

CONCOURS G2E

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices sont autorisées.

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.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

On admettra que toutes les solutions aqueuses utilisées sont idéales.

Problème 1 : Autour du dioxyde de carbone CO₂

On propose dans ce problème d'étudier quelques aspects de la physico-chimie du dioxyde de carbone. Les différentes parties de ce problème sont indépendantes.

Partie 1 : Champagne !

Le dioxyde de carbone est responsable de la mousse et des bulles qui se créent lorsque du champagne est versé dans un verre. Le but de cette partie est de déterminer le nombre de bulles que contient une coupe de champagne de 10 cL.

Pour traiter cette partie, on utilisera les **documents 1, 2, 3** dont il est recommandé de **prendre connaissance** avant de commencer à traiter les questions.

Document 1 : Quelques caractéristiques du champagne

Dans une bouteille de champagne fermée, la concentration en dioxyde de carbone solvatoé CO₂ (aq) est de 12 g.L⁻¹. La pression dans la bouteille est de l'ordre de 6 bars. Le gaz contenu dans la bouteille fermée entre le liquide et le bouchon est essentiellement du dioxyde de carbone. Lorsque la bouteille est ouverte, le champagne retrouve la pression atmosphérique et présente une sursaturation en CO₂ (aq). Pour retrouver l'équilibre, du dioxyde de carbone est alors dégazé. Ce dégazage peut se faire de deux manières :

- directement à l'interface entre le liquide et l'air ambiant se trouvant au-dessus de la coupe,
- via la formation de bulles au contact des poussières et des aspérités du verre se trouvant sur la paroi de la coupe. Les bulles remontent alors à travers le liquide jusqu'à l'interface. Ce phénomène est responsable de l'effervescence observée dans une coupe de champagne.

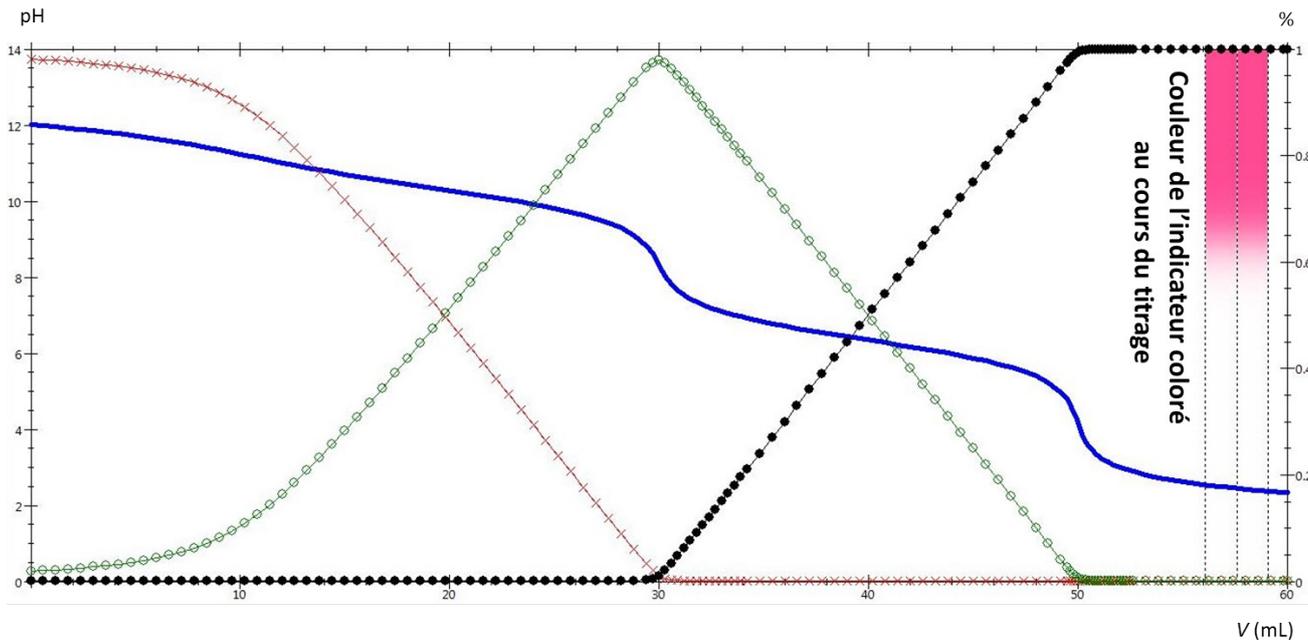
Le dégazage par formation de bulles ne représente que 20 % du dégazage total de dioxyde de carbone.

