

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.

Données

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

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

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

Masse molaire de l'hydrogénocarbonate de sodium : $M = 84,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire du carbonate de sodium : $M = 106,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire du sel de Seignette : $M = 210,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire du sulfate de cuivre : $M = 159,6 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire du saccharose : $M = 342,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Constantes thermodynamiques à 298 K

Couples acide/base

acide tartrique noté H_2T / hydrogénotartrate HT^- $\text{pK}_{\text{a}1} = 3,0$

hydrogénotartrate HT^- / tartrate T^{2-} $\text{pK}_{\text{a}2} = 4,5$

hydrogénocarbonate HCO_3^- / carbonate CO_3^{2-} $\text{pK}_{\text{a}} = 10,3$

Constante de formation du complexe CuT_2^{2-} $\log \beta_2 = 5,1$

Produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{pK}_{\text{s}} = 18,6$

Potentiels standards

$\text{CuT}_2^{2-} / \text{Cu}_2\text{O}$ $E_1^\circ = 2,13 \text{ V}$

Gluconate $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$ / Glucose $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$ $E_2^\circ = -0,24 \text{ V}$

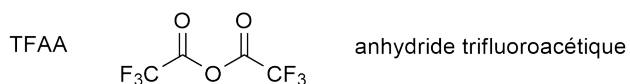
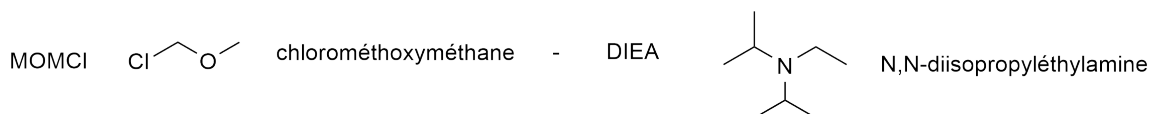
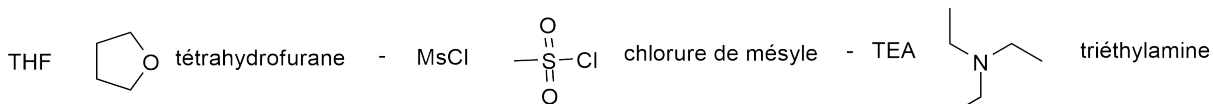
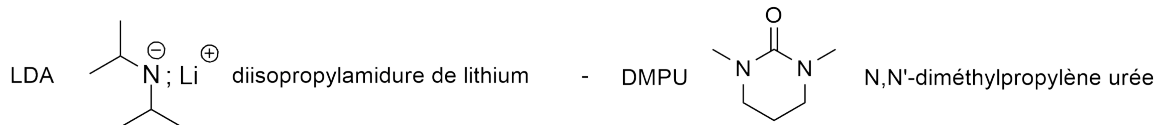
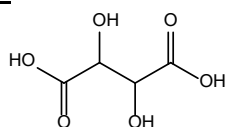
Enthalpies standards de formation à 298 K

Espèce	saccharose	glucose	fructose	eau
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-2221	-1268	-1265	-286

Enthalpie standard de dissolution de l'hydroxyde de cuivre (II) : $\Delta_{\text{diss}}H^\circ = 146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

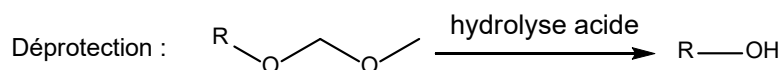
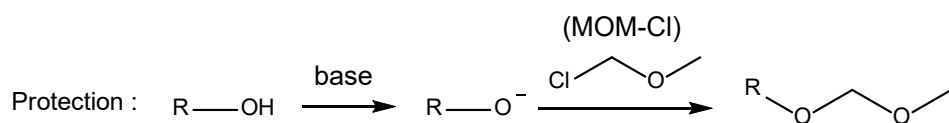
Formules chimiques

