Sujet d'entrainement / 23 Février 2025

SESSION 2024

CONCOURS G2E

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées. Les téléphones portables, "smartphones" et tout autre objet connecté doivent être éteints au cours de l'épreuve et ne doivent en aucun cas être utilisés même à titre de montre. L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit. Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.
Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.
La rédaction se fera uniquement à l'encre bleue ou noire et l'utilisation du blanc correcteur et effaceur est interdite. Les découpages et collages sur la copie sont interdits.
Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas si nécessaire.

Annexe à remplir et à rendre obligatoirement avec votre copie

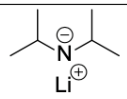
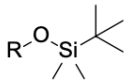
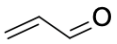
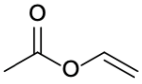
Données pour l'intégralité du sujet

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J. mol^{-1}.K^{-1}
Potentiels standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène à 298 K :
On considère que $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}06\ V$

$E°(H^+/H_2)$ = 0,00 V	$E°(O_2/H_2O)$ = 1,23 V

Produit ionique de l'eau à 25°C : pKe = 14
Numéro atomique : Z(H) = 1, Z(C) = 6, Z(O) = 8.
Masse molaire : masse molaire du dioxygène : M_{O_2} = 32,0 g. mol^{-1}

Structures des composés organiques :

LDA	R-O**TBS**	Acroléine	Acétate de vinyle
			

pK_A du LDA : Le pK_A du couple ci-dessous est de 36 dans le THF.

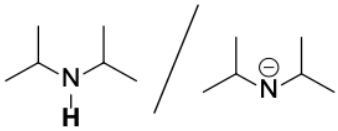


Table RMN :

Type de proton	Déplacement chimique en ppm	Type de proton	Déplacement chimique en ppm
RO**H**	0,70 – 5,5	R-C**H**-	1,3 – 1,6
RC**H₂**CO	2,1 – 2,6	R-C**H₂**-	1,10 – 1,25
R-C**H**=	4,8 – 6,5	R-C**H**3	0,8 - 0,9

Problème 1 : Étude de quelques étapes de la synthèse du composé (-)-polycavernoside A

La (-)-**polycavernoside A** est une molécule isolée dans une algue rouge *polycarvernosa tsundai* par Yasumoto. Cette algue rouge a été responsable d'intoxications alimentaires dans les années 90. La structure de cette molécule est présentée ci-dessous en figure 1.

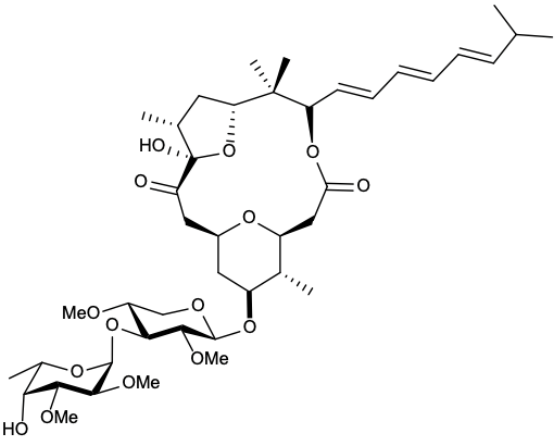


Figure 1 – Structure de la (-)-**polycarvernoside A**

On s'intéresse uniquement à la synthèse d'un synthon permettant de former la **polycarvernoside A** : il s'agit du composé **1**. La synthèse du composé **1** s'effectue en partant de l'acide 2- méthylpropanoïque **2**. Le schéma global de la synthèse est présenté en figure 2.