Les tailles des bulles peuvent être variables. On considère qu'elles mesurent en moyenne 0,5 mm de diamètre.

Document 2 : Détermination expérimentale de la teneur en CO_2 dans l'atmosphère

À l'aide d'une pompe d'aquarium présentant un débit de 40 litres d'air par heure, on fait buller de l'air pendant 1 h 30 min dans un volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) de concentration molaire $c_0 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette étape permet de piéger les n_0 moles de CO_2 (g) contenues dans l'air ayant barboté dans la solution de soude. En effet, une transformation quantitative se produit entre CO_2 (g) et la soude. On appelle S_0 la solution ainsi obtenue. On dose ensuite S_0 par de l'acide chlorhydrique de concentration molaire $c_A = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénolphtaléine. L'équivalence est observée pour $V_{eq} = 30,0 \text{ mL}$.

Document 3 : Courbe simulée du dosage pH-métrique de la solution S_0



Légende :

- courbe bleue (courbe lisse) : $\text{pH} = f(V)$
- courbe rouge (courbe avec des x) : % molaire d'ions CO_3^{2-}
- courbe verte (courbe avec des o) : % molaire d'ions HCO_3^-
- courbe noire (courbe avec des •) : % molaire en CO_2 (aq)

Données à 298 K :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Masse molaire : $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante d'acidité : $\text{p}K_A(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-) = 6,3$ $\text{p}K_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$ $\text{p}K_E = 14$

Volume molaire d'un gaz parfait sous 1 bar : $V_m = 24,7 \text{ L.mol}^{-1}$

Questions

1. Placer sur un diagramme de prédominance les espèces CO_2 (aq), HCO_3^- (aq) et CO_3^{2-} (aq).
2. Sachant que le pH de la solution S_0 vaut 12,2, écrire l'équation de la réaction qui s'est produite lors du barbotage de l'air (contenant CO_2 (g)) dans la solution de soude.

- En analysant le document 3, montrer que le virage de la phénolphthaléine marque la fin du domaine dans lequel deux réactions se sont produites. On analysera, entre autres, l'évolution des courbes de pourcentage molaire des ions CO_3^{2-} et HCO_3^- . Écrire les équations de ces deux réactions et montrer que ces réactions sont quantitatives grâce au calcul de leur constante d'équilibre.
- Montrer que $n_0 = c_0 V_0 - c_A V_{eq}$. *Le candidat pourra admettre cette relation pour la suite du problème.*
- En déduire la valeur expérimentale de la pression partielle du dioxyde de carbone P_{CO_2} dans l'air supposé à la pression atmosphérique ($P_{atm} = 1,0 \text{ bar}$) et à 298 K.

On cherche maintenant à déterminer la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau. Pour cela, on étudie, dans un premier temps, sa solubilité en fonction du pH.

On note K la constante d'équilibre entre $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{CO}_2(\text{aq})$:



On considère, pour les questions qui suivent, que la pression partielle en $\text{CO}_2(\text{g})$ vaut $4,0 \times 10^{-4} \text{ bar}$.

- A l'aide du document 1, déterminer la valeur numérique de K .
- Définir la solubilité s du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau. Montrer que s peut s'écrire

sous la forme : $s = A \left(1 + \frac{B}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$, où A , B et C sont des constantes dont on

donnera l'expression en fonction de K , K_{A1} , K_{A2} , P_{CO_2} .

- Expliquer pourquoi, dans l'expérience du document 2, le barbotage se fait dans la soude et pas dans l'eau distillée.
- Sachant que le pH du champagne est égal à 3, déterminer la quantité dissoute de dioxyde de carbone dans 1 L de champagne à l'équilibre avec l'atmosphère dans laquelle on considère que la pression partielle en $\text{CO}_2(\text{g})$ vaut $4,0 \times 10^{-4} \text{ bar}$.
- A l'aide des informations contenues dans les différents documents et des réponses aux questions précédentes, estimer le nombre de bulles que peut libérer une coupe de champagne de 10 cL. *Cette question ouverte appelle un raisonnement en plusieurs étapes et l'utilisation de données contenues dans les documents. Toute tentative sera valorisée lors de la correction.*