Acide tartrique

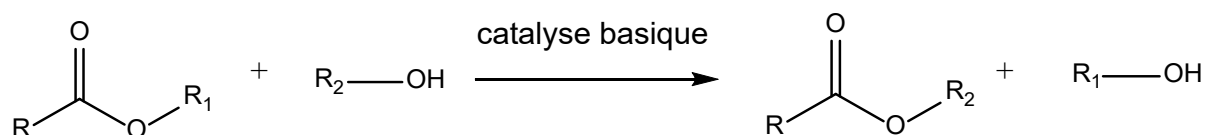


Banque de réactions

Protection des alcools par le MOM (chlorométhoxyméthane)



Réaction de transestérification



Le miel

« Le bon miel est plus sucré que le sucre »

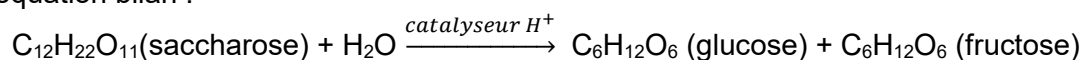
Bernardin de Saint Pierre, leçon de botanique à Paul et Virginie

Le miel est une substance qui résulte d'un mélange complexe de molécules. Il est composé d'environ 17 % d'eau, de 79,5 % de molécules organiques et de 3,5 % de sels minéraux. Cette composition varie d'un miel à l'autre en fonction de son origine.

Partie 1 : Les sucres

A) Étude thermodynamique de l'hydrolyse du saccharose

Le saccharose contenu dans le miel subit une transformation contribuant à augmenter sa teneur en glucose et fructose. En milieu acide, le saccharose est hydrolysé en D-glucose et en D-fructose selon l'équation bilan :



1. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'hydrolyse du saccharose.
2. Sachant que l'entropie standard de cette réaction est $\Delta_r S^\circ = 4,66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, déterminer la constante d'équilibre de la réaction à 293 K. Conclure.
3. Étudier l'influence de l'augmentation de la température sur cette transformation.

B) Détermination de la teneur de saccharose dans un miel par osmométrie

On s'intéresse à une solution de saccharose dont on souhaite déterminer sa concentration. La figure 1 représente un dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

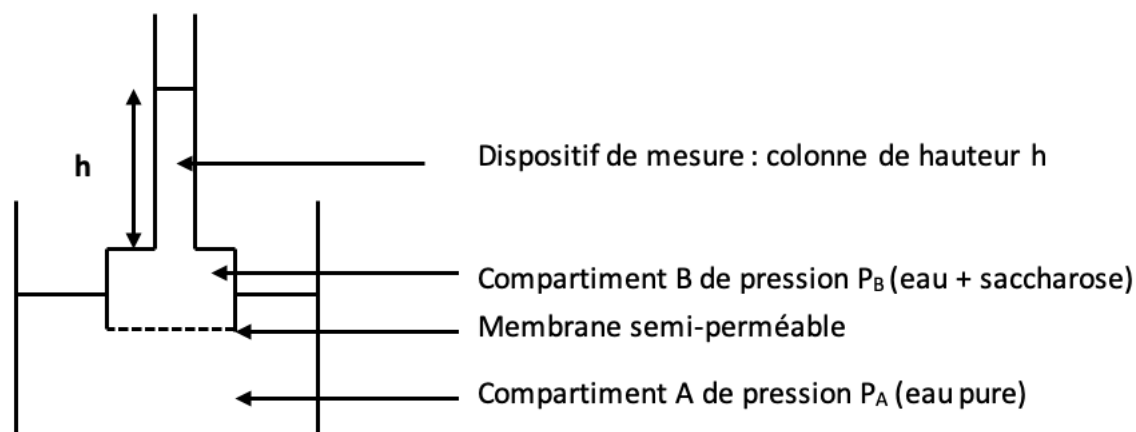


Figure 1 : dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

Initialement on remplit le compartiment A d'eau pure et le compartiment B de la solution de glucose à tester de sorte que $h = 0 \text{ cm}$. On considère que la pression est la même dans les deux compartiments : $P_A = P_B = P_{\text{atmosphérique}}$.

4. Exprimer le potentiel chimique du solvant (ici l'eau) dans chacun des deux compartiments sans négliger l'influence de la pression.
5. Comparer ces potentiels chimiques et conclure quant au sens de migration du solvant.

La différence de pression entre les deux compartiments est appelée pression osmotique, notée Π telle que $\Pi = P_B - P_A$. Elle se mesure en pascal (Pa).

