

Concours d'admission session 2017

Filière universitaire : Second concours

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage des calculatrices de poche est autorisé, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques ou à écran graphique, à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante. (circulaire n° 99018 du 1^{er} février 1999).

* * *

Ce livret comprend 9 pages numérotées de 1 à 9.

Les parties et sous-parties sont souvent largement indépendantes. Il est conseillé de lire attentivement l'énoncé dans sa globalité et de choisir pertinemment les questions à traiter.

À l'état de traces

A Détection et quantification d'espèces à l'état de traces : chromatographies

Une chromatographie est une technique analytique ou de purification permettant la séparation d'espèces en fonction de certaines de leurs propriétés physico-chimiques. Chaque type de chromatographie est associée d'abord à l'état de matière dans lequel sont les espèces analysées (gaz ou liquide), puis à une interaction moléculaire spécifique. Nous allons nous intéresser par la suite à la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

A.I Généralités : exemples d'espèces à l'état de trace

De nombreux composés, de part leur toxicité ou leur fonction, doivent être quantifiés malgré le fait qu'on ne les retrouve qu'à l'état de trace dans la matrice dans laquelle ils se trouvent. À titre d'exemple, on peut citer les ions présents dans une eau minérale, des oligoéléments dispersés dans des comprimés d'additifs alimentaires ou des additifs indésirables présents dans des jouets pour enfants.

A1. Quelles caractéristiques principales trouve-t-on sur une étiquette d'eau minérale ou d'eau de source ?

A2. Citer 4 ions que l'on quantifie dans une eau de consommation.

A3. Que vérifient toujours les concentrations des ions en solution aqueuse ?

A4. Citer un procédé permettant la détermination des concentrations des ions dans une eau.

A5. Décrire succinctement le procédé choisi.

A.II Appareillage CPG

En CPG, les composés sont analysés dans leur état gazeux. La plupart du temps, l'échantillon à analyser sont une solution, ou un solide sur lequel sont adsorbés les espèces analysées (analytes).

A6. Quelle doit être la première étape de l'analyse, réalisée dans l'injecteur ?

Les composés sont ensuite séparés selon leur température d'ébullition.

A7. Quel sera l'ordre de sortie des constituants d'un mélange d'isobutanol, de phénol, d'éther diéthylique et d'éthanol (on représentera ces composés) ?

Un critère secondaire de séparation réside dans l'interaction que peuvent avoir les analytes et le milieu physique où a lieu la séparation (colonne chromatographique). Ainsi, les colonnes sont greffées dans leur partie intérieure de polymères polaires, respectivement apolaires, de manière à améliorer la séparation des espèces polaires, respectivement apolaires, entre elles.

A8. De quel type, polaire ou apolaire, sont les espèces de la question précédente? Justifier.

A9. Quel type de colonne, polaire ou apolaire, convient-il alors d'utiliser pour les séparer?

Les espèces sont enfin détectées à leur sortie par un détecteur. De nombreux types d'appareillages existent, parmi lesquels le catharomètre (ou TCD Thermic Conductibility Detector), le FID (Flame Ionization Detector) ou le spectromètre de masse.

A10. Faire un schéma global d'un appareil CPG en nommant les différentes parties, ainsi qu'en donnant leur fonction.

A.III Quantification

A.III.1 Un appareillage classique

Les espèces étant détectées, il reste à les quantifier. Pour cela, on utilise des méthodes d'étalonnage. L'étalonnage externe, par exemple, est la technique à utiliser a priori. Elle consiste à mesurer une grandeur en fonction de la concentration ou de la quantité de l'espèce à doser pour des quantités connues, puis, à l'aide de la courbe d'étalonnage obtenue (bien souvent une droite car on utilise l'appareil dans un domaine de linéarité), on détermine la concentration ou quantité de matière inconnue.

Pour illustrer cette technique, prenons l'exemple de la détermination de la concentration d'un colorant dans un sirop.

A11. Quel instrument proposez-vous pour cette mesure?

A12. Formuler alors un protocole permettant de doser le colorant jaune dans un sirop de banane (jaune d'alizarine).