Partie 2 : Stocker le dioxyde carbone

Pour répondre au défi du réchauffement climatique, des solutions de stockage du dioxyde de carbone sont étudiées par les scientifiques. Parmi elles, la capture et le stockage géologique du CO_2 semble être une voie prometteuse. La géothermie islandaise s'accompagne de la production de fumées riches en dioxyde de carbone CO_2 et en sulfure d'hydrogène H_2S . Le projet CarbFix consiste, après avoir séparé H_2S de CO_2 , à injecter les fumées riches en dioxyde de carbone CO_2 dans des roches basaltiques. Ces roches, présentant des propriétés basiques, piègent le CO_2 sous forme de carbonate de calcium ou de magnésium. Dans toute cette partie, on modélise la roche basaltique par la forstérite Mg_2SiO_4 .

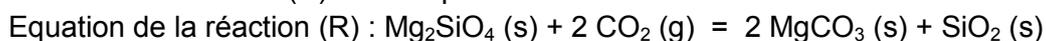
Pour piéger le dioxyde de carbone dans la roche basaltique deux options sont envisageables :

- Option 1 : un gaz présentant une pression partielle en CO_2 de 25 bars est injecté dans des couches rocheuses situées entre 400 m et 800 m de profondeur où la température est de $30\text{ }^\circ\text{C}$ à $80\text{ }^\circ\text{C}$.
- Option 2 : un gaz présentant une pression partielle en CO_2 de 25 bars est injecté dans des couches rocheuses situées à des profondeurs supérieures à 800 m où la température est de $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Données à 298 K

Espèce	Mg_2SiO_4 (s)	CO_2 (g)	MgCO_3 (s)	SiO_2 (s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-2170	-394	-1090	-905
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	95,0	214	65,5	43,4

On étudie la réaction (R) se produisant entre le dioxyde de carbone gazeux et la forstérite. Les différents solides de la réaction (R) ne sont pas miscibles.



La réaction (R) modélise la transformation chimique se produisant dans les options 1 et 2.

Questions

11. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction (R).
12. Calculer la constante d'équilibre K° de la réaction (R) à $80\text{ }^\circ\text{C}$ (353 K).
13. Rappeler la loi de van't Hoff, puis étudier l'effet de la température sur la thermodynamique de la réaction (R). Commenter l'option 2.
14. A l'aide d'un calcul d'affinité chimique, déterminer la pression partielle en CO_2 minimale que doit avoir le gaz injecté pour que la fixation sous forme de carbonate de magnésium puisse se faire à $80\text{ }^\circ\text{C}$.

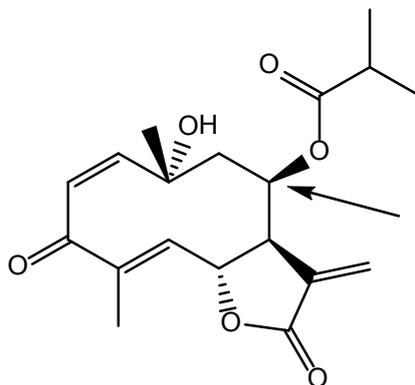
Pour étudier cette réaction expérimentalement, on se place dans une enceinte de volume $V = 10\text{ L}$ fixé. On introduit un excès de forstérite Mg_2SiO_4 (s), du dioxyde de carbone CO_2 (g) tel que la pression partielle initiale en CO_2 (g) soit de 25 bars. L'enceinte est en contact avec un thermostat assurant que la température soit maintenue constante à 353 K. On peut considérer que le volume et la température de l'enceinte sont fixes alors que la pression évolue au fur et à mesure que la transformation chimique se produit.

15. Calculer le nombre de moles de CO_2 (g) introduites initialement dans l'enceinte.
16. Calculer le pourcentage de CO_2 (g) fixé sous forme de carbonate de magnésium une fois l'équilibre thermodynamique atteint.
17. Dans le procédé CarbFix de l'eau liquide est injectée en même temps que le dioxyde de carbone dont la pression partielle vaut 25 bars. Proposer une explication à l'injection d'eau conjointement à l'injection de dioxyde de carbone.