6. Établir la relation entre la hauteur de la colonne de fluide h mesurée dans le dispositif de mesure et la pression osmotique Π une fois que le système est à l'équilibre.

Un étalonnage de dispositif de mesure est réalisé en mesurant la pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations en masse connues. Les résultats expérimentaux des mesures sont représentés sur la figure 2.

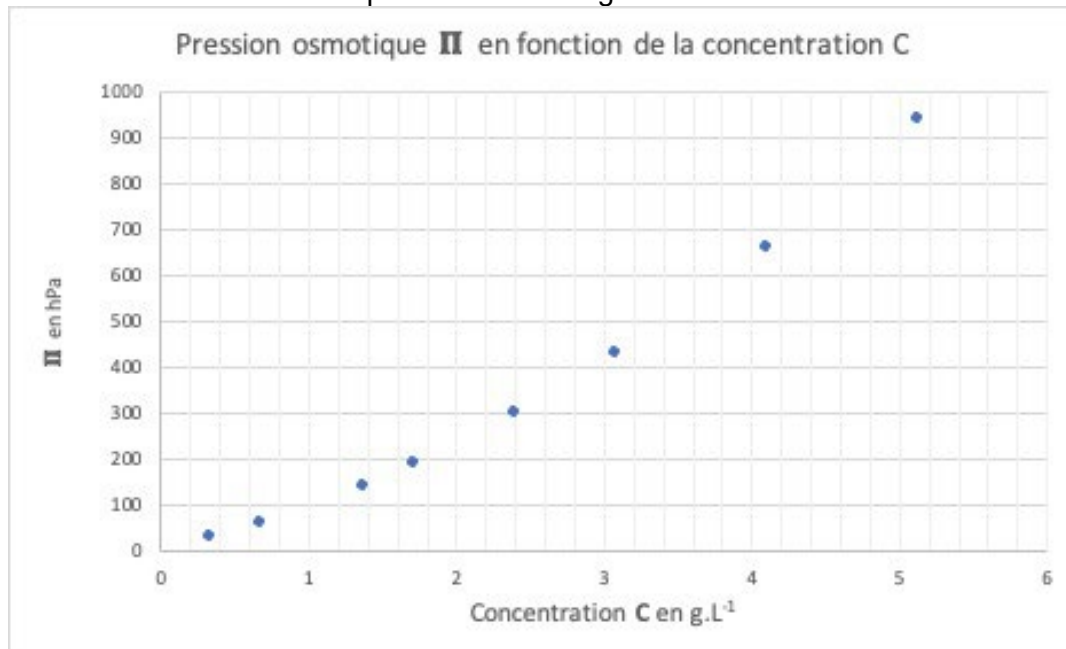


Figure 2 : pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations connues à 293 K.

Ces valeurs expérimentales peuvent être modélisées par deux modèles.

Modèle 1 : solution aqueuse idéale

La pression osmotique est reliée à la concentration en quantité de matière par la loi de Van't Hoff selon la relation : $\Pi = R T C$

avec R la constante des gaz parfaits, C la concentration en mol.m^{-3} et T la température en kelvin. La pression osmotique est en Pa.

Modèle 2 : solution aqueuse non idéale

La pression osmotique est reliée à la concentration en quantité de matière par la relation suivante : $\Pi = R T C + 0,1036 \times R T C^2$

avec R la constante des gaz parfaits, C la concentration en mol.m^{-3} et T la température en kelvin. La pression osmotique est en Pa.

7. Donner approximativement la gamme de concentration qui permette de considérer la solution comme idéale.

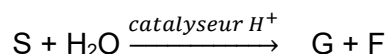
On prélève 70 g de miel que l'on dilue dans 1 L d'eau. On mesure ensuite la pression osmotique de cette solution à l'aide du dispositif décrit précédemment. On obtient une pression osmotique de 512 hPa à 293 K.

8. Choisir le modèle à utiliser pour déterminer la concentration en saccharose à partir de la valeur mesurée de la pression osmotique de la solution diluée de miel. Justifier.

- Exploiter les résultats expérimentaux afin de déterminer la teneur en saccharose dans le miel testé, c'est-à-dire la masse de saccharose contenue dans 100 g de miel.

