpréter la dégénérescence d'ordre observée pour O_2 lors de la réaction d'oxydation hydrothermale.

La quantité de carbone organique total C_{COT} dans l'échantillon peut être suivie expérimentalement à l'aide d'un COT-mètre, après oxydation complète des composés organiques en dioxyde de carbone CO_2. Le CO_2 produit est ensuite quantifié, et sa concentration convertie en teneur en carbone organique total (COT).

26) Proposer une technique expérimentale pour suivre spécifiquement les quantités de monoxyde de carbone CO et de dioxyde de carbone CO_2 dans l'échantillon tout au long du processus d'oxydation.

27) Exprimer $\frac{dC_{COT}}{dt}$, $\frac{dC_{CO}}{dt}$ et $\frac{dC_{CO_2}}{dt}$ en fonction de C_{COT}, C_{CO}, et des constantes de vitesse k'_1, k'_2 et k'_3, avec :

- C_{COT} concentration du carbone organique total détecté au COT-mètre au temps t,
- C_{CO} concentration en monoxyde de carbone au temps t,
- C_{CO_2} concentration en dioxyde de carbone au temps t.

28) Montrer que :

$$C_{COT} = C_{COT,0} e^{-(k'_1+k'_2)t}$$

Et que :

$$C_{CO} = \frac{k'_2 C_{COT,0}}{k'_1+k'_2-k'_3}\left(e^{-k'_3 t} - e^{-(k'_1+k'_2)t}\right)$$

Où $C_{COT,0}$ est la concentration du carbone organique total détecté au COT-mètre au temps $t = 0$.

Les résultats expérimentaux du suivi de la teneur en carbone organique total lors de l'oxydation hydrothermale à 450 °C d'un effluent organique dans l'eau en conditions supercritiques sont représentés figure 4.

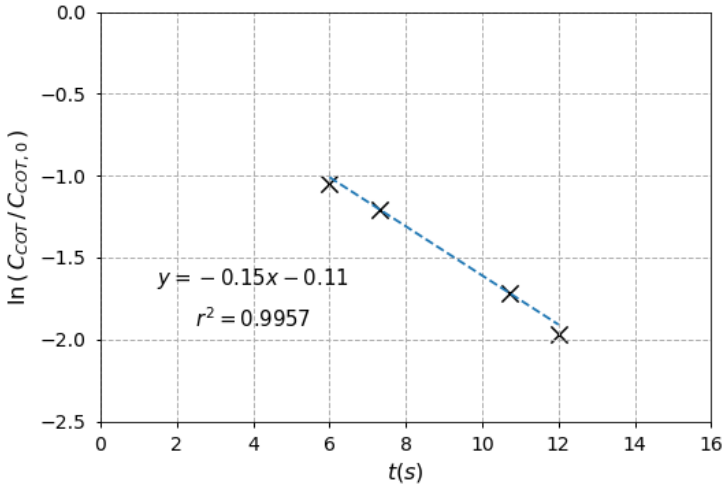


Figure 4 : Évolution de ln($C_{COT}/C_{COT,0}$) au cours du temps lors de l'oxydation hydrothermale d'un effluent organique à 450 °C en conditions supercritiques.

29) À partir du graphique de la figure 4, déterminer les paramètres cinétiques accessibles et indiquer comment améliorer la fiabilité de leur estimation.

30) Proposer une expérience permettant d'obtenir la constante de vitesse k'_3 à 450 °C.

31) Expliquer alors comment déterminer chacune des constantes de vitesse de l'expérience.

L'évolution des constantes de vitesse k'_1 et k'_2 en fonction de la température du milieu réactionnel lors de l'oxydation hydrothermale d'un effluent organique est représentée figure 5.

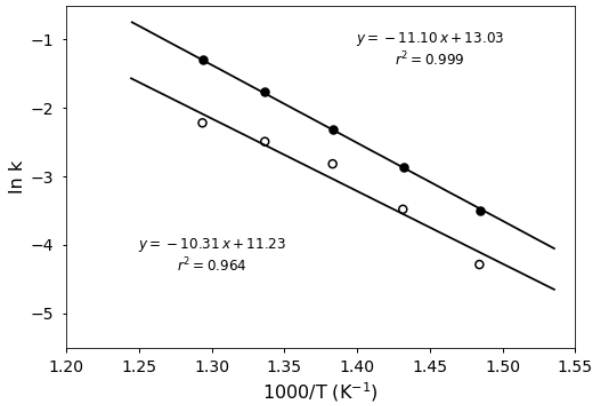


Figure 5 : Évolution des constantes de vitesse k'_1 et k'_2 en fonction de l'inverse de la température

32) Estimer les énergies d'activation E_a des étapes 1 et 2 du schéma réactionnel de la figure 3B. Commenter les valeurs obtenues.