Partie 3 : Extraction avec du dioxyde carbone supercritique

Le dioxyde de carbone dans l'état supercritique (noté CO_2 (SC) dans cette partie) peut servir à extraire des molécules et se pose en alternative aux extractions classiques par macération, percolation, solvant, etc. Cette technique s'inscrit dans une démarche de chimie durable.

On s'intéresse, dans cette partie, à une étude de l'extraction d'un composé d'intérêt thérapeutique d'origine naturelle, la tagitinine C. Cette molécule est présente dans les parties aériennes de la plante *Tithonia diversifolia*. Afin de quantifier les performances de cette extraction, on analyse, par spectroscopie infrarouge (IR), les bruts obtenus.



Structure de la tagitinine C.

Pour traiter cette partie, on utilisera les **documents 4 à 6** dont il est recommandé de prendre connaissance avant de commencer à traiter les questions.

Document 4 : Caractéristiques du CO₂ supercritique ou CO₂ (SC)

Le dioxyde de carbone supercritique est un état fluide du dioxyde de carbone obtenu lorsqu'il est maintenu au-dessus de ses température et pression critiques, respectivement 304,25 K et 73,8 bar.

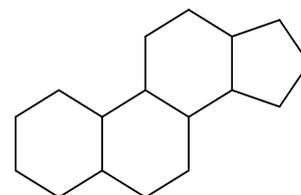
Le point triple du dioxyde de carbone est observé pour une pression de 5,18 bar et une température de 216,60 K.

Document 5 : Solubilité dans CO₂ (SC)

La solubilité d'une substance dans le CO₂ supercritique dépend de la masse volumique du fluide. On définit la pression seuil comme la pression du fluide supercritique à partir de laquelle un composé commence à se solvater.

Plus la pression seuil est importante, moins le composé présente d'affinité avec le CO₂ (SC). Le tableau ci-dessous donne les pressions seuils pour des stéroïdes diversement substitués. Le squelette carboné des stéroïdes est représenté à côté du tableau.

Substitution des stéroïdes	Pression seuil (en bar)
1 groupement OH	80
2 groupements OH	120
4 groupements OH	Pas soluble
1 groupement OH + 1 groupement carbonyle	90
2 groupements OH +	200
1 groupement acide carboxylique	



Document 6 : Extraction de la tagitinine C à l'aide de CO₂ supercritique

D'après Ziemons et *al.*, J. of Supercritical Fluids, 33, 2005, 53-59.

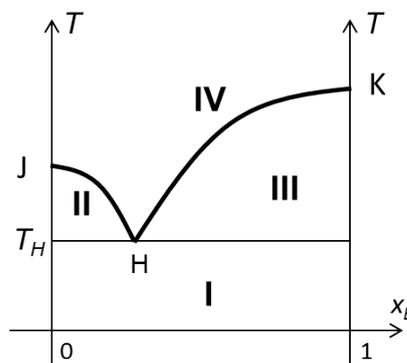
Une masse $m_0 = 200$ mg de plantes a été mise en contact avec 15 g de CO₂ (SC) à 35 MPa et à 68 °C pendant 15 minutes. Le système a été ensuite ramené à la pression atmosphérique à 20 °C. Le CO₂ passe en phase gaz laissant un résidu contenant la tagitinine C. Le résidu est ensuite dissous dans un volume $V_0 = 20$ mL d'une solution de tagitinine C dans le tétrachloroéthylène de concentration molaire c_t connue très précisément. Un spectre IR de la solution obtenue est enregistré dans une cuve de largeur $l = 1$ cm. Une bande caractéristique à 1668 cm^{-1} est due à la présence de double liaison C=O dans la tagitinine C. On note ϵ le coefficient d'absorption molaire de la tagitinine C à 1668 cm^{-1} . Tout comme en spectroscopie UV-visible, l'intensité des bandes d'absorption en IR est liée à la concentration de la molécule qui absorbe. On peut alors, tout comme en spectroscopie UV-visible, définir une absorbance et utiliser la loi de Beer-Lambert. La même opération est réalisée pour différentes valeurs de la concentration molaire en tagitinine C c_t .