C) Étude cinétique de l'hydrolyse du saccharose

L'hydrolyse du saccharose est modélisée par la réaction simplifiée :



S représente le saccharose, G le glucose et F le fructose.

Les trois constituants sont optiquement actifs. La cinétique de cette réaction est suivie par un polarimètre de Laurent. L'hydrolyse est réalisée à 298 K catalysée par de l'acide chlorhydrique à pH constant.

- Énoncer la loi de Biot qui relie le pouvoir rotatoire à la concentration en masse des réactifs en précisant toutes les unités.
- Exprimer la vitesse de disparition du saccharose.

Cette réaction admet un ordre global et sa vitesse a pour expression :

$$v = k[S]^a[H_2O]^b[H_3O^+]^c$$

où k est la constante de vitesse et a, b et c les ordres partiels par rapport à chacune de ces espèces.

- Montrer que l'on peut simplifier la loi de vitesse et l'exprimer uniquement en fonction de la concentration en saccharose et d'une constante de vitesse k' que l'on définira.
- On suppose un ordre partiel égal à 1 par rapport au saccharose. Exprimer l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps.
- Exprimer le pouvoir rotatoire α_0 de la solution à l'instant $t = 0$ s, le pouvoir rotatoire α de la solution à un instant t , et le pouvoir rotatoire α_∞ de la solution à $t = +\infty$.
- Montrer que : $\ln \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = -k't$.
- À partir des mesures suivantes réalisées à 25°C, déterminer la valeur de k'.

t (en min)	0	7,180	18,00	27,05	36,80	56,07	101,7	∞
α en °	+24,09	+21,405	+17,73	+15,00	+12,40	+7,80	+0,30	-10,74

- L'énergie d'activation de cette réaction est de 120 kJ.mol⁻¹. Estimer le temps au bout duquel 99% du saccharose est transformé en glucose et fructose à la température de 20°C dans le cas d'une hydrolyse acide.
- Commenter alors les conditions de conservation d'un miel : « à conserver à l'abri de la lumière et dans un milieu sec ».

D) Dosage des sucres réducteurs

Le miel contient un mélange de sucres réducteurs dont le glucose. On étudie la méthode de dosage dite de Nelson-Somogy, décrite dans *Journal of biological Chemistry*, volume 153, issue 2, May 1944.

Cette méthode consiste à faire réagir les sucres réducteurs avec un complexe de cuivre - ion tartrate. Le protocole expérimental permettant la formation du complexe est décrit dans le document 1.

La réaction entre le complexe cuivre – ion tartrate formé et les sucres réducteurs conduit à la formation d'oxyde cuivreux Cu₂O.

On fait réagir ensuite l'oxyde cuivreux formé avec un réactif arsénio-molybdique. Il se forme un complexe du cuivre bleu permettant un suivi spectrophotométrique.

19. Représenter sur un axe gradué en pH le diagramme de prédominance de l'acide tartrique. On représentera les différentes espèces en formule semi-développée auxquelles on associera les notations H_2T , HT^- et T^{2-} .

Document 1 : formation du complexe cuivre – ion tartrate

La méthode est la suivante : « à 25°C, dissoudre 20,2 g de carbonate de sodium Na_2CO_3 , 12,0 g de sel de Seignette (tartrate de sodium et de potassium), 16,0 g d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ et 180 g de sulfate de sodium Na_2SO_4 dans 750 mL d'eau distillée. Puis on y ajoute 2,60 g de sulfate de cuivre $CuSO_4$. Chauffer à 70 °C et agiter pour éliminer les bulles d'air. On obtient une solution limpide. Si un trouble persiste, filtrer la solution ».

Le protocole fait remarquer que la solution doit donc être utilisée rapidement car après un certain temps d'attente un précipité risque d'apparaître.

Concentrations apportées en quantité de matière dans la solution :

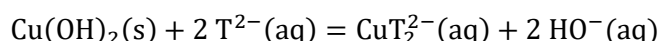
$$C(HCO_3^-) = 0,25 \text{ mol. L}^{-1} \quad C(CO_3^{2-}) = \text{à calculer} \quad C(Cu^{2+}) = 0,022 \text{ mol. L}^{-1} \\ C(T^{2-}) = 0,076 \text{ mol. L}^{-1}$$

20. Calculer la concentration en quantité de matière en ions carbonate dans la solution décrite dans le document 1, puis en déduire le pH de la solution.