La figure 6 compare les courbes du modèle de prédiction, établies à partir du schéma réactionnel de la figure 3B et de ses approximations, aux résultats expérimentaux d'oxydation hydrothermale d'un effluent organique dans l'eau en condition supercritique à différentes températures. Les évolutions des concentrations en carbone organique total C_{COT}, en dioxyde de carbone C_{CO_2} et en monoxyde de carbone C_{CO} y sont représentées.

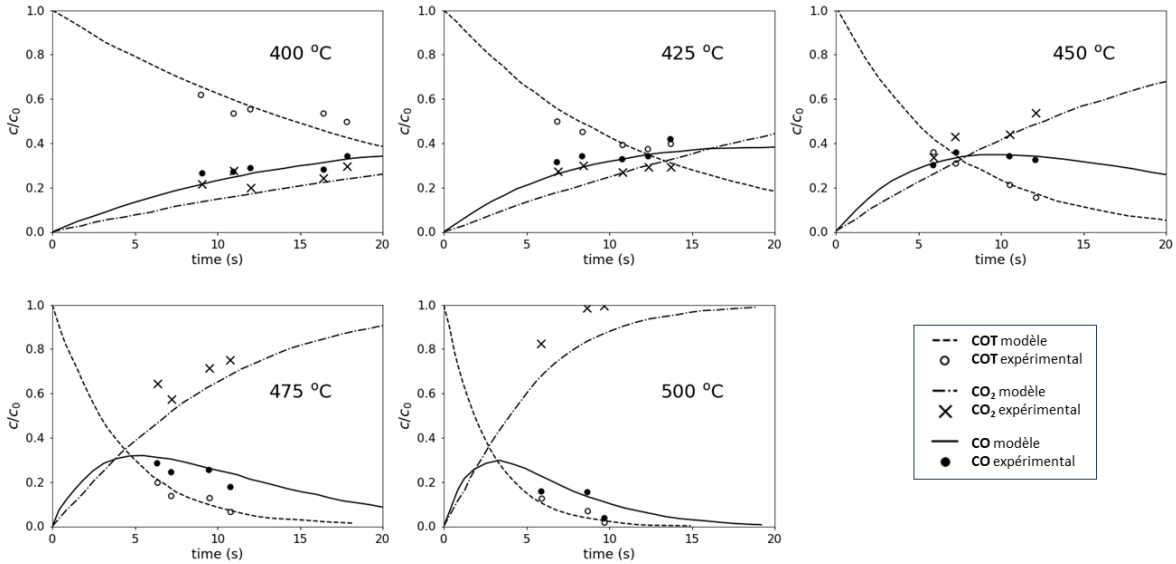


Figure 6 : Évolution au cours du temps de la teneur en matière organique COT, en monoxyde de carbone CO et en dioxyde de carbone CO_2 durant l'oxydation hydrothermale d'un effluent organique à 400 °C, 425 °C, 450 °C, 475°C et 500 °C.

33) (*) En observant sur la figure 6 l'évolution des concentrations en COT, CO et CO_2 avec la température, discutez la valeur relative de l'énergie d'activation de l'étape 3 par rapport aux deux premières.

34) Estimer la température à partir de laquelle la dégradation de la matière organique dans l'effluent est complète en moins de 20 secondes, et conclure sur l'efficacité du procédé d'oxydation hydrothermale par rapport aux traitements classiques.

**

Problème 2 : Synthèse de l'énacyloxine IIa

Le développement de nouvelles familles de médicaments, notamment d'antibiotiques, s'est considérablement accru au cours du XX^{e} siècle. Avec le vieillissement de la population, le nombre de traitements administrés ne cesse aujourd'hui d'augmenter.

Selon leurs propriétés physico-chimiques, les médicaments sont éliminés par l'organisme sous forme inchangée ou transformée, et certains résidus persistent dans l'environnement, où ils peuvent être difficilement biodégradables. La présence de ces résidus médicamenteux dans les eaux constitue aujourd'hui un enjeu majeur de santé publique, incitant l'Union européenne à renforcer leur évaluation environnementale.

