

**ÉCOLES NORMALES SUPÉRIEURES
ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES
ÉCOLE DES MINES DE PARIS
ÉCOLES CENTRALE**

CONCOURS D'ADMISSION SESSION 2026

FILIÈRE BCPST

COMPOSITION DE CHIMIE

Épreuve commune aux ENS de Lyon, Paris, Paris-Saclay, à l'ENPC, aux Écoles centrale et aux Mines
Paris

Durée : 4 heures

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

Le sujet comprend 22 pages numérotées de 1 à 22.

Chimie des milieux aquatiques

Avec le réchauffement climatique et l'augmentation du nombre d'humains sur terre, l'accès à l'eau et encore plus à l'eau potable est un enjeu géostratégique de plus en plus important. Bien que la ressource soit relativement abondante, la facilité d'accès est pour sa part très inégale. Il y a également de nombreux conflits potentiels sur son usage : refroidissement de centrales nucléaires, obtention de ressources naturelles, agriculture, hygiène, consommation, etc. D'autre part, les systèmes aquatiques sont de plus en plus sous tension sous l'effet du réchauffement climatique. Cela perturbe des systèmes écologiques, alors que leur étude permet de développer de nouveaux traitements en médecine.

Le sujet est divisé en deux parties : une première associée à la synthèse d'une molécule issue d'un système biologique marin, l'autre est consacrée à quelques méthodes classiques d'analyse de l'eau en lien avec sa potabilité.

Chaque partie est indépendante et contient des sous-parties elles-mêmes indépendantes. Des données numériques ainsi que des documents annexes (tables spectroscopiques, banques de réactions) sont regroupés à la fin du sujet.

*** Début de l'épreuve ***

1 Synthèse d'un composé d'origine aquatique

La **Waixenicin A** (figure 1) a été isolée à partir d'un corail bleu (*Sarcothelia edmonsoni*) vivant dans l'archipel d'Hawaï. Elle permet de bloquer de manière spécifique une protéine kinase appartenant à la famille des canaux cationiques TRP (*Transient Receptor Potential*) du groupe M. Des études ont montré qu'elle agit à des concentrations de l'ordre de la dizaine de nanomoles par litre et est extrêmement sélective. On se propose d'étudier la synthèse effectuée par un groupe autrichien en 2023.

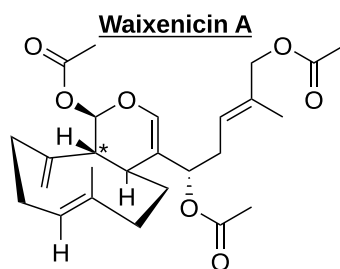


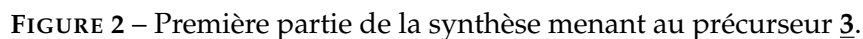
FIGURE 1 – Structure de la **Waixenicin A**.

1. Donner le nombre d'éléments stéréogènes présents sur la **Waixenicin A**.
2. Déterminer le descripteur stéréochimique correspondant au carbone indiqué avec une étoile sur la figure 1.

1. I. Synthèse de la molécule **12**, précurseur du **bicycle**

Les auteurs ont commencé par effectuer une synthèse en partant du composé **1** pour aboutir au composé **3** (figure 2). Puis à partir de l'alcool furfurylique **4**, ils ont synthétisé la molécule **6** (figure 4).

3. Indiquer à quel grand type de réaction appartient la réaction permettant de passer de **1** à **2** puis à l'aide des banques de réactions fournies en annexe et de vos connaissances, proposer un/des réactifs utilisables pour réaliser cette transformation.



The reaction scheme illustrates the formation of a phosphonium ylide from triphenylphosphine and a brominated ketone. The process begins with triphenylphosphine ($\text{P}(\text{Ph})_3$) and a brominated ketone ($\text{R}-\text{C}(\text{Br})_2-\text{R}'$) in equilibrium with a phosphonium salt intermediate ($\text{P}^+(\text{Ph})_3-\text{C}(\text{Br})_2-\text{R}-\text{R}'$) and a bromide ion (Br^-). The phosphonium salt then reacts with hydroxide (OH^-) to form a phosphonium ylide intermediate ($\text{P}^+(\text{Ph})_3-\text{C}(\text{O}^-)-\text{R}-\text{R}'$) and a bromide ion. The phosphonium ylide intermediate then loses HBr to form the final phosphonium ylide ($\text{P}(\text{Ph})_3=\text{C}(\text{O}^-)-\text{R}-\text{R}'$) and a bromide ion.

FIGURE 3 – Étapes microscopiques de la réaction d'Appel pour effectuer une halogénéation à partir d'un alcool secondaire dans le cas d'une bromation avec le tétrabromure de carbone.