On étudie dans un premier temps le comportement des ions cuivre en solution aqueuse en l'absence d'ions tartrate. Pour cela, on considère une solution modèle $S_{\text{modèle}}$ formée en dissolvant dans 750 mL d'eau distillée 20,2 g de carbonate de sodium Na_2CO_3 , 16,0 g d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ et 2,60 g de sulfate de cuivre $CuSO_4$. Les concentrations en quantité de matière apportées dans la solution modèle sont donc les mêmes que celles de la solution décrite dans le document 1.

21. Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II). Conclure.
22. En appliquant la loi de Van't Hoff, déterminer le produit de solubilité, noté K'_s , de l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ à 343 K (70 °C).

On cherche à présent à comprendre le rôle des ions tartrate dans le protocole décrit dans le document 1. L'équation de la réaction de redissolution de l'hydroxyde de cuivre par les ions tartare s'écrit :



23. Exprimer puis calculer la constante thermodynamique de cette réaction à partir des données du problème à 343 K. On suppose que la constante globale de formation du complexe est indépendante de la température.
24. Calculer la solubilité de l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ (s) dans le milieu réactionnel. On précise que la solution est tamponnée au pH calculé précédemment.
25. En déduire si l'on peut expliquer la limpidité de la solution obtenue uniquement d'un point de vue thermodynamique.
26. Compte tenu des informations du protocole, proposer une explication à l'obtention d'une solution limpide. Quel est alors le précipité évoqué dans le protocole dans les phrases « si un trouble persiste » et « un précipité réapparaît » ?

L'espèce qui réagit avec les sucres réducteurs sera notée CuT_2^{2-} .

27. Après avoir écrit les demi-équations électroniques relatives aux couples CuT_2^{2-} / Cu_2O et gluconate $C_6H_{11}O_7^- / C_6H_{11}O_6$, écrire la réaction modélisant de l'oxydation du glucose par le complexe du cuivre CuT_2^{2-} en milieu basique.
28. Calculer la constante thermodynamique associée à cette transformation.

L'oxyde cuivreux formé est totalement dissous par le réactif de Nelson-Somogyi par une transformation quantitative et stœchiométrique qu'on ne décrira pas. Le complexe du cuivre formé absorbe dans le visible. La détermination de la concentration en sucre se fera par mesure spectrophotométrique.

À partir d'échantillons de solutions diluées de sucre de concentrations connues on trace la droite d'étalonnage de la figure 4 en mesurant les absorbances à 650 nm.

On prélève 100 mg de miel que l'on dissout dans 1 L d'eau. L'échantillon est traité selon la méthode de Nelson-Somogyi. La solution obtenue est diluée 1000 fois, puis on a mesuré une absorbance de 0,26.