Ce problème s'intéresse à la synthèse de l'énacyloxine IIa, un antibiotique naturel isolé en 1982. La recherche de nouveaux antibiotiques demeure cruciale face à la croissance des résistances bactériennes, tout en tenant compte de leur impact environnemental après utilisation.

Dans ce problème, des représentations simplifiées (R) seront autorisées pour l'écriture des mécanismes.

L'analyse rétrosynthétique de l'énacyloxine IIa est présentée figure 7.

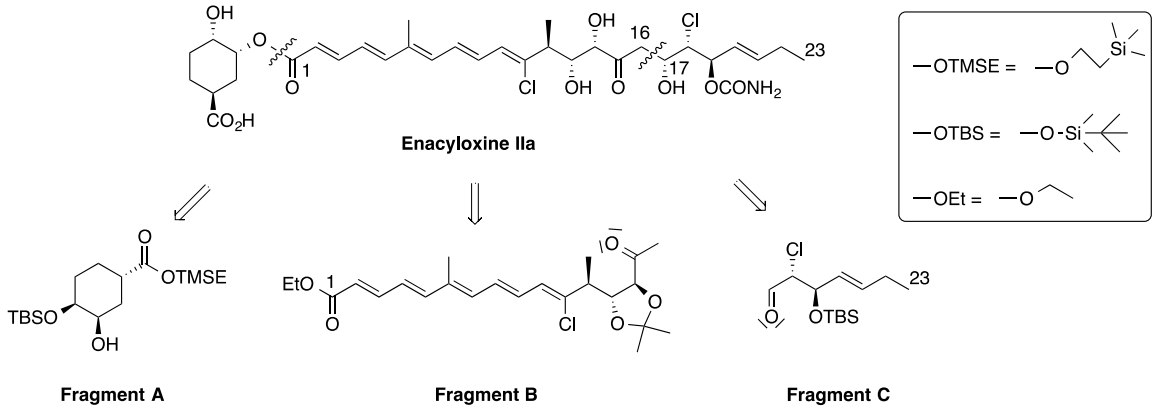


Figure 7 : Analyse rétrosynthétique de l'énacyloxine IIa

35) Proposer des conditions opératoires pour créer la liaison $C_{16} – C_{17}$ qui va relier les **fragments B** et **C**, en précisant quelles précautions il convient de prendre.

36) Écrire le mécanisme réactionnel pour cette transformation.

37) Préciser le nombre de stéréoisomères de configuration du **fragment C**.

38) Donner, en justifiant la réponse, la configuration *R* ou *S* de chacun des carbones stéréogènes du **fragment C**.

Le **fragment B** peut être synthétisé à partir de sa **partie Est**, elle-même obtenue à partir de la molécule commerciale **1** (figure 8).

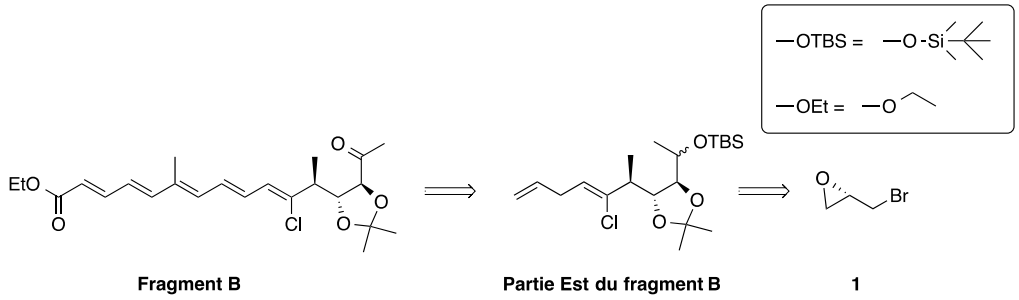


*Figure 8 : Analyse rétrosynthétique du **fragment B** de l'énacyloxine IIa*

La voie de synthèse de la **partie Est** du **fragment B** est présentée figure 9.