4. Par analogie avec la figure 3, proposer un mécanisme réactionnel complet, adapté aux réactifs utilisés, (avec flèches courbes) pour la transformation **2** $\rightarrow$ **3**.

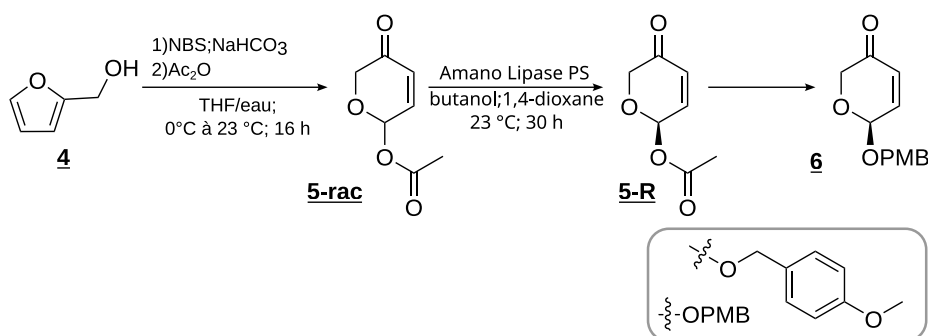


FIGURE 4 – Deuxième partie de la synthèse menant au précurseur 6.

La passage de **4** à **5-rac** ne permet pas de contrôler la stéréochimie du carbone formé, par contre, il est possible d'utiliser une enzyme pour passer du mélange racémique **5-rac** à un mélange énanti-enrichi en **5-R**. Pour contrôler le rendement de la réaction, les auteurs ont utilisé de la chromatographie liquide à haute performance qui mesure le temps que mettent les composés pour traverser l'intégralité de la colonne. Le principe est analogue à celui utilisé en chromatographie sur couche mince, mais la phase stationnaire est un saccharide fonctionnalisé immobilisé sur silice au lieu d'avoir de la silice brute (figure 6). De plus, les aires des pics sont directement proportionnelles à la quantité de matière du produit correspondant.

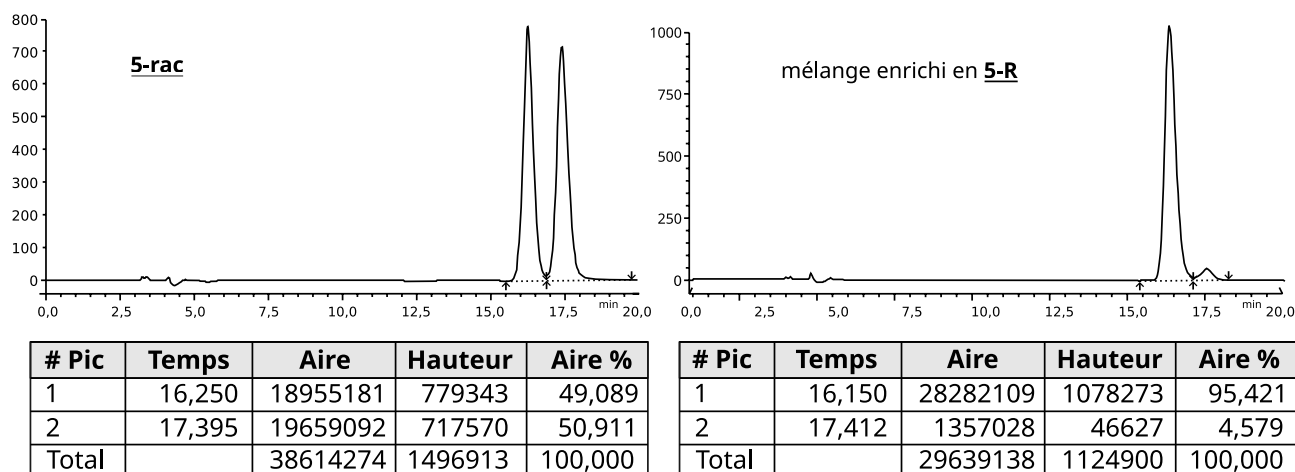


FIGURE 5 – Chromatogrammes obtenus à gauche, pour le mélange **5-rac** et à droite après action de l'amano lipase PS. Les tableaux correspondent aux données extraites des chromatogrammes correspondants par le logiciel de traitement.

Composition chimique: CHIRALPAK® IB Cellulose tris (3,5-diméthylphénylcarbamate) Immobilisée sur gel de silice 5 µm

gel de silice

Solvant de conditionnement: mélange **n-hexane/ 2-propanol** 95/5 v/v

FIGURE 6 – Extrait du mode d'emploi de la colonne utilisée pour séparer **5-R** et **5-S**.

- Justifier que la colonne utilisée soit capable de séparer les deux énantiomères du mélange **5-rac**.
- Indiquer le temps de sortie du composé correspondant à l'isomère **5-R** et calculer le rendement de conversion du composé **5-S** en **5-R** grâce à l'amano lipase PS.