A.III.2 Application à la CPG

La CPG n'est pas une technique répétable, pour des raisons d'appareillage, principalement à cause de pertes de matière lors de l'injection. On utilise principalement en CPG l'étalonnage interne, consistant à ajouter un composé au mélange à étudier. On obtient alors, dans le domaine de linéarité de l'appareil, une proportionnalité entre le rapport composé à doser/étalon interne des signaux de sortie (aires des pics chromatographiques) et celui des concentrations, soit : $\frac{A_i}{A_e} = k_{i/e} \frac{c_i}{c_e}$.

Pour l'analyse d'un mélange de 3 esters E_1 , E_2 et E_3 , on ajoute un ester étalon E_e . On obtient, à l'aide de mélanges de titre connu, les coefficients de proportionnalité suivants :

$$k_{E_1/E_e}=0,919; \quad k_{E_2/E_e}=0,913; \quad k_{E_3/E_e}=1,06$$

A13. À partir des indications ci-dessous, fournies par le chromatogramme de l'échantillon à doser, trouver la composition massique de ce mélange, sachant que la concentration apportée en étalon interne est de 20 mg.L^{-1} .

N pic	t_R	Composé	Aire (unités arbitraires)
1	2,54	E_1	2340,1
2	3,47	E_2	2359,0
3	5,57	E_3	4077,3
4	7,34	E_e	4320,7

A14. Que désigne t_R ?

B Jouer sur les quantités : électrodéposition de métaux

Le coût et la rareté des métaux précieux nous amènent à considérer des solutions alternatives permettant de reproduire leurs propriétés, que ce soit dans l'industrie du luxe comme dans l'électronique ou la mécanique.

L'or ne fait évidemment pas exception à la règle, et son dépôt maîtrisé sur des matériaux à faible coût est un enjeu économique de premier plan. Nous allons traiter cet exemple dans un second temps.

B.I Présentation générale

Le dépôt de métaux sur des surfaces est effectué par un procédé d'électrolyse : la pièce à traiter est placée dans un bain contenant une solution aqueuse de l'élément à déposer. Un courant électrique permet le dépôt.

B1. Sous quelle forme tout élément métallique est-il en solution aqueuse ?

B2. Quel type de réaction permet alors de le transformer sous sa forme métallique ?

B3. À quelle électrode cela correspond-il ?

La déposition suit la loi de Faraday : la charge électrique permet la conversion théorique totale des cations métalliques en métal.

B4. Sachant que la charge électrique est proportionnelle au nombre de faraday \mathcal{F} via la quantité d'électrons échangés, donner la relation entre l'intensité du courant I et la quantité d'électrons échangés.

B.II Un exemple : dépôt d'or sur une pièce en laiton

B.II.1 Généralités

B5. Citer deux objets de portée totalement différente pour lesquels une électrodéposition d'or est nécessaire.

B6. Donner la configuration électronique complète de l'or, en rappelant son symbole.

B7. Qu'est ce que le laiton ? Justifier son utilisation dans l'industrie du luxe, par exemple.

B.II.2 Couche barrière

Avant de déposer l'or, on dépose une "couche barrière" de nickel, de manière à ce que le cuivre présent dans le laiton ne diffuse pas dans l'or.

B8. Donner l'équation-bilan correspondant au dépôt du nickel.

On effectue l'électrodéposition du nickel sous une densité de courant de 5 A.m^{-2} d'une pièce de surface S .

B9. Selon le résultat de la question B4., exprimer la vitesse de dépôt en fonction de la densité de courant, de la densité du nickel déposé, du nombre de Faraday et de la masse molaire du nickel. On introduira pour le calcul l'épaisseur du dépôt et on cherchera donc à exprimer $\frac{de}{dt}$.

Lors du dépôt, le nickel cristallise spontanément selon un réseau cubique à faces centrées.

B10. Représenter ce réseau cristallin.

B11. Donner l'appartenance (nombre d'atomes par maille), la coordinence (nombre de plus proches voisins d'un atome) et la compacité (pourcentage de remplissage de la structure par les atomes) pour ce réseau.