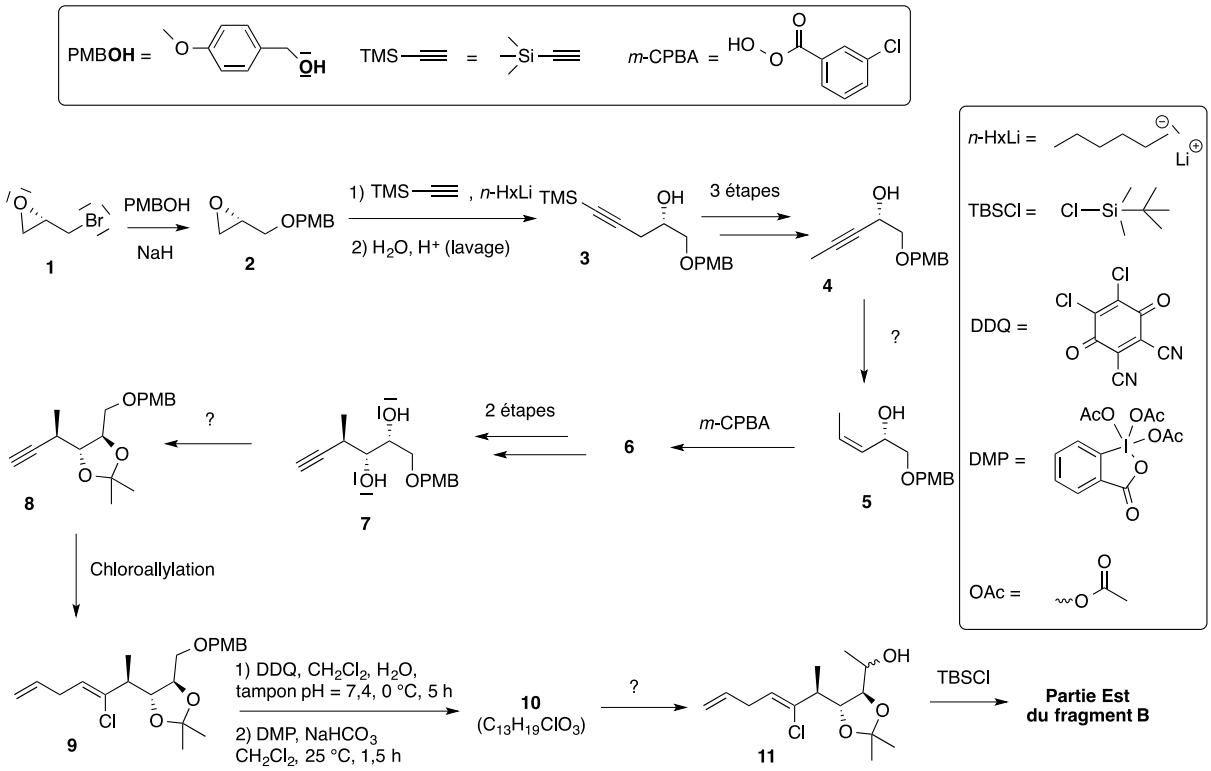


*Figure 9 : Voie de synthèse de la **partie Est** du **fragment B** à partir de la molécule commerciale **1***

39) Proposer un mécanisme pour la réaction de transformation de **1** en **2**, qui utilise la base NaH.

40) Représenter un produit secondaire qu'il est possible d'obtenir en plus de la molécule **2**.

41) (*) La molécule **2** est obtenue très majoritairement, interpréter.

42) Commenter les conditions opératoires pour le passage de la molécule **2** à la molécule **3**.

43) Proposer des conditions opératoires pour le passage de la molécule **4** à la molécule **5**.

44) Représenter la molécule **6** sans tenir compte de la stéréochimie des carbones asymétriques.

45) Proposer des conditions opératoires pour la réaction de transformation de **7** en **8** et écrire son mécanisme réactionnel.

46) (*) Représenter la molécule **10** sachant que son spectre infrarouge présente une bande d'absorption intense à 1 690 cm^{-1} et ne contient aucune bande caractéristique au-dessus de 3 000 cm^{-1}.

47) Proposer des conditions opératoires pour la réaction de transformation de **10** en **11**.