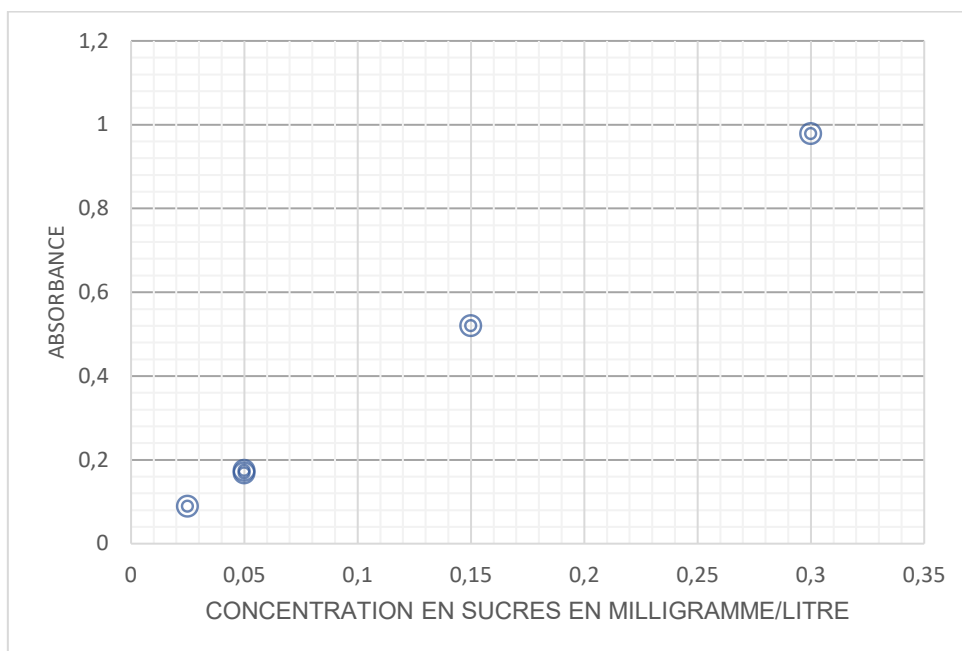


Figure 4 : absorbance en fonction de la concentration en sucres.

29. Expliquer le choix d'utiliser des solutions diluées.

30. Déterminer la teneur en sucre dans le miel.

Partie 2 : Acidité libre d'un miel

Le pH d'un miel doit être compris entre 3,5 et 5,5 selon son origine. L'acidité d'un miel fait partie de ses caractéristiques et est un critère de qualité. La législation européenne impose une acidité libre maximale de 40 meq.kg⁻¹. Elle correspond à la quantité de matière d'ions hydroxyde qu'il faut ajouter à 1 kg de miel pour qu'il atteigne un pH égal à 7. Par exemple, pour un miel à 40 meq.kg⁻¹ on doit ajouter 40 mmol d'ions hydroxyde pour amener 1 kg de ce miel à pH = 7.

Pour déterminer l'acidité libre d'un miel, on prélève 3,6 g de miel liquide que l'on dissout dans 100 mL d'eau. On place cette solution dans un bécher et on y verse à l'aide d'une burette graduée une solution de soude de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On relève le pH en fonction du volume de soude versé noté V_b . On trace la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ de la figure 5.

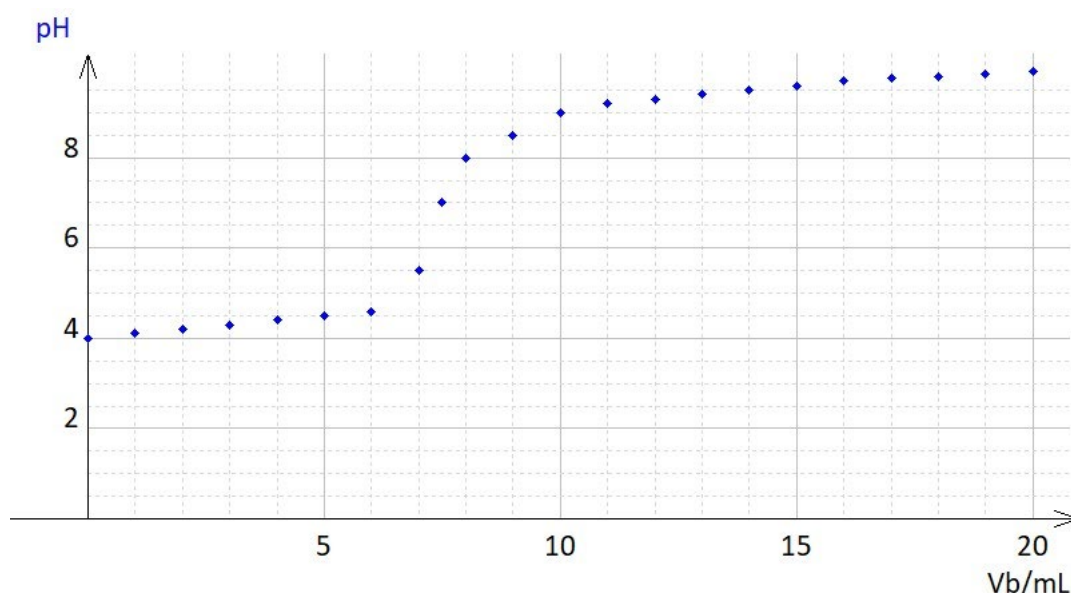


Figure 5 : évolution du pH de la solution testée en fonction du volume de soude versée.