B12. Déterminer la relation entre le rayon atomique et le paramètre de maille a (longueur de l'arête du cube).

B13. En déduire la relation permettant le calcul de la masse volumique du nickel ainsi déposé et la calculer.

B14. Déterminer enfin la valeur numérique de la vitesse de dépôt de la question B9..

B.II.3 Dépôt de l'or

Dans un second temps, l'industriel procède au dépôt d'or. Pour cela, il utilise une préparation (au sens de la réglementation REACH) dont la fiche de données sécurité mentionne que le bain est de couleur grise, de pH 3,6 à 20°C, contenant du sulfate de nickel, du sulfate de cobalt et de l'aurocyanure de potassium. Il est également précisé que cette solution dégage un gaz très toxique au contact d'un acide.

B15. Qu'est ce que la réglementation REACH ?

B16. Que doit indiquer une fiche de donnée sécurité et dans quels cas doit-elle être présentée ?

B17. REACH et les fiches de données sécurité concernent-ils exclusivement le monde industriel ? Préciser leur portée légale.

Nous allons maintenant nous intéresser au bain en lui-même.

B18. Quelle est la concentration en protons dans ce bain (il s'agit d'une solution aqueuse) ?

B19. La formule utilisée pour répondre à la question précédente n'est pas toujours correcte : préciser ses limites de validité et les justifier.

B20. Donner la formule de Lewis de chaque composant du bain, en précisant les composés qu'ils forment en solution aqueuse (sous forme d'équations de dissolution).

B21. Quel gaz est formé lors du contact du bain avec un acide ?

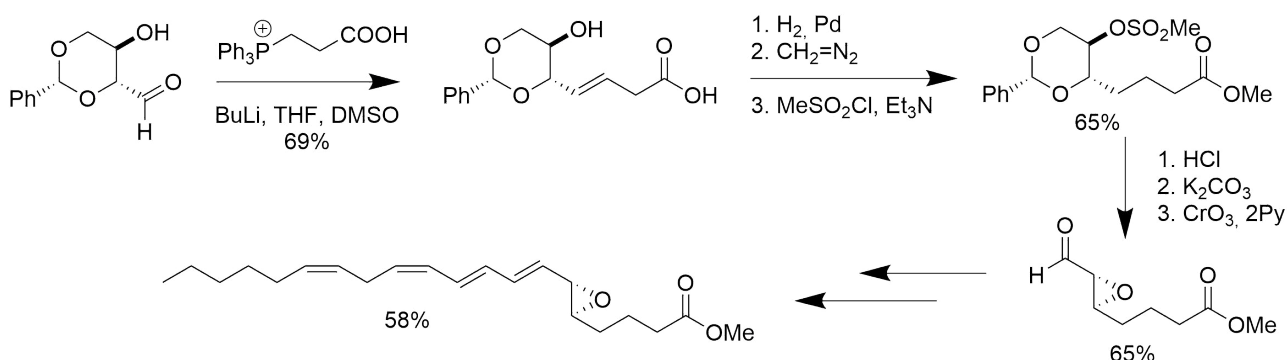
B22. Préciser pourquoi ce gaz est toxique.

C Synthèse d'un composé organique naturel

La chimie organique permet de synthétiser des composés naturels ou artificiels, souvent d'intérêt thérapeutique, permettant leur utilisation en tant que médicaments ou en tant qu'outils dans la compréhension des phénomènes naturels.

Ainsi, la synthèse de la leucotriène A₄ a permis de déterminer les mécanismes naturels de synthèse des leucotriènes, composés naturels à applications pharmacologiques nombreuses.

Des nombreuses synthèses décrites, nous allons nous intéresser à celle proposée par Baker en 1988 présentée ci-dessous :



C.I Caractérisation des composés organiques

C1. Recopier le composé initial sur votre copie, et entourer, en les nommant, les groupements fonctionnels présents dans cette molécule.

C2. Combien de centres de chiralité ce composé possède-t-il ?

C3. Donner la configuration absolue de ces centres de chiralité, en justifiant.