Le spectre RMN du composé **6** est donné dans le tableau 1.

Signal	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Position	Justification
A	6,9-7,30	4H	m		
B	6,87	1H	dd ; $J = 10,4; 3,4$ Hz		
C	6,14	1H	d ; $J = 10,3$ Hz		
D	5,27	1H	d ; $J = 3,4$ Hz		
E	4,69	2H	s		
F	4,30	2H	s		
G	3,82	3H	s		

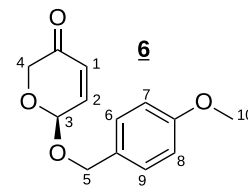


TABLEAU 1 – Signaux en RMN du proton ^1H pour la molécule **6** représentée à droite. d : doublet, dd : doublet de doublet, s : singulet.

7. Attribuer chacun des signaux RMN du composé **6** à un groupement de protons. Utiliser la numérotation du tableau 1, à droite, pour indiquer la position des atomes d'hydrogène : « H₆ » correspondra aux atomes d'hydrogène liés à l'atome de carbone numéro 6. Pour répondre, reproduire le tableau 1 et le compléter.

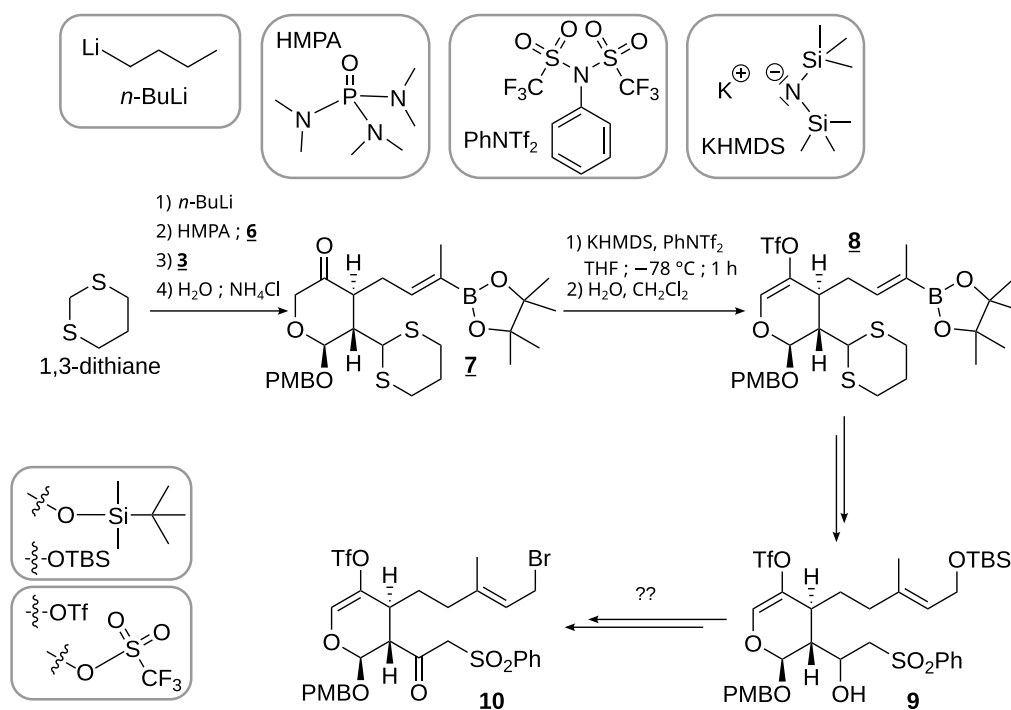


FIGURE 7 – Troisième partie de la synthèse menant au précurseur **10**. La formation de l'intermédiaire **8** ne sera pas étudiée.

Après couplage des réactifs **3** et **6**, ils ont pu synthétiser la molécule **10** en quelques étapes (figure 7).

- À l'aide des données mises à disposition, justifier que les organolithiens, comme le *n*-butyllithium, ont une réactivité similaire à celle d'un organomagnésien au niveau du carbone lié à l'hétéroatome.
- Proposer une structure pour le nucléophile formé lors de la première étape du passage du 1,3-dithiane à **7**. Justifier la régiosélectivité proposée.
- Identifier les sites électrophiles de **6**. Justifier.
- En vous aidant de la structure de **7**, proposer une structure pour l'intermédiaire réactionnel formé lors de la deuxième étape de la transformation permettant la formation de **7** à partir du 1,3-

dithiane, **6** et **3**. On précise que HMPA forme des complexes avec les cations et ne joue pas de rôle direct dans la synthèse.