Concentration molaire c_t de la solution ajoutée au résidu en mol.L ⁻¹	$5,72 \times 10^{-5}$	$1,59 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-4}$	$3,57 \times 10^{-4}$	$4,32 \times 10^{-4}$
Absorbance mesurée à 1665 cm^{-1}	0,0119	0,0152	0,0184	0,0216	0,0240

Données : $M(\text{tagitinine}) = 348\text{ g.mol}^{-1}$

- Donner la configuration absolue (descripteur stéréochimique) du carbone asymétrique de la tagitinine C repéré par la flèche. Justifier la réponse.
- Dénombrer le nombre de stéréoisomères de la tagitinine C en justifiant.
- Dessiner l'allure du diagramme de phases (P, T) du CO₂ et matérialiser la zone correspondant au dioxyde de carbone supercritique.
- Donner la formule de Lewis et la géométrie de CO₂ en utilisant la méthode de la VSEPR. En déduire la polarité de CO₂.
- Expliquer les résultats du document 5.
- Soit m la masse de tagitinine C extraite lors de l'expérience décrite dans le document 6. Exprimer l'absorbance A en fonction de l , ϵ , c_t , m , V_0 , $M(\text{tagitinine})$.
- En déduire, en utilisant les résultats expérimentaux présentés dans le document 6, la masse de tagitinine C extractible par gramme de plante à l'aide du CO₂ supercritique.

D'autres techniques peuvent être utilisées pour extraire des molécules organiques de plantes. Parmi elles, on peut citer l'hydrodistillation qui consiste à réaliser une distillation simple de plantes macérant dans de l'eau de manière à recueillir une huile essentielle. On donne ci-après l'allure d'un diagramme binaire entre l'eau et une molécule organique, que l'on note B, non soluble dans l'eau. L'abscisse représente la fraction molaire de l'espèce organique B : x_B .



- Préciser la nature des phases dans les différents domaines **I**, **II**, **III**, **IV**.
- Nommer le point H ainsi que la courbe (JHK).

On considère un mélange d'une molécule organique B et d'eau, à pression atmosphérique, à la température $T < T_H$, et en **système fermé** tel que $x_B < x_H$. On chauffe ce système.

27. Donner l'allure de la courbe $T = f(t)$ que l'on peut enregistrer lors du chauffage de ce système. Décrire les différents phénomènes se produisant lors du chauffage.

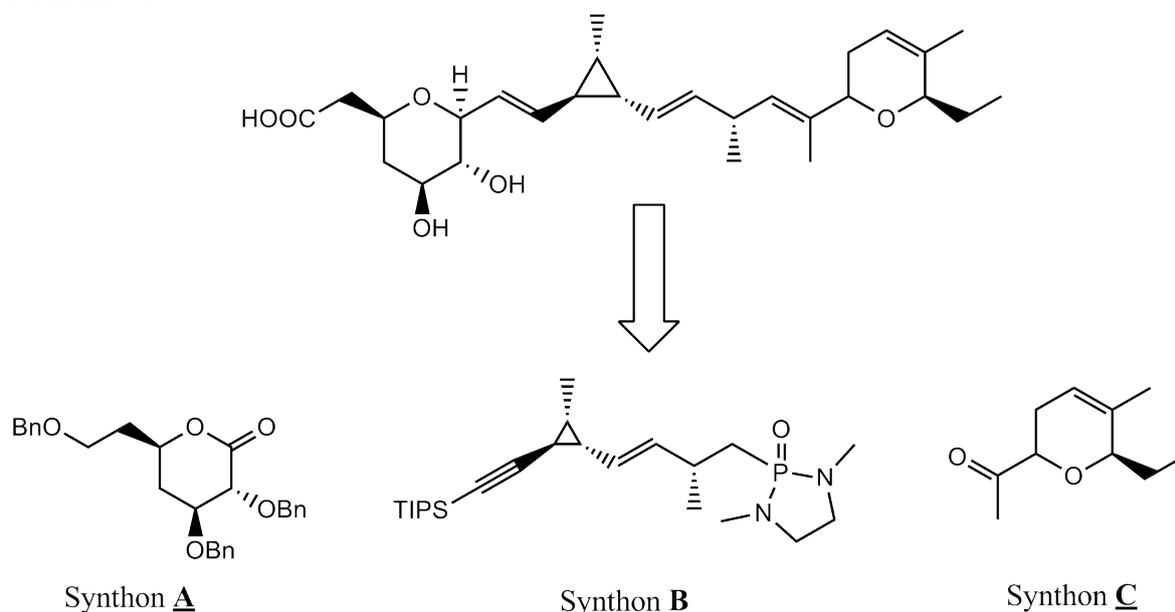
On réalise à présent l'hydrodistillation d'une plante de manière à en extraire son huile essentielle.