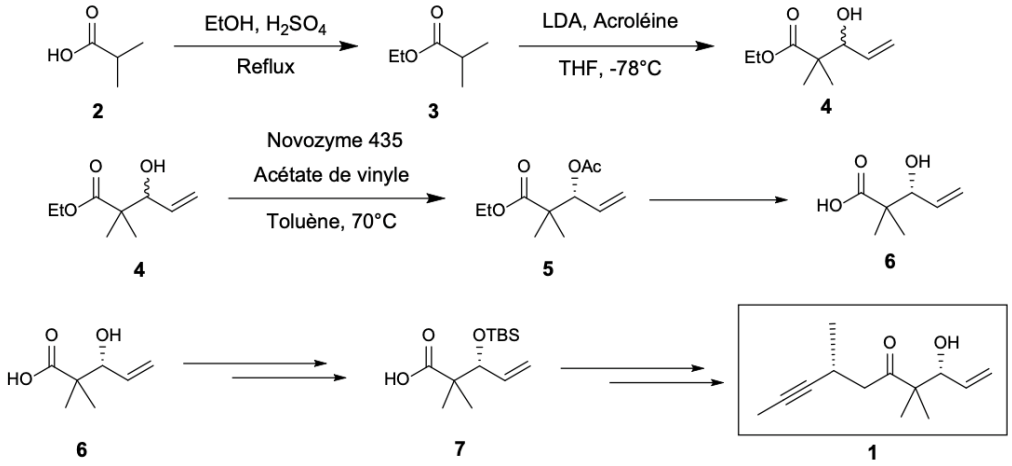


Figure 2 – Schéma global de la synthèse du composé **1**

1. Donner la configuration absolue (stéréodescripteur) des atomes de carbone asymétriques du composé **1** en justifiant.

Partie 1 : Transformation 2 → 3 (étude thermodynamique)

Dans cette première étape, on étudie la conversion de l'acide 2-méthylpropanoïque **2** en 2- méthylpropanoate d'éthyle **3** en présence d'éthanol en milieu acide.

Le protocole d'estérification de l'acide 2-méthylpropanoïque **2** est présenté ci-dessous.

Protocole expérimental de la transformation **2 → 3**

Le mélange réactionnel, constitué d'une solution d'acide 2-méthylpropanoïque (60,0 mmol) dans l'éthanol anhydre (5,0 mol) avec 0,3 mL d'acide sulfurique concentré, est porté au reflux de l'éthanol pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à l'air ambiant puis dans un bain d'eau froide. Après avoir versé le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant environ 50 mL d'eau salée, plusieurs lavages de la phase organique sont

effectués. 60 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium de concentration 1 mol.L^{-1} sont ensuite ajoutés et après avoir dégazé, la phase aqueuse est ensuite éliminée. La phase organique récoltée est ensuite séchée au chlorure de calcium anhydre. Après filtration, une distillation fractionnée est réalisée pour isoler le composé **3**.

Données sur la transformation **2 → 3**

- Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$ à 298 K : $\Delta_r H° = -6{,}23$ kJ. mol^{-1}.
- Entropie standard de réaction $\Delta_r S°$ à 298 K : $\Delta_r S° = -6{,}95$ J. $mol^{-1}.K^{-1}$.

On s'intéresse à l'optimisation de cette transformation chimique. On peut répertorier l'ordre de grandeur des enthalpies standard de formation de quelques transformations classiques :

- $\Delta_r H°$(hydrogénation) = − 200 kJ. mol^{-1}
- $\Delta_r H°$(combustion) = − 1300 kJ. mol^{-1}

2. Justifier l'affirmation suivante « les réactions d'estérification sont généralement considérées comme étant athermiques ».

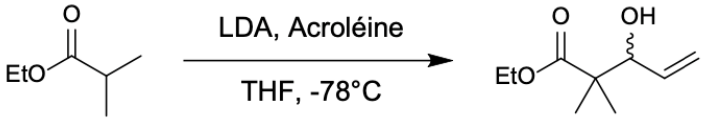
3. Le reflux de l'éthanol est à 351,5 K. En utilisant l'approximation d'Ellingham, déterminer les valeurs de l'enthalpie libre standard et de la constante d'équilibre de la réaction au reflux de l'éthanol.

4. En assimilant l'activité de chaque espèce à sa fraction molaire, calculer l'avancement final à l'équilibre.

5. Commenter le protocole expérimental en :
   - expliquant le choix la quantité d'éthanol engagée,
   - identifiant, en justifiant, l'(ou les) étape(s) qui a (ont) permis de se débarrasser de l'excès d'éthanol engagé,
   - justifiant l'importance du chauffage.
6. Proposer un mécanisme réactionnel permettant de décrire le mécanisme de la transformation du composé **2** en composé **3**. On mettra en évidence le rôle de l'acide sulfurique modélisé par H^+ dans le mécanisme proposé.

Partie 2 : Transformation 3 → 4

Le 2-méthylpropanoate d'éthyle **3** est ensuite utilisé en présence de LDA et d'acroléine (voir données) pour former le composé **4**, obtenu en mélange racémique.



3 **4**

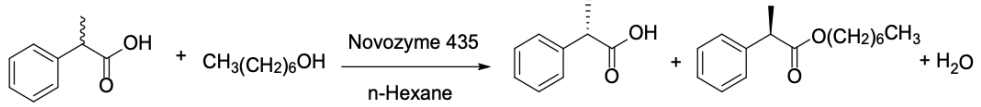
7. Identifier, dans le composé **3**, le proton le plus acide en justifiant l'acidité de ce proton.