12. Justifier la nécessité de la transformation **2** → **3** pour pouvoir ensuite former **7**.
13. À l'aide de vos connaissances et des données fournies, montrer que le 1,3-dithiane peut s'apparenter à une autre fonction connue. En déduire, par analogie, des réactifs et conditions nécessaires pour le préparer.
14. Proposer une suite de conditions opératoires pour passer de **9** à **10** en moins de 5 étapes. On acceptera que dans les conditions proposées, les groupements « OPMB » et « OTf » sont stables.

1. II. Cyclisation et fin de la synthèse

Le produit **10** en présence de carbonate de potassium dans l'acétonitrile donne, après hydrolyse légèrement acide un mélange de deux produits bicycliques et de même formule brute ayant des spectres RMN extrêmement proches. En spectroscopie RMN ^1H , les constantes de couplage entre protons éthyléniques pour **11** et **11'** sont identiques, ce qui indique que les liaisons C=C ne se sont pas isomérisées lors de la réaction de cyclisation.

Après une série de réactions, on obtient le composé **12**. Une réaction utilisant le catalyseur de Grubbs-Hoveyda de deuxième génération pour effectuer une métathèse (figure 8) donne ensuite la **Waixenicin A**. Le rendement de cette dernière étape est de 24 %. Le principe général de la métathèse et son cycle catalytique sont donnés figure 9.

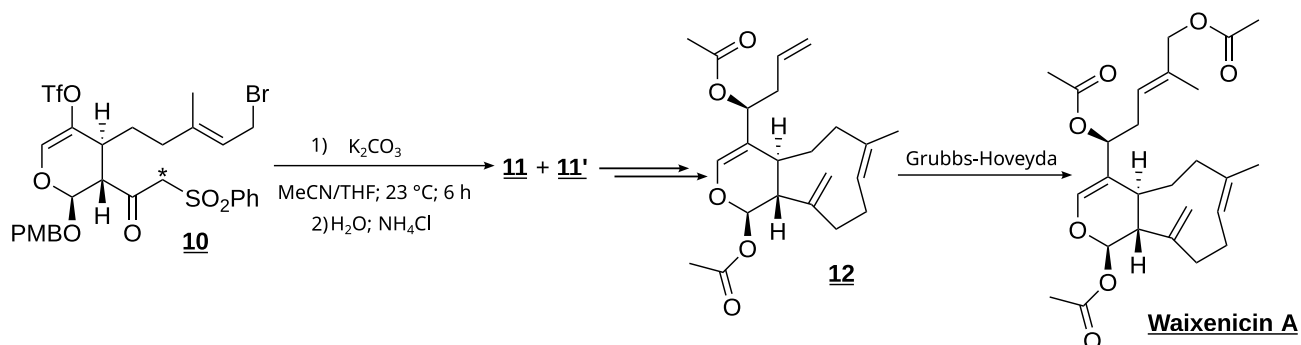


FIGURE 8 – Cyclisation et fin de la synthèse.

15. Donner la structure d'un des deux produits **11** ou **11'** formés et proposer un mécanisme réactionnel pour sa formation.

Il n'y a qu'une seule stéréochimie observée pour le carbone noté avec une étoile « * » (figure 8) dans les composés **11** et **11'**, les différentes analyses spectroscopiques montrent pourtant que l'on a un mélange de deux composés.

16. Proposer une explication à cette observation expérimentale.
17. À l'aide de la figure 9, donner le réactif nécessaire pour pouvoir passer de la molécule **12** à la **waixenicin A** et donner l'équation-bilan de la transformation.
18. À l'aide du mécanisme proposé figure 9, proposer des sous-produits indésirables qui puissent justifier le faible rendement de la dernière étape de la synthèse.

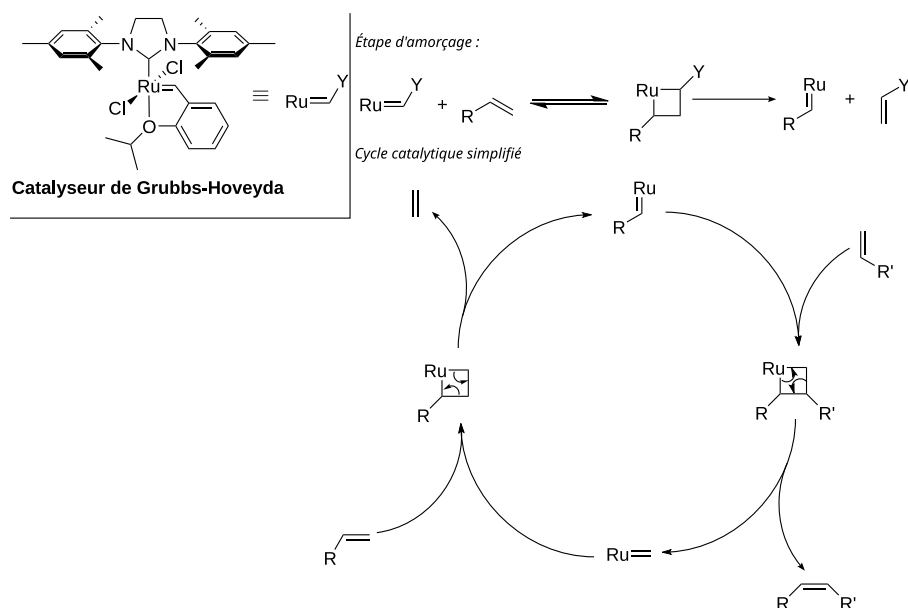


FIGURE 9 – Cycle catalytique pour la métathèse et structure du catalyseur de Grubbs-Hoveyda de deuxième génération.