Les données de RMN ^1H de la molécule **5**, obtenues dans $CDCl_3$ avec un spectromètre opérant à 400 MHz, sont listées dans le tableau ci-dessous (déplacement chimique en ppm par rapport au tétraméthylsilane). Les multiplicités sont signalées par les lettres *s* (singulet) et *m* (multiplet). Les atomes de carbone de la molécule **5** sont numérotés de **1** à **13** sur la figure 10 :

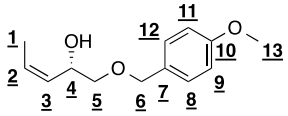


*Figure 10 : Représentation de la molécule **5** indiquant la numérotation des atomes de carbone*

Référence du signal	Déplacement chimique (ppm)	Intégration	Description
a	7,30 – 7,25	2	*m*
b	6,91 – 6,86	2	*m*
c	5,65	1	*m*
d	5,37	1	*m*
e	4,69	1	*m*
f	4,52	2	*s*
g	3,81	3	*s*
h	3,44	1	*m*
i	3,35	1	*m*
j	2,61	1	*s* large
k	1,68	3	*m*

48) Une résolution plus fine de la multiplicité des signaux *c* et *d* fait apparaître la présence d'un doublet de constante de couplage *J* = 11,0 Hz pour les deux signaux, et un quadruplet pour les deux signaux, de constante de couplage *J* = 7,0 Hz pour le signal *c* et *J* = 1,8 Hz pour le signal *d*. Attribuer les signaux *c* et *d* et montrer que cela confirme la stéréochimie de la fonction alcène de la molécule **5**.

49) Pour des raisons non détaillées ici, les deux signaux *h* et *i* correspondent aux deux atomes d'hydrogène du carbone **5**. Attribuer dans un tableau l'ensemble des autres signaux du spectre RMN ^{1}H de la molécule **5**.

La synthèse du **fragment B** se poursuit par le schéma réactionnel présenté figure 11.

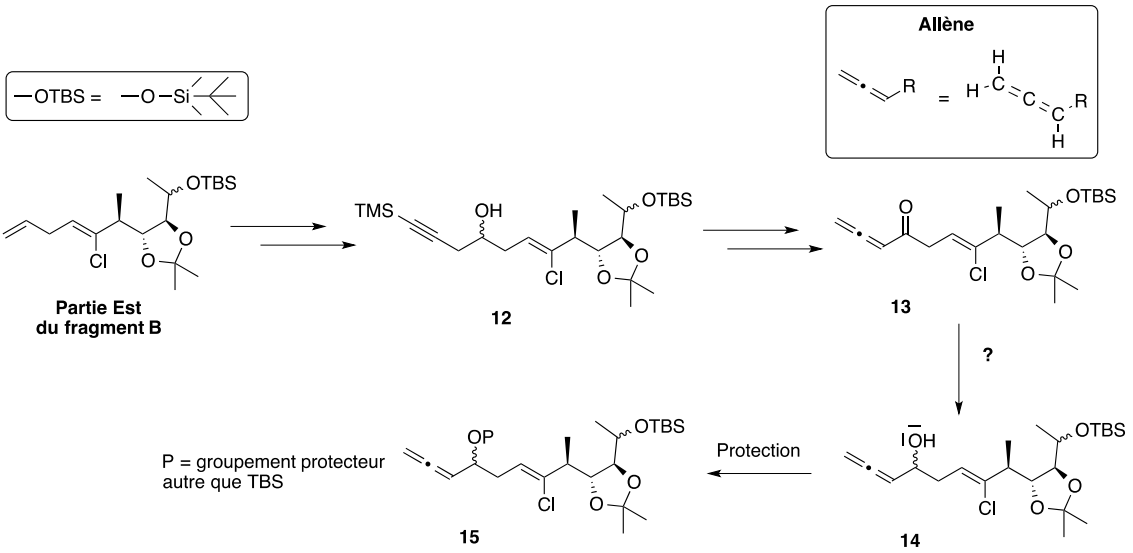


*Figure 11 : Voie de synthèse d'un intermédiaire allénique **15** à partir de la **partie Est** du **fragment B***

50) Sachant que pour obtenir la molécule **12** à partir de la **partie Est** du **fragment B** il est notamment utilisé un équivalent de *m*-CPBA, expliciter laquelle des deux doubles liaisons carbone-carbone de la **partie Est** du **fragment B** est la plus susceptible de réagir.

51) Proposer des conditions opératoires pour la transformation de **13** en **14**.

52) Proposer un groupe protecteur P autre que celui dérivé du chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBSCl), qui supporte les conditions opératoires de la figure 12, et qui permette par la suite de sélectivement déprotéger cet alcool secondaire par rapport à l'autre alcool présent sur la molécule **15**.