28. Dessiner le montage annoté de l'hydrodistillation.

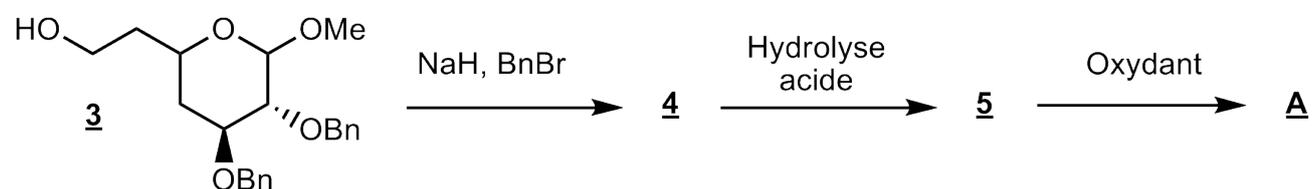
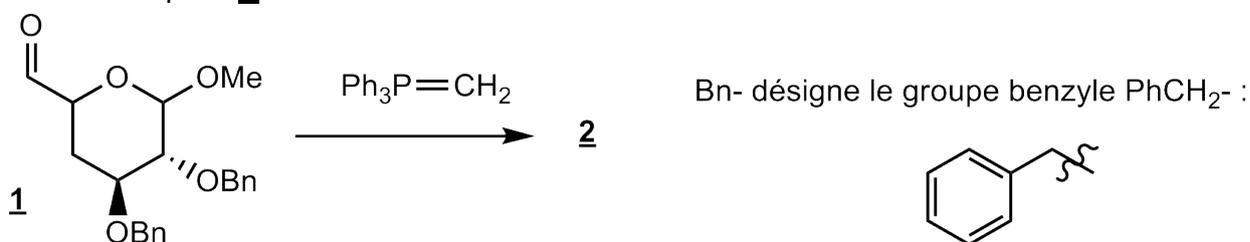
29. Préciser la composition du distillat puis décrire un protocole permettant d'isoler l'huile essentielle de la plante.

Problème 2 : Synthèse de l'ambruticine

L'ambruticine est une molécule antifongique isolée en 1977 de *Polyangium cellulorum*. Elle présente une activité puissante contre une large gamme de pathogènes. L'analyse rétrosynthétique est la suivante :



On étudie dans un premier temps la séquence réactionnelle conduisant au composé **A**. Le composé **1** est obtenu à partir du glucose en quelques étapes. Il subit les transformations suivantes pour conduire au composé **A**.



30. Donner la structure du composé **2** ainsi que le nom de la réaction réalisée.

Le composé **2** est transformé en composé **3** par une suite de réactions non détaillées ici. Le composé **3** est converti en composé **A** à l'aide de trois étapes. On rappelle que le groupement $-OBn$ est inerte vis-à-vis d'une hydrolyse acide.

31. Nommer les fonctions chimiques présentes sur le composé **3** en les localisant sur la molécule.
32. Écrire la structure du composé **4** issu de l'action de NaH puis de Bn-Br sur le composé **3**. Écrire le mécanisme de la réaction.
33. Proposer une structure pour le composé **5** ainsi qu'un mécanisme pour sa formation.