2 Pollution aquatique : mesure et dépollution

2. I. Le dioxygène

Le dioxygène est un agent important aussi bien pour la vie des organismes biologiques que pour assurer la dégradation de polluants dans les milieux aquatiques.

19. Donner la représentation de Lewis du dioxygène. Indiquer si la molécule est polaire ou non. Si c'est le cas, en donner le sens et la direction.

Un calcul quantique pour le dioxygène donne les orbitales représentées figure 10. Une orbitale sera dite « antiliante » si jamais la densité électronique dans le plan médiateur de la molécule est nulle, et « liante » sinon. Ici, le plan médiateur est le plan Oxy passant par le milieu de la molécule.

L'indice de liaison I , qui indique le nombre de liaisons formées au sein de la molécule, est donné par la formule suivante :

$$I = \frac{1}{2} (N_l - N_{al}) \quad (1)$$

où I est l'indice de liaison, N_l est le nombre d'électrons placés dans des orbitales liantes et N_{al} le nombre d'électrons placés dans des orbitales antiliantes.

20. Pour les orbitales ϕ_1 à ϕ_8 , préciser s'il s'agit d'une orbitale de type σ ou de type π .
21. Calculer l'indice de liaison pour la molécule de dioxygène.
22. Indiquer si le modèle de la liaison covalente localisée (question 19) et le modèle quantique de la liaison chimique (figure 10) sont en accords ou non sur le nombre et la nature des liaisons chimiques au sein du dioxygène.

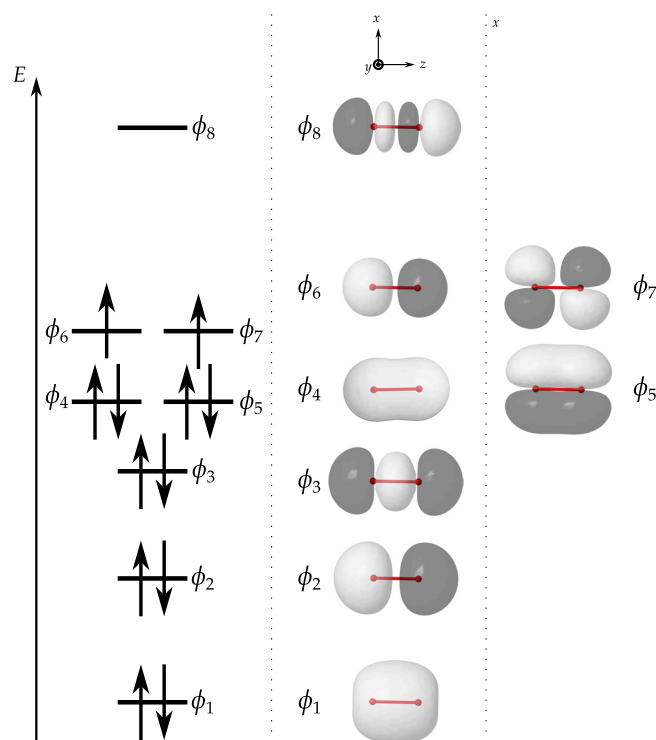


FIGURE 10 – Diagramme énergétique pour le dioxygène. À gauche, énergie et occupation des différentes orbitales. Les flèches indiquent le nombre d'électrons présents dans chaque orbitale – par exemple, ϕ_2 est occupée par 2 électrons tandis qu'il n'y a aucun électron dans ϕ_8). À droite, représentation spatiale des différentes orbitales. La couleur des lobes indique le signe de la fonction d'onde et les lobes représentent les points pour lesquels la densité électronique est constante. Pour chaque paire d'orbitales (ϕ_4/ϕ_5) et (ϕ_6/ϕ_7), une des deux orbitales est strictement identique à l'autre à une rotation de 90° autour de l'axe Oz près. Les images sont tirées du site <https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/>.

Le dioxygène joue un rôle important pour les systèmes aquatiques sous sa forme dissoute. Des mesures de la solubilité du dioxygène avec la température sont fournies figure 11.