8. Proposer un mécanisme réactionnel justifiant la formation du composé **4**.

9. Justifier l'intérêt d'utiliser une base peu nucléophile dans cette réaction.

Partie 3 : Etude cinétique d'une catalyse asymétrique

La conversion du composé **4** en composé **5** (figure 2) est un cas de catalyse asymétrique : Novozyme 435 est un catalyseur enzymatique permettant obtenir un seul des énantiomères du composé **5**.
Pour exemplifier cette stratégie, on étudie l'action de l'enzyme Novozyme 435 lors de l'estérification énantiosélective de l'acide 2-phénylpropanoïque **(2-PPA)** (en mélange racémique) à l'aide de l'**heptan-1-ol**. À l'issue de cette transformation dans les conditions proposées, seul l'ester de configuration (R) (**(R)-2-PPA-ester**) a été identifié.



(*R*)-2-PPA et (S)-2-PPA Mélange racémique — Heptan-1-ol — (S)-2-PPA — (R)-2-PPA-ester

On étudie dans un premier temps l'influence de la température sur la conversion du mélange racémique en figure 3.

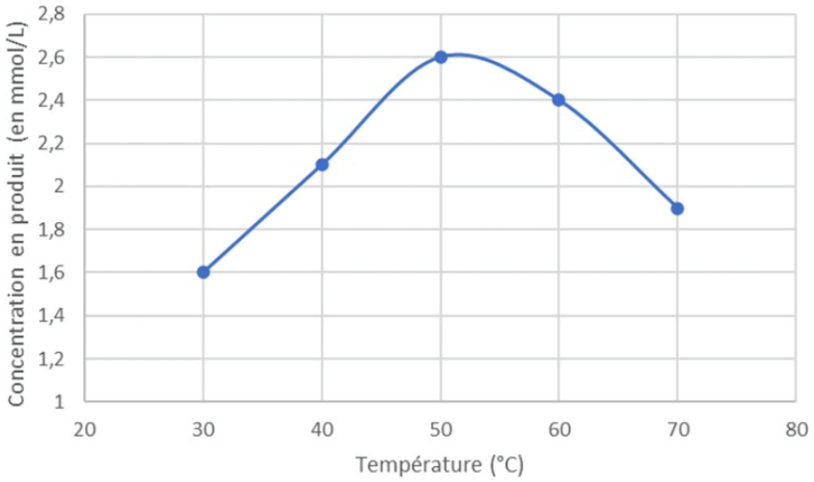


Figure 3 – Influence de la température sur la conversion du mélange racémique.

10. À l'aide de la figure 3, justifier l'existence d'une température optimale pour la catalyse enzymatique en interprétant le comportement de l'enzyme à basse température et à haute température.

On souhaite modéliser simplement l'action de l'enzyme sur l'un des énantiomères du mélange racémique à estérifier. D'après les auteurs, un temps de 100 min est optimal pour observer une conversion exclusive de l'acide **(R)-2-PPA** sans observer une réelle conversion pour l'acide **(S)-2- PPA**. Afin de modéliser et quantifier la cinétique de cette réaction, on étudiera le modèle de Michaelis-Menten. Pour cela, on fait une étude avec plusieurs concentrations en substrat tout en fixant la concentration en heptan-1-ol.

Dans ce modèle, le substrat organique **G** (soit le **(R)-2-PPA** ou le **(S)-2-PPA**) réagit avec l'enzyme **E** pour conduire à un intermédiaire appelé complexe enzyme-substrat **EG** de façon réversible dans un premier acte élémentaire, et on notera ensuite **P** le produit obtenu (l'ester associé) dans le second acte élémentaire. On supposera la concentration en alcool comme étant constante lors des différentes études.
On pourra noter v_1, v_{-1} et v_2 les vitesses volumiques des actes élémentaires (1), (-1) et (2) et k_1, k_{-1} et k_2 les constantes de vitesses associées.

$$(1) \text{ et } (-1) \quad G + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} EG$$

$$(2) \quad EG \xrightarrow{k_2} P$$

La concentration en quantité de matière des différentes espèces X sera notée [X] à un temps quelconque et $[X]_0$ à l'instant initial. On notera v la vitesse de l'estérification du substrat G.