Pour parvenir au **fragment B**, un couplage entre l'allène **15** et l'alcool propargylique (alcyne) conduisant au composé **16** a été réalisé, dans les conditions opératoires précisées figure 12.

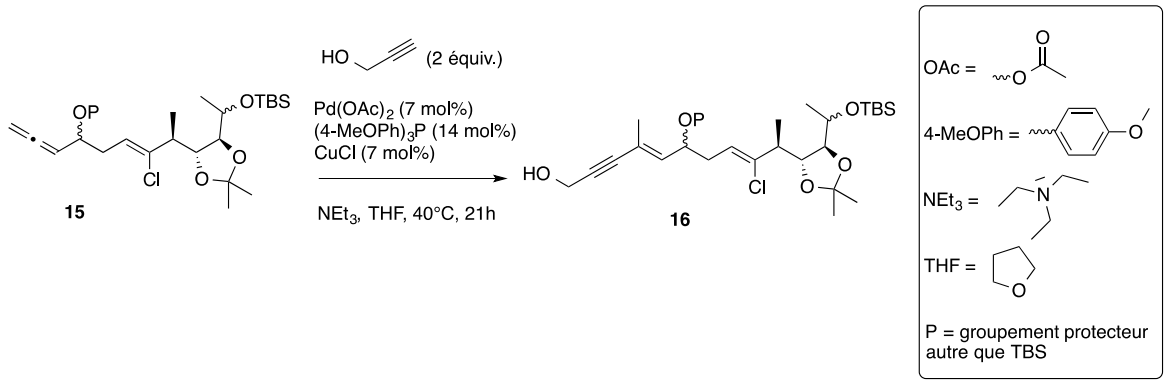


*Figure 12 : Réaction de couplage entre l'intermédiaire allénique **15** et l'alcool propargylique*

Le cycle catalytique de la réaction de transformation de la molécule **15** est présenté figure 13.

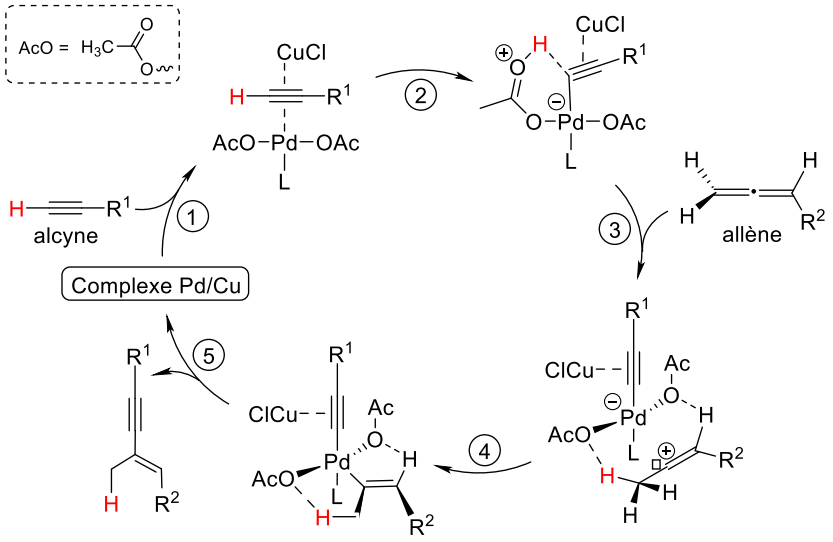


*Figure 13 : Mécanisme de la réaction de couplage entre l'intermédiaire allénique **15** et l'alcool propargylique. Le ligand L complexé au palladium est la phosphine du schéma réactionnel de la figure 12 c'est-à-dire $(4\text{-MeOPh})_3P$*

53) Écrire l'équation de réaction catalysée décrite par le cycle.

54) (*) La protonation de l'allène lors de l'étape 3 génère un carbocation. Représenter schématiquement les autres carbocations qui pourraient être obtenus.

55) Nommer les étapes 4 et 5 du cycle catalytique de la figure 13.

56) (*) Lors de l'étape 4, un diastéréoisomère peut être obtenu. Le représenter et expliquer pourquoi il est minoritaire.

Le **fragment B** est obtenu à partir de la molécule **16** à la suite des réactions présentées figure 14.