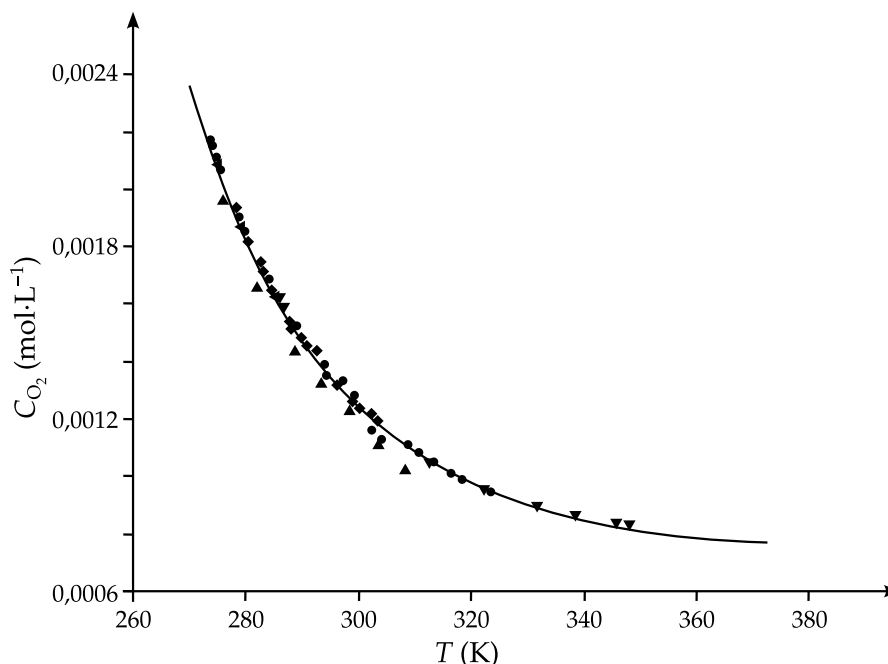


FIGURE 11 – Évolution de la solubilité du dioxygène avec la température pour une pression de 1 bar. Chaque symbole correspond à une mesure expérimentale. La courbe indique la valeur modélisée. Reproduit à partir de W. Xing, G. Yin and J. Zhang, *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, 2014, Elsevier, Waltham, MA.

23. À l'aide des données de la figure 11, en déduire si la dissolution du dioxygène est un processus endo ou exothermique.
24. Donner une justification microscopique à l'effet de la température sur la solubilité du dioxygène.

2. II. Demande chimique en oxygène (DCO)

En pratique, le dioxygène dissous peut agir comme oxydant pour les polluants organiques en phase aqueuse. La demande chimique en oxygène (DCO) cherche à quantifier la quantité de matière oxydable présente dans l'eau. Plus cette grandeur est élevée, plus l'eau est polluée. Cette grandeur est exprimée en milligramme de dioxygène par litre ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) qui donne la masse de dioxygène nécessaire en milligramme qu'il faudrait utiliser pour oxyder les polluants contenus dans un litre de la solution à analyser.

En pratique, pour effectuer la mesure, on utilise le dichromate de potassium qui est un oxydant en solution beaucoup plus facile à manipuler que le dioxygène. Le diagramme potentiel-pH du chrome est fourni figure 12. Sur ce diagramme, les domaines de prédominance ou d'existence des espèces Cr(s) , $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)}$, $\text{H}_2\text{CrO}_4\text{(aq)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{(aq)}$ (ion de couleur orangée), $\text{CrO}_4^{2-}\text{(aq)}$ (ion de couleur jaune), $\text{Cr}^{2+}\text{(aq)}$ (ion de couleur bleue) et $\text{Cr}^{3+}\text{(aq)}$ (ion de couleur verte) ont été indiqués.

25. Établir la configuration électronique de valence du chrome.
26. Calculer les nombres d'oxydation des différentes espèces présentes dans le diagramme potentiel-pH du chrome.
27. À l'aide de la question 25, donner les nombres d'oxydation extrêmes attendus pour le chrome et indiquer s'ils sont présents dans le diagramme donné figure 12.
28. Indiquer la nature de l'espèce prédominante ou existante pour chaque zone du diagramme (de ① à ⑦) donné figure 12.