11. Utiliser la conservation de la matière enzymatique pour donner une relation entre $[E]_0$, [E] et [EG].

12. Préciser les conditions d'application de l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS).

13. Appliquer l'AEQS au complexe enzyme-substrat pour démontrer la relation suivante :

$$v_0 = \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_0 = \frac{v_{max} \times [G]_0}{K_M + [G]_0}$$

Il est demandé de préciser l'expression des constantes v_{max} et K_M en fonction des constantes k_1, k_{-1}, k_2 et $[E]_0$.

14. Interpréter physiquement la signification de v_{max} et K_M.

On effectue ensuite une linéarisation de Lineweaver-Burk. Cette linéarisation consiste à tracer

$$\frac{1}{v_0} = f\left(\frac{1}{[G]_0}\right)$$

Les résultats sont présentés pour chaque énantiomère sur les graphiques des figures 4 et 5.

15. Déterminer les constantes v_{max} et K_M afin de quantifier l'action de l'enzyme sur chaque énantiomère.

16. Commenter les résultats en précisant notamment si le modèle de Michaelis-Menten permet d'interpréter la stéréosélectivité de la réaction.

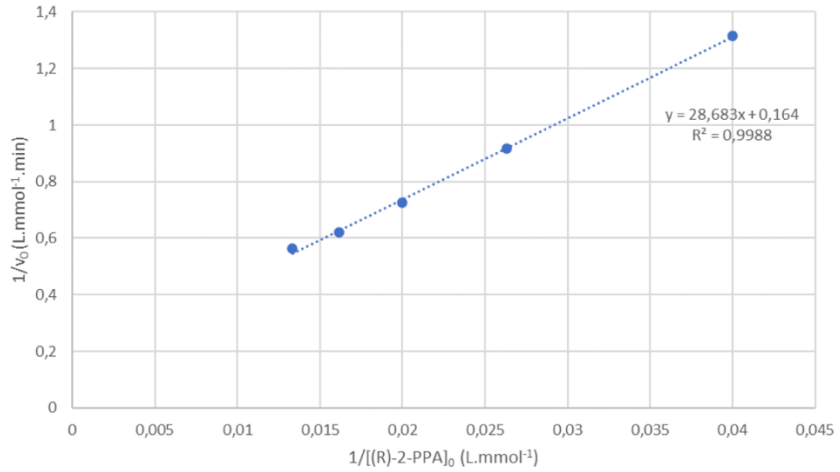


Figure 4 – Linéarisation de Lineweaver – Burk pour le substrat de configuration R.

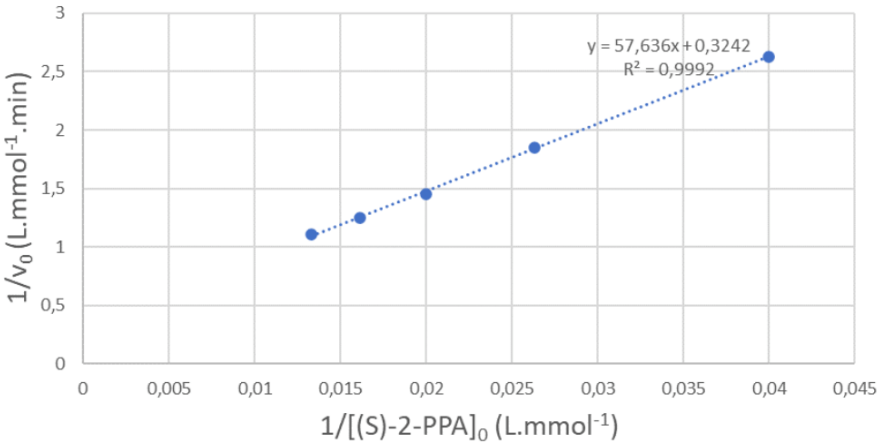


Figure 5 – Linéarisation de Lineweaver – Burk pour le substrat de configuration S.

Partie 4 : Transformation 5 → 1

Banque de réactions

Protection et déprotection d'un groupement TBS

La protection d'un alcool peut s'effectuer avec un groupement protecteur silylé.

$$R - OH + Cl - TBS \xrightarrow{Et_3N} R - O - TBS$$

Cette protection résiste aux bases, aux hydrures, aux oxydants, aux organométalliques, mais cette protection est sensible à un milieu acide et fluoré. Les conditions de déprotection de ce groupement sont donc :

$$R - O - TBS \xrightarrow{F^-} R - O^- \xrightarrow{H_2O} R - OH$$

Couplage de Negishi

Le couplage de Negishi est une réaction de couplage entre atome de carbone d'un dérivé halogéné X (halogénoalcane ou chlorure d'acyle) et d'un organozincique R'-Zn-X'.

$$R - X + R' - Zn - X \xrightarrow{\text{Catalyseur}} R - R'$$

Cette réaction s'effectue en présence d'un catalyseur à base de nickel ou de palladium.