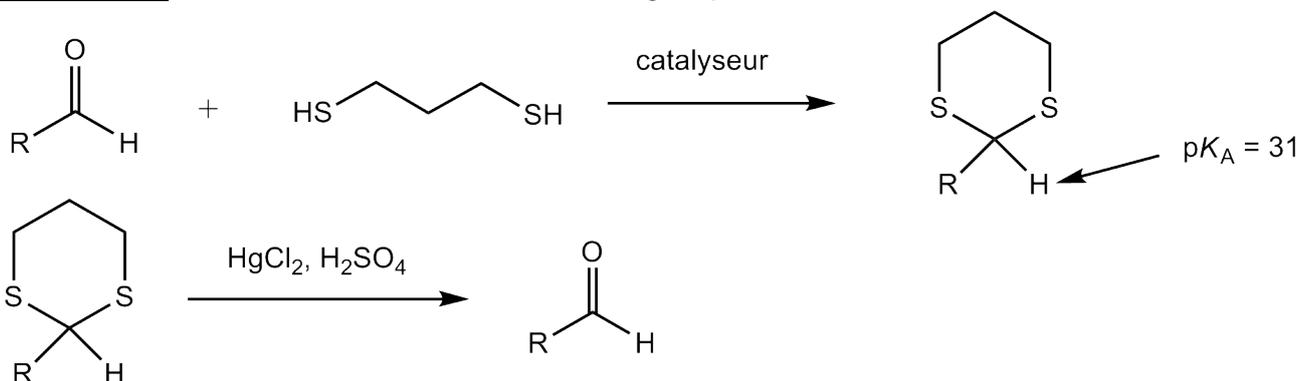
On s'intéresse à présent à la synthèse du composé **C**. Pour traiter cette synthèse, on s'appuiera sur les **documents 7 à 9**. La séquence réactionnelle conduisant au composé **C** est détaillée dans le document 9.

Document 7 : umpolung

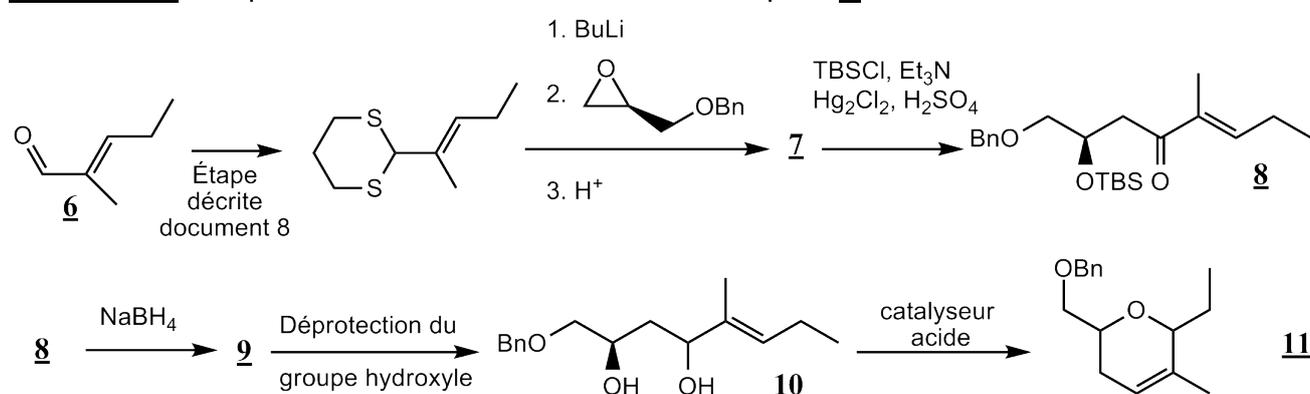
D'après Encyclopédie gratuite

En chimie organique, l'umpolung (/umpolun/ de l'allemand, renversement de polarité) est une modification chimique qui a pour but d'inverser la polarité d'un groupe fonctionnel. Cette modification permet l'application de réactions secondaires qui n'auraient pas été possibles autrement. Ce concept a été introduit par Seebach et Corey. **Des applications classiques de l'umpolung peuvent être trouvées dans l'utilisation des réactifs de Grignard (appelés encore organomagnésiens mixtes) ou la condensation benzoïnique.**

Document 8 : Utilisation des dithiols en chimie organique.



Document 9 : Séquence réactionnelle conduisant au composé **C**



Le butyllithium (BuLi) est une base très forte. Le pK_A du couple associé est de l'ordre de 50. Des étapes complémentaires non étudiées ici conduisent au composé **C**. Le groupement TBS permet de protéger un groupe hydroxyle.

34. Commenter la phrase en gras dans le document 7.
35. A l'aide des documents, proposer une structure pour le composé **7** en précisant la stéréochimie et un mécanisme pour sa formation. Justifier les éventuelles sélectivités observées.
36. Expliquer en quoi l'obtention du composé **7** à partir du composé **6** utilise la stratégie umpolung.
37. Donner la structure du composé **9**. De quel type de réaction s'agit-il ?
38. Proposer un mécanisme expliquant la formation du composé **11** à partir du composé **10**. Le catalyseur acide pourra être modélisé par l'ion H^+ .

Fin de l'énoncé