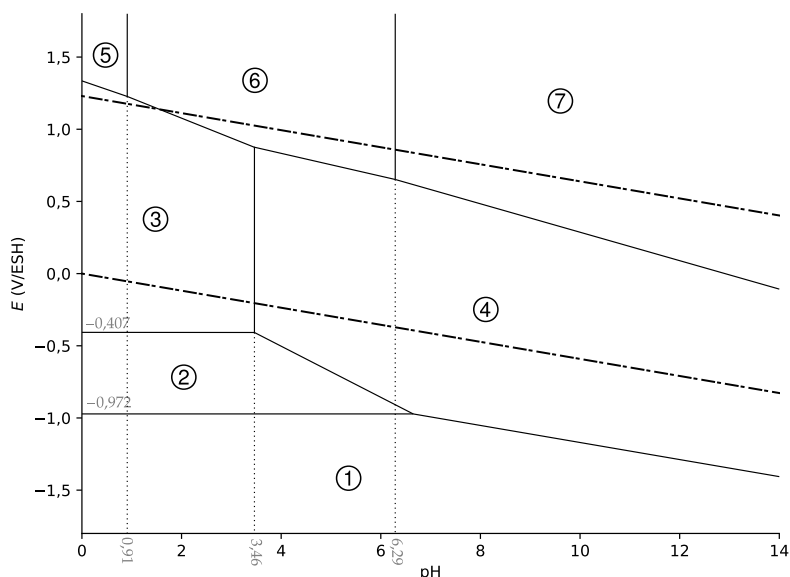


FIGURE 12 – Diagramme potentiel-pH du chrome pour une concentration totale en chrome égale à $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a pris comme convention aux frontières l'égalité des concentrations en espèces chromées dissoutes. Les valeurs des potentiels (pH) pour les segments horizontaux (verticaux) respectivement sont donnés en gris foncé. Les traits en pointillés alternés correspondent aux frontières de l'eau.

La procédure utilisée pour mesurer la demande chimique en dioxygène est donnée figure 13.

29. À l'aide de la figure 13 ainsi que des données en annexe, donner l'équation bilan du titrage utilisé lors de l'étalonnage de la solution S_3 .
30. Justifier que la formule donnée équation (2) donne la concentration en ion fer(II) dans la solution S_3 .
31. À l'aide de la figure 14, donner l'indice de coordination du fer dans la ferroïne et donner un argument pour justifier la stabilité de ce complexe.
32. À l'aide des données fournies tableau 5, indiquer si la constante de formation est plus grande entre le ligand et l'ion fer(II) (dans la ferroïne) ou entre le ligand et l'ion fer(III) (dans le complexe oxydé de la ferroïne).
33. Écrire la demi-équation de réduction du dioxygène en solution aqueuse. En déduire un lien entre la masse de dioxygène requise pour l'oxydation et le nombre d'électrons échangés.
34. À l'aide des données fournies en annexe et des questions précédentes. Justifier que la formule donnée équation (3) permet d'accéder à la demande chimique en oxygène. *Détailler les différentes étapes du raisonnement et justifier l'intérêt de faire une mesure avec de l'eau distillée.*

Solutions à préparer

- Préparer une solution S_1 de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ à $0,04167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en dissolvant 12,259 g de dichromate de potassium passé à l'étuve dans une fiole de 1 L en complétant avec de l'eau distillée;
- Préparer une solution S_2 de sulfate d'argent : dissoudre 5,5 g de sulfate d'argent Ag_2SO_4 par kg de solution d'acide sulfurique concentré (à environ $18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
- Préparer une solution S_3 de sulfate d'ammonium de fer(II) hexahydraté $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O)$ à environ $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en dissolvant du sulfate d'ammonium de fer(II) hexahydraté avec 20 mL d'acide sulfurique concentré dans une fiole de 1 L, en complétant avec de l'eau distillée.

Étalonnage de la solution S_3 Prélever $V_{S1} = 25 \text{ mL}$ de la solution S_1 , ajouter 75 mL d'eau distillée, 20 mL d'acide sulfurique concentré et quelques gouttes de ferroïne. Titrer avec la solution S_3 et noter le volume à l'équivalence V_{S3} .

La concentration en ion fer(II) dans S_3 est donnée par la formule :

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{V_{S1}}{V_{S3}} \times 0,25 \quad (2)$$

Mesure de la demande chimique en oxygène d'une solution Prélever $V_{sol} = 50 \text{ mL}$ de la solution à analyser dans un ballon rôdé, ajouter 1 g de sulfate de mercure, des billes en verre et ajouter, à froid, très lentement 5 mL de la solution S_2 jusqu'à dissolution complète du sulfate de mercure. Ajouter 25,00 mL de solution S_1 de dichromate de potassium puis attacher un réfrigérant sur le ballon. Ajouter, sous agitation, 70 mL de la solution S_2 par l'extrémité du réfrigérant. Couvrir l'extrémité du réfrigérant puis porter l'ensemble à reflux pendant 2 h. Refroidir, rincer les parois du réfrigérant et titrer avec la solution S_3 après avoir ajouté quelques gouttes de ferroïne. Noter le volume équivalent V_{ana} . Recommencer la procédure avec le même volume V_{sol} d'une solution d'eau distillée et noter le volume équivalent correspondant mesuré, noté V_{blanc} .

La demande chimique en oxygène (DCO), exprimée en milligramme de dioxygène nécessaire pour oxyder les composés présents par litre de solution, est donnée par la formule suivante :

$$DCO(\text{mg } O_2 \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{V_{blanc} - V_{ana}}{V_{sol}} \times C_{Fe^{2+}} \times 8000 \quad (3)$$

où tous les volumes sont exprimés en mL et la concentration $C_{Fe^{2+}}$ est exprimée en mole par litre.