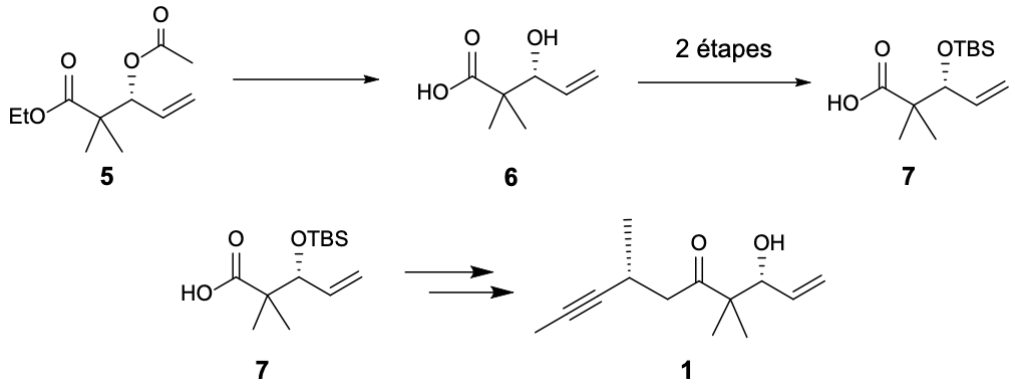
Insertion du zinc dans une liaison carbone-brome

Par analogie aux organomagnésiens, il est possible d'effectuer une insertion d'un métal tel que le zinc pour effectuer une inversion de polarité du carbone.

$$R - Br + Zn \rightarrow R - Zn - Br$$

L'utilisation d'organozincique à la place d'organomagnésien est effectuée lorsque l'on a besoin d'un composé organométallique moins réactif qu'un organomagnésien.

On s'intéresse aux dernières étapes pour former le synthon **1**. Le schéma suivant propose les grandes étapes de cette synthèse :

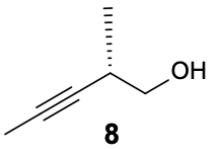


17. Proposer des conditions expérimentales permettant l'obtention du composé **6**.

18. Proposer un mécanisme réactionnel justifiant la formation du composé **6**.

La conversion du composé **6** en composé **7** n'est pas étudiée. On identifie néanmoins que ces étapes ont été utiles pour protéger uniquement la fonction alcool par un groupement protecteur silylé. Enfin, après quelques étapes, on obtient le synthon **1** souhaité.

19. Proposer une synthèse multi-étape pour obtenir le composé **1** à partir du composé **7**. Votre séquence multi-étape sera présentée à l'aide de tout solvant, catalyseur et composé inorganique de votre choix et seul le composé **8** ci-dessous sera utilisé en tant que composé organique, en plus du composé **7**. Il est conseillé de s'aider de la banque de réaction en page précédente.



20. L'analyse en RMN ^{1}H du composé **1** conduit aux données présentées sur le **DOCUMENT RÉPONSE 1**. Compléter le **DOCUMENT-RÉPONSE 1** en attribuant chaque signal A à J à la bonne case de la colonne « signal » du tableau.

Problème 2 : Détermination du taux de dioxygène dissous dans l'eau d'un aquarium à l'aide de la méthode de Winkler

Il existe de nombreuses méthodes pour déterminer l'oxygène dissous dans l'eau (chimique, électrochimique, chromatographie en phase gazeuse). Même si la méthode électrochimique est plus facile à mettre en œuvre "in situ", la méthode la plus précise est la méthode de Winkler, qui est considérée comme la référence universelle.

Partie 1 : Étude de la solubilité du dioxygène dans l'eau

De l'eau liquide est en contact avec l'air à 298 K à la pression P = P° = 1,0 bar. On étudie l'équilibre de solubilité ci-dessous, de constante d'équilibre K°.

$$O_2(g) \rightleftarrows O_2(aq)$$

L'oxygène présent dans l'air peut être considéré comme un gaz parfait, l'oxygène dissous dans l'eau peut être considéré comme une solution idéale diluée.