C4. Le composé final est la leucotriène A₄. Justifier en partie son nom.

C5. De la même façon que pour le composé initial, relever, sur votre copie, les différentes fonctions présentes sur la leucotriène A4.

C6. Quels signaux caractéristiques ce composé présente-t-il en spectroscopie Infra-Rouge ?

C7. Nommer ce composé en nomenclature systématique (le groupement époxyde est nommé oxa dans une chaîne).

C.II Synthèse multi-étape

La suite de réactions proposée ci-avant décrit les étapes nécessaires pour obtenir le composé final à partir de composés simples d'accès. Ainsi, le composé initial est un dérivé du D-glucose.

C8. À quelle famille de composés appartient le D-glucose ?

C9. Pourquoi ce composé est-il facile d'accès ?

C10. Représenter le D-glucose selon la représentation de votre choix.

C11. Les différents pourcentages sont les rendements de chaque étape. Calculer alors le rendement global de la synthèse de Baker.

C12. En partant de 100g de composé initial, quelle masse de leucotriène peut-on espérer obtenir par cette synthèse ?

C.III Première étape

La première étape fait intervenir une réaction récente dans les années 80, la réaction de Wittig. Le réactif est un ylure de phosphonium, fabriqué in situ par déprotonation d'un ion phosphonium.

C13. Quel composé permet la déprotonation attendue ? En quelle quantité doit-on l'utiliser ?

C14. Que désignent les trois abréviations sous la flèche ? Préciser leur sens et le rôle dans la réaction.

C.IV Deuxième étape

C15. Donner le bilan de chaque sous-étape.

C16. Quel est le rôle du palladium dans la première réaction ? Proposer une alternative.

C17. Nommer le composé de formule $\text{CH}_2=\text{N}_2$ et indiquer sa réactivité en synthèse organique.

C.V Troisième étape

C18. Donner le bilan de chaque sous-étape.

Contrairement à ce que l'on croit au premier abord, le cycle ne contient pas de fonction éther : il s'agit d'un acétal cyclique.

C19. Dans quelles conditions inverse-t-on la réaction d'acétalisation ?

C20. Donner alors le mécanisme de la première sous-étape.

C21. Quelle est la réactivité de K_2CO_3 ? En déduire son rôle dans la seconde sous-étape.

C22. Donner alors le mécanisme de cette étape.

C23. De quel type est la troisième sous-étape ? Proposer des réactifs alternatifs, tout en indiquant quelle difficulté particulière présente cette réaction.

Annexe

Données calculatoires

Atomes	C	O	N	H	Ni	Au	K
Numéro atomique	6	8	7	1	28	79	19
Masse molaire en g.mol ⁻¹	12	16	14	1	58,7	197	39,1

Nombre de Faraday : $\mathcal{F} = 96.10^3$ C

Rayon atomique du nickel : $r = 124$ pm

Nomenclature des alcanes linéaires à partir de 10 carbones

carbones	10	11	12	13	14	15
nom	décane	undécane	dodécane	tridécane	tétradécane	pentadécane
carbones	16	17	18	19	20	21
nom	hexadécane	heptadécane	octadécane	nonadécane	eicosane	heineicosane

Données spectroscopiques

Fréquences d'absorption Infra-Rouge (pour des composés non aromatiques, non conjugués)

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
C-H	alcanes	2850-2960	forte
C-H	alcènes	3010-3100	moyenne
C-H	alcynes	3300	forte
C-C	alcanes	600-1500	faible
C=C	alcènes	1620-1680	forte à très faible
C≡C	alcynes	2100-2260	variable
C≡N	nitriles	2200-2300	variable
C-O	alcools, esters, éthers, ac. carbo.	1000-1300	forte
C=O	aldéhydes	1720-1740	forte
C=O	cétones	1705-1725	forte
C=O	acides carboxyliques (ac. carbo.)	1700-1725	forte
C=O	esters	1735-1750	variable
O-H	alcools libres	3590-3650	variable, fine
O-H	alcools liés	3200-3500	forte, large
O-H	acides carboxyliques liés	2500-3000	variable, large

* *
*