FIGURE 13 – Procédure utilisée pour mesurer la demande chimique en oxygène (DCO).

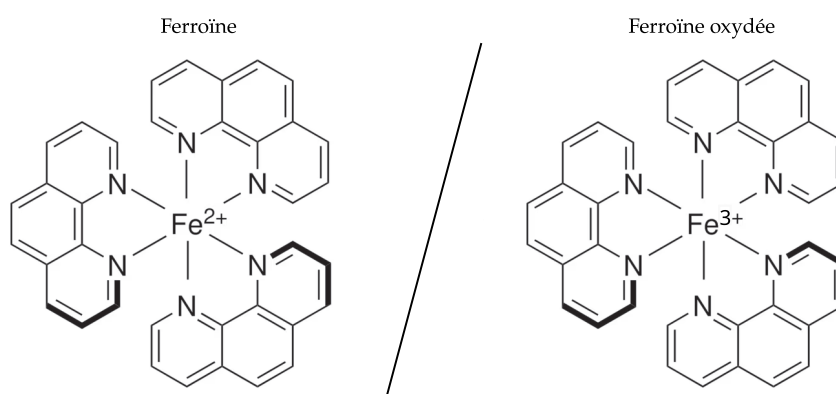


FIGURE 14 – Structures des différentes forme de la ferroïne.

2. III. Demande biologique en oxygène (DBO₅)

En pratique, la méthode de mesure de la demande chimique en oxygène ne correspond pas aux conditions réelles d'oxydation dans les milieux aquatiques naturels. Pour avoir une mesure complémentaire et plus représentative, il est possible de mesurer la demande biologique en oxygène (DBO₅) où l'oxydation est effectuée directement par le dioxygène dissous en présence d'organismes biologiques (naturellement présents ou issus de cultures) pendant 5 jours. Cette grandeur s'exprime toujours en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de dioxygène nécessaire pour oxyder les polluants.

Pour cela, on met un échantillon V_1 d'eau à analyser et on complète avec de l'eau distillée pour arriver à un volume $V_{\text{tot}} = 300 \text{ mL}$, puis la solution est saturée en dioxygène. L'ensemble est ensuite fermé hermétiquement pendant 5 jours, en l'absence de toute bulle d'air. La concentration en dioxygène est mesurée initialement (et est notée C_0) et après 5 jours (C_5) sur le volume de solution total, égal à V_{tot} . Les mesures sont généralement faites trois fois sur un même échantillon. L'incertitude-type sur la concentration en dioxygène est généralement de l'ordre de $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les résultats pour différentes valeurs de V_1 sur une eau à analyser sont donnés dans le tableau 2. Ces mesures permettent de déterminer la gamme de dilution nécessaire pour avoir des mesures exploitables.

n°	V_1 (mL)	C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	C_5 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	1	8,2	8,1
2	30	8,2	7,2
3	150	8,2	3,2
4	300	8,2	0,1

TABLEAU 2 – Valeurs de concentrations en dioxygène mesurées pour différentes valeurs de V_1 .

35. Donner l'expression de la demande biologique en dioxygène DBO₅ en fonction de V_1 , V_{tot} , C_0 et C_5 .
36. Justifier que parmi les différentes valeur de V_1 données au tableau 2, deux valeurs ne permettent pas d'avoir une valeur juste et précise de la demande biologique en oxygène.
37. Pour les deux volumes V_1 pertinents, calculer la demande biologique en dioxygène. Commenter. La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) pour le même échantillon a donné une valeur de $33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
38. Comparer les deux valeurs obtenues et commenter.

2. IV. Étude de l'électrode de Clark

Pour la mesure de la demande biologique en oxygène, il est possible d'utiliser différentes méthodes pour mesurer la concentration en dioxygène, dont une méthode de référence qui est la méthode de Winkler et procède par titrage. Cependant, la mesure étant relativement longue, il est également possible d'utiliser une méthode électrochimique beaucoup plus rapide qui utilise une électrode de Clark.

Dans cette électrode, une électrode en platine est placée derrière une membrane semi-perméable au dioxygène (figure 15). Entre la membrane et l'électrode, le dioxygène n'est soumis qu'à la diffusion. Les conditions opératoires sont telles que dès qu'une molécule de dioxygène arrive à l'électrode, elle est immédiatement réduite. Le courant mesuré, associé à la réduction, est directement proportionnel au flux diffusif total en dioxygène à l'électrode. On suppose que l'électrode de mesure est suffisamment grande pour pouvoir se ramener à un problème unidimensionnel (selon z), la membrane est placée à une distance δ de l'électrode de platine, et on travaille en régime stationnaire.