Données à 298 K concernant les potentiels chimiques standards

- $\mu°(O_2, aq) = 12{,}7$ kJ. mol^{-1}
- $\mu°(O_2, g) = 0$ kJ. mol^{-1}

21. Exprimer le potentiel chimique du dioxygène gazeux $\mu(O_2, g)$ en fonction de $\mu°(O_2, g)$ et de la pression partielle $P(O_2)$ et de la pression standard P°.

22. Exprimer le potentiel chimique du dioxygène dissous $\mu(O_2, aq)$ en fonction de $\mu°(O_2, aq)$ et de la concentration en quantité de matière $[O_2(aq)]$ et la concentration standard $c° = 1$ mol. L^{-1}.

23. Calculer la solubilité du dioxygène dans l'eau pure à 298 K.

Partie 2 : Étude de diagramme potentiel-pH

On souhaite identifier les espèces du manganèse qui sont stables en présence de dioxygène dissous en solution aqueuse et les espèces instables. On étudie le diagramme potentiel-pH du manganèse (voir **DOCUMENT-RÉPONSE 2**). Les conventions de tracé du diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse sont les suivantes :

- la concentration totale des espèces en solution contenant du manganèse vaut $1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
- sur une frontière, seules les deux formes du couple sont prises en compte ;
- dans le cas d'espèces en solution, elles sont présentes en même concentration.

Diagramme potentiel-pH du manganèse et de l'eau

On donne $pK_s(Mn(OH_2)) = 12{,}5$ et $pK_s(Mn(OH_2)) = 35{,}3$. On rappelle que le produit ionique de l'eau à température ambiante est $K_e = 10^{-14}$.

24. Calculer théoriquement, à l'aide des pK_S, les pH limites de précipitation de $Mn(OH)_2$ et $Mn(OH)_3$ et vérifier la cohérence de vos résultats avec le diagramme potentiel pH du manganèse (voir **DOCUMENT-RÉPONSE 2**).

25. En appliquant la formule de Nernst, retrouver les équations théoriques des droites des couples de l'eau sur le diagramme E-pH et placer sur le diagramme du **DOCUMENT-RÉPONSE 2** les domaines des espèces des couples de l'eau. Sur les frontières, les pressions partielles des constituants gazeux sont choisies égales à $P_{travail} = P° = 1$ bar.

26. Conclure sur les espèces du manganèse stables en présence de dioxygène dissous et les espèces susceptibles de réagir en présence de dioxygène dissous dans l'eau.

Partie 3 : Dosage du dioxygène dissous

On prélève 400 mL d'eau d'un aquarium en suivant la méthode de Winkler. Il est conseillé de s'aider de la superposition des diagrammes potentiels-pH présente sur le **DOCUMENT-RÉPONSE 2** pour suivre les différentes étapes du protocole.

Document 1 – Mode opératoire pour la préparation des échantillons et le dosage par la méthode de Winkler

1ère étape : Dans un erlenmeyer de 250 mL muni d'un barreau aimanté contenant environ 200 mL de l'échantillon d'eau à analyser, ajouter aussitôt 2,0 g de chlorure de manganèse (II). Introduire avec précaution 700 mg **du composé inorganique A**. Remplir à ras bord avec l'eau à analyser. Boucher rapidement sans emprisonner d'air et agiter pendant 30 min.
Observation expérimentale : Formation d'un précipité blanc après action du composé inorganique A. Après 30 min d'agitation, observation d'un solide brun dans l'erlenmeyer.

2ème étape : Ouvrir l'erlenmeyer et ajouter goutte à goutte et sous agitation une solution d'acide sulfurique concentrée jusqu'à pH acide.
Observation expérimentale : Disparition de tout le précipité, la solution prend une teinte jaune orangé. Modélisation de la transformation : $Mn(OH)_3 + 3H^+ = Mn^{3+} + 3\ H_2O$
3ème étape : Ajouter sous agitation 3,0 g d'iodure de potassium (dissocié en solution sous forme d'ions I^-(aq) et K^+(aq)).
Observation expérimentale : Disparition d'une jaune-orangée de la solution et apparition d'une coloration brune.
Modélisation de la transformation : $2Mn^{3+} + 2I^- = I_2 + 2Mn^{2+}$

4ème étape : Titrer un volume $V_0 = 25{,}0\ mL$ de la solution contenue dans l'erlenmeyer par une solution de thiosulfate de sodium (dissocié en solution sous forme d'ions $S_2O_3^{2-}$(aq) et Na^+(aq) de concentration $C_1 = 1{,}00.10^{-3}$ mol. L^{-1}, en utilisant de l'empois d'amidon comme indicateur coloré.
Résultat expérimental : Le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est égal à $V_{eq} = 10,\ 0$ mL.

27. Évaluer un domaine de pH dans lequel l'oxydation du manganèse au degré +II peut être réalisée par le dioxygène dissous et suggérer alors une formule pour le **composé inorganique A** du protocole qui permettrait d'effectuer cette transformation.

28. Ecrire l'équation de la réaction entre le dioxygène dissous et le manganèse au degré d'oxydation +II, dans les conditions de pH identifiées à la question précédente.

29. Justifier la décision expérimentale de travailler avec un erlenmeyer bouché.

L'intérêt de cette première étape est donc de consommer tout le dioxygène dissous. Cependant, on se retrouve avec un précipité pour la suite de la démarche. Ce précipité est acidifié lors de la seconde étape pour conduire à la formation de Mn^{3+}. Lors de la troisième étape, les ions Mn^{3+} réagissent avec les ions iodure de façon quantitative. Enfin, la dernière étape de la méthode est le dosage entre I_2(aq) et les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$(aq). L'équation de dosage est alors :

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

30. En exploitant le volume équivalent obtenu à l'issue de la quatrième étape et en vous aidant des informations du **document 2** répondre à la problématique suivante « Faut-il réapprovisionner l'eau de l'aquarium en dioxygène ? ». *Toute tentative de réponse sera valorisée.*

Document 2 – Quelques informations utiles

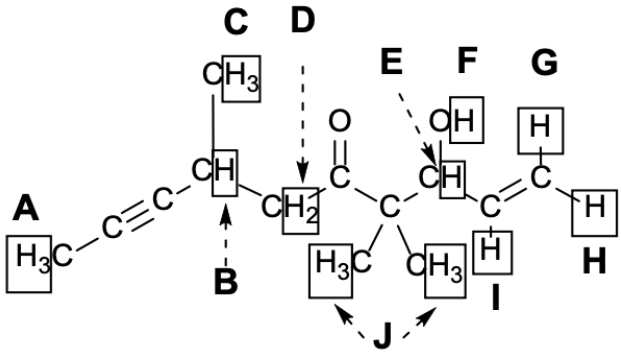
Détermination de la qualité d'une eau
Pour conclure sur le dosage par la méthode de Winkler, il faut exploiter le volume équivalent pour ensuite calculer :
- Dans un premier temps, la quantité de diiode n_{I_2} titrée lors de la 4ème étape ;
- Dans un second temps, la quantité $n_{Mn^{3+}}$ d'ions manganèse (III) présent à l'issue de la 1ère étape ; (en supposant les étapes acido-basiques comme étant quantitatives).
- Enfin, la concentration C_0 de dioxygène dissout dans l'eau analysée (le dioxygène était le réactif limitant dans la 1ère étape).

Vie aquatique et besoins en dioxygène
Le tableau ci-dessous présente le lien entre le taux de dioxygène dissous dans l'eau et la conséquence sur la vie aquatique dans un aquarium.

Développement normal	Plus de 5 $mg.L^{-1}$
Développement perturbé	Entre 3 et 5 $mg.L^{-1}$
Vie en difficulté	Entre 1 et 3 $mg.L^{-1}$
Asphyxie Inférieur	Inférieur à 1 $mg.L^{-1}$