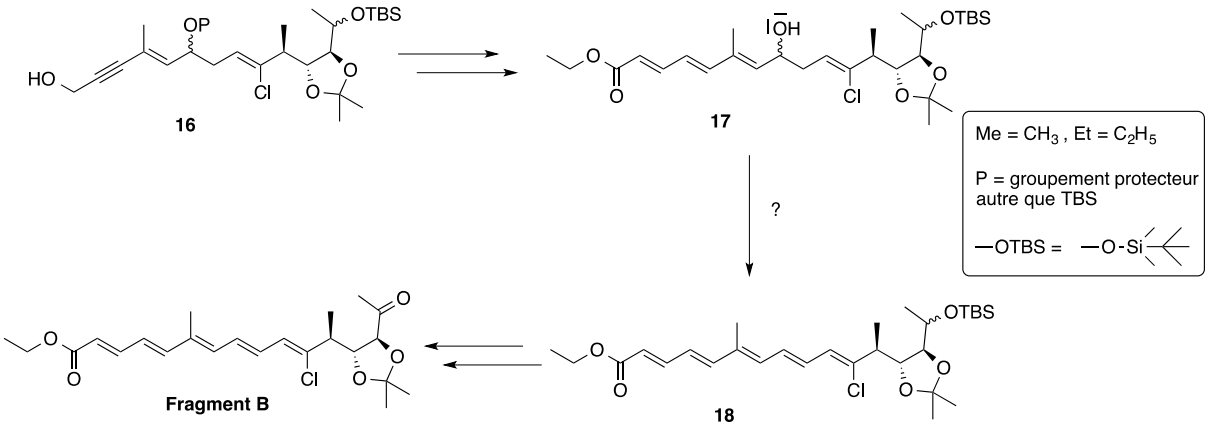


*Figure 14 : Voie de synthèse du **fragment B** à partir de l'alcyne **16***

57) (*) Proposer une suite de réactions, en précisant les conditions opératoires pour chacune d'entre elles, afin d'obtenir la molécule **17** à partir de la molécule **16**. Le groupe protecteur P sera celui choisi à la question 52.

58) Indiquer la nature de la réaction permettant d'obtenir la molécule **18** à partir de la molécule **17** et préciser les précautions à prendre dans le choix des conditions opératoires.

59) Proposer une suite de réactions, en précisant les conditions opératoires pour chacune d'entre elles, pour obtenir finalement le **fragment B** à partir de la molécule **18**.

***

Données pour l'ensemble du sujet

- **Table de Mendeleïev**

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

- **Masses molaires, numéros atomiques et électronégativités d'après l'échelle de Pauling**

Élément	H	C	N	O	P	K	Cr	Cu	Pd	Ag
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	1	12	14	16	31	39	52	64	106	108
Numéro atomique	1	6	7	8	15	19	24	29	46	47
Électronégativité	2,2	2,6	3,0	3,4	2,2	0,8	1,7	1,9	2,2	1,9

- **Grandeurs numériques utiles**

Constante d'Avogadro : $N_A = 6.10^{23}\ mol^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

- **Couleurs de quelques solutions aqueuses**

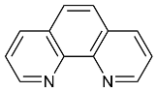
- Solution aqueuse d'ions $Cr_2O_7^{2-}$: orange

- Solution aqueuse d'ions Cr^{3+} : vert

- Solution aqueuse de sel de Mohr : incolore

- Solution aqueuse d'ions Fe^{3+} et d'orthophénanthroline : bleu pâle

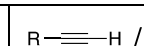
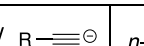
- Solution aqueuse d'ions Fe^{2+} et d'orthophénanthroline : rouge sang

Formule de l'orthophénanthroline : 

- **Données thermodynamiques à 298 K**

- Constantes d'acidité sous forme $pK_a = -\log(K_a)$

Couple	H_2SO_4/HSO_4^-	HSO_4^-/SO_4^{2-}	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}
pK_a	< 0	1,9	2,1	7,2	12,7

Couple	 / 	*n*-Hx / *n*-Hx$^{\ominus}$	H_2 / H^-
pK_a	~25	40	35

- On prendra $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}06\ V$

- Potentiels standards d'oxydo-réduction $E°$ en volts par rapport à l'électrode standard à hydrogène à pH = 0