31. Décrire le protocole de préparation de la solution de miel en décrivant la verrerie utilisée.
32. Déterminer si le miel utilisé respecte la législation européenne.

Partie 3 : Germicidine

Des germicidines existent naturellement dans le miel. Les germicidines sont un groupe de produits naturels issus des espèces de *Streptomyces* qui agissent comme inhibiteur autorégulateur de la germination des spores. Les germicidines présentent une utilisation potentielle en tant que produits pharmaceutiques en qualité d'antibiotique ou antifongique. On se propose d'étudier la synthèse de la germicidine N présentée par Douchi et al., *Synthetic Communications*, avril 2020 et représentée sur la figure 6.

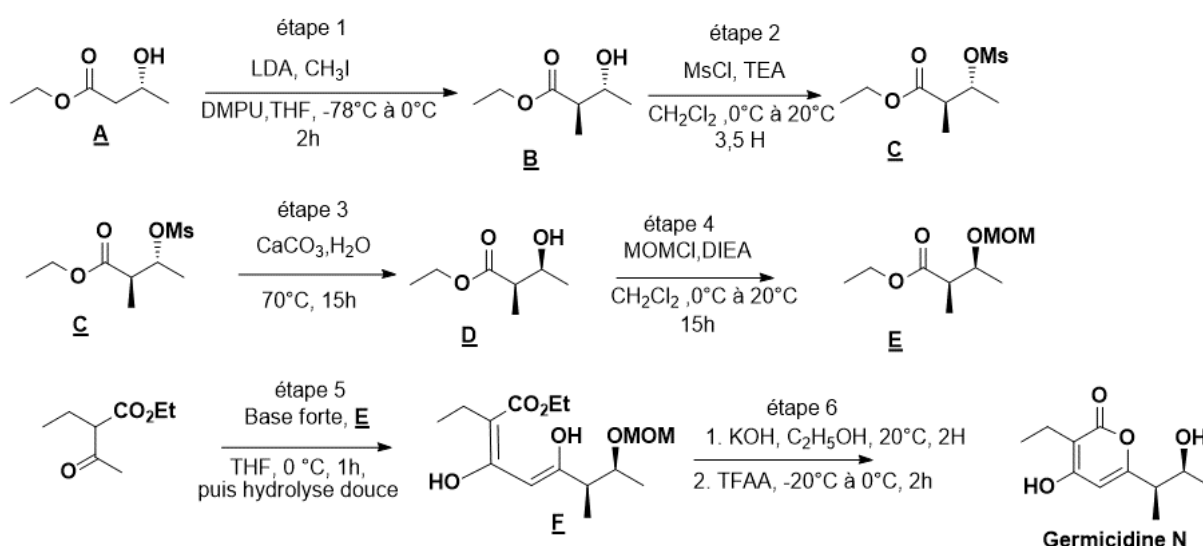


Figure 6 : schéma de la synthèse de la germicidine N.

33. Donner le stéréodescripteur de l'atome de carbone asymétrique du composé **A**.
34. Sachant que la DMPU et le THF sont des solvants lors de la synthèse, identifier le rôle du LDA dans l'étape 1.
35. Donner le mécanisme de l'étape 1 sans chercher à justifier la stéréochimie.

36. Dans l'étape 3, CaCO_3 joue le rôle de donneur d'ions hydroxyde. Identifier l'intérêt de l'enchaînement des deux étapes 2 et 3 en expliquant :
- l'intérêt global de la séquence,
 - le rôle de chacune de ces étapes pour transformer le composé **B** en composé **D**.
 - le mécanisme de l'étape 3.
37. Expliquer pourquoi l'hydroxyde de sodium n'a pas été utilisé à la place de CaCO_3 pour l'étape 3.
38. Expliquer la formation du composé **E**.
39. La première partie de l'étape 6 est une réaction de transestérification (voir données). Sachant que cette transformation se fait selon un mécanisme d'addition suivie d'une élimination, proposer un mécanisme réactionnel pour cette transformation.
40. Identifier une étape de protection d'un groupe caractéristique dans cette synthèse en expliquant son intérêt (c'est-à-dire pourquoi sa présence est nécessaire).

FIN DU SUJET