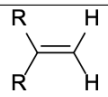
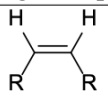
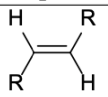
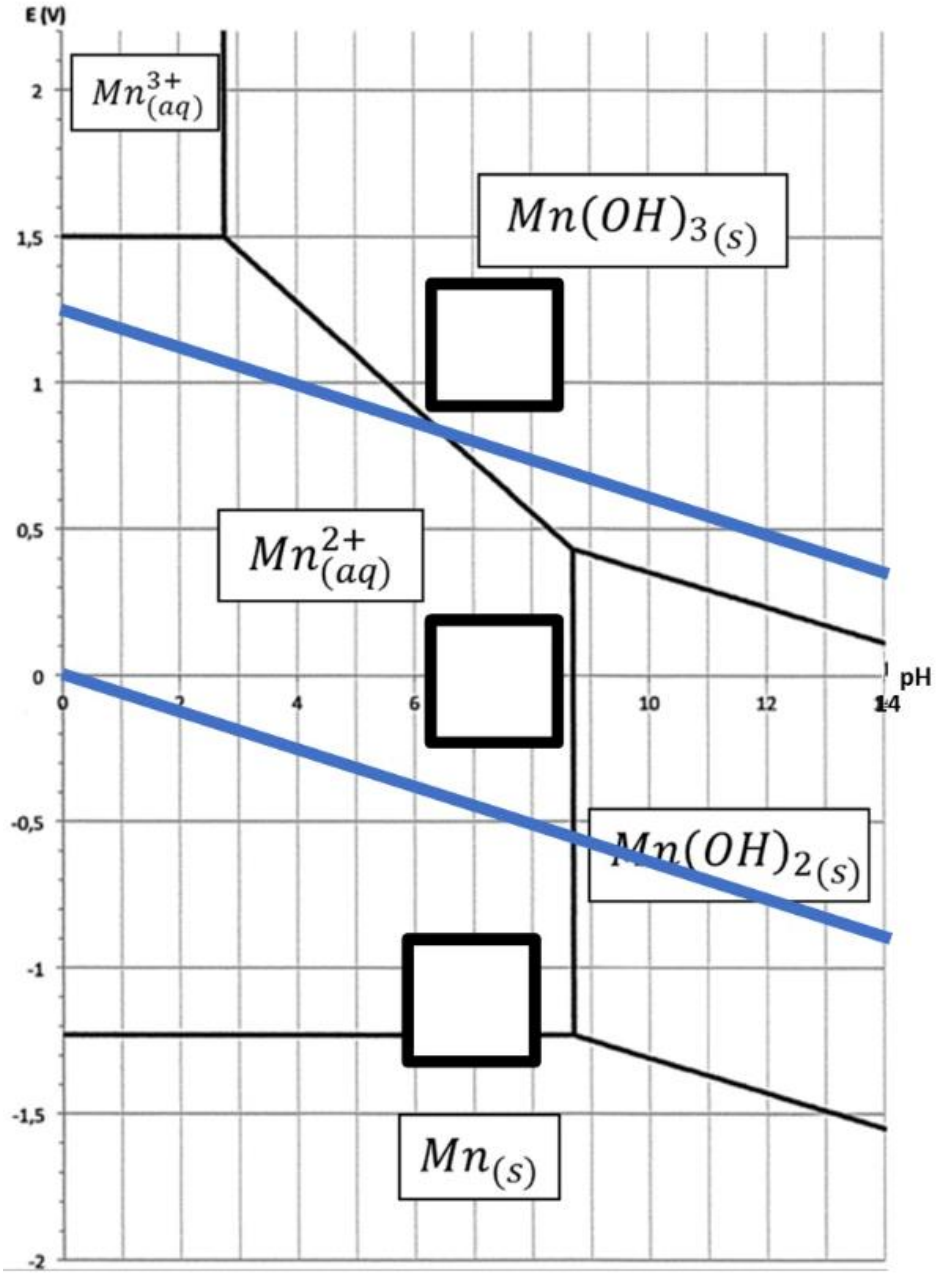
DOCUMENT – RÉPONSE 1 à rendre obligatoirement avec la copie

RMN du composé **1** : La figure présente dans chaque rectangle les différents groupes d'hydrogène correspondant à une ligne de l'attribution dans le tableau ci-dessous.



Signal	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Couplage
	5,68	1H	Multiplet	$^3J = 17\ Hz$ $^3J = 10\ Hz$ $^3J = 6{,}3\ Hz$
	5,13	1H	Multiplet	$^3J = 17\ Hz$ $^2J = 1{,}8\ Hz$
	5,00	1H	Multiplet	$^3J = 10\ Hz$ $^2J = 1{,}8\ Hz$
	4,09	1H	Doublet	$^3J = 6{,}3\ Hz$
	3,20	1H	Multiplet	Non renseigné
	2,47	2H	Doublet	Non renseigné
	1,99	1H	Singulet large	/
A	1,52	3H	Doublet	Non renseigné
C	1,12	3H	Doublet	Non renseigné
	0,90	6H	Singulet	/

Pour faire l'attribution de des constantes de couplage des protons éthyléniques, on pourra s'aider du tableau suivant.

Couplage entre **protons éthyléniques**			
Constante de couplage	^2J < 3 Hz	6 Hz < ^3J < 14 Hz	11 Hz < ^3J < 18 Hz

DOCUMENT – RÉPONSE 2 à rendre obligatoirement avec la copie