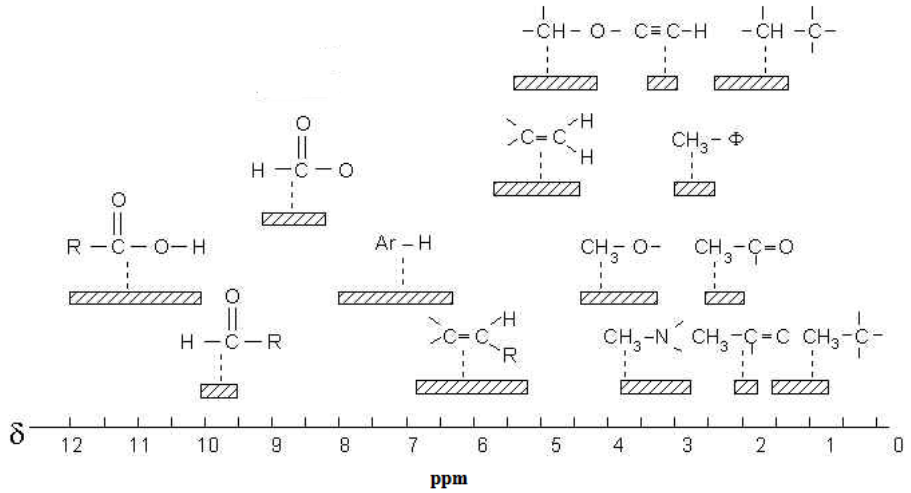
Couple	$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}/Cr^{3+}{}_{(aq)}$	$Fe^{3+}{}_{(aq)}/Fe^{2+}{}_{(aq)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$	$Cl_{2(g)}/Cl^-{}_{(aq)}$
$E°$ (V)	1,33	0,77	1,23	1,36

- **Sélection de bandes d'absorption IR (vibrations d'élongation)**

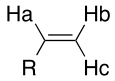
Type de liaison	**Nombre d'onde σ (cm^{-1})**
O-H (alcool)	3 200 – 3 700
O-H (acide carboxylique)	2 500 – 3 200
C-H (H aromatique)	3 000 – 3 100
C-H (H aliphatique)	2 800 – 3 000
C=O (dioxyde de carbone)	2 350
C≡O (monoxyde de carbone)	2 140
C=O (ester)	1 700 – 1 760
C=O (aldéhyde et cétone)	1 650 – 1 730 (diminution de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison)
C=O (acide carboxylique)	1 680 – 1 710
C-C (cycle aromatique)	1 450 – 1 600
C-O (alcool)	1 000 – 1 250

- **Données spectroscopiques de RMN ^{1}H dans $CDCl_3$**

- Table de déplacements chimiques δ en RMN ^{1}H (Ar = ϕ = groupement aromatique)



- Constantes de couplage *J* en Hz



J_{ab}	J_{ac}	J_{bc}
6 – 11	12 – 17	1 – 3

- **Banque de conditions pour la mise en place de groupes protecteurs de la fonction alcool et leur déprotection**

Groupement protecteur	Conditions possibles pour la déprotection								Conditions usuelles de mise en place du groupement protecteur
	RLi RMgX	KH	LDA	Acide	Basique pH > 12	TBAF	H_2, Pd/C	DDQ	
-CHO	✓	✓	✓	≤ 1	✓		✓	R	85 % HCO_2H aq., 60 °C, 1 h
-Ac	✓	R	✓	≤ 1	✓				Ac_2O, pyr., 20 °C, 12 h
-Bn				≤ 1			✓		BnBr, NaH, THF, 25 °C, 3 h
-TMS	✓	✓		≤ 6	✓	✓	✓		TMSCl, Et_3N, THF, 25 °C, 8 h
-TBS				≤ 2	✓	✓			TBSCl, imidazole, THF, 25 °C, 10 h
-PMB				≤ 1				✓	PMBCl, NaH, THF, 20 °C, 12 h

✓ = déprotection possible sous ces conditions, c'est-à-dire fournissant l'alcool initial.

R = groupe protecteur réactif sous ces conditions, c'est-à-dire fournissant une autre fonction que l'alcool initial.

Sans indication, le groupe protecteur est stable sous ces conditions. Pour les conditions acides, les groupes protecteurs sont déprotégés en-dessous du pH indiqué, et stables sinon.

Certaines abréviations utilisées sont explicitées dans les schémas réactionnels du problème 2.

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

- Titrages et dosages
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Réactions acide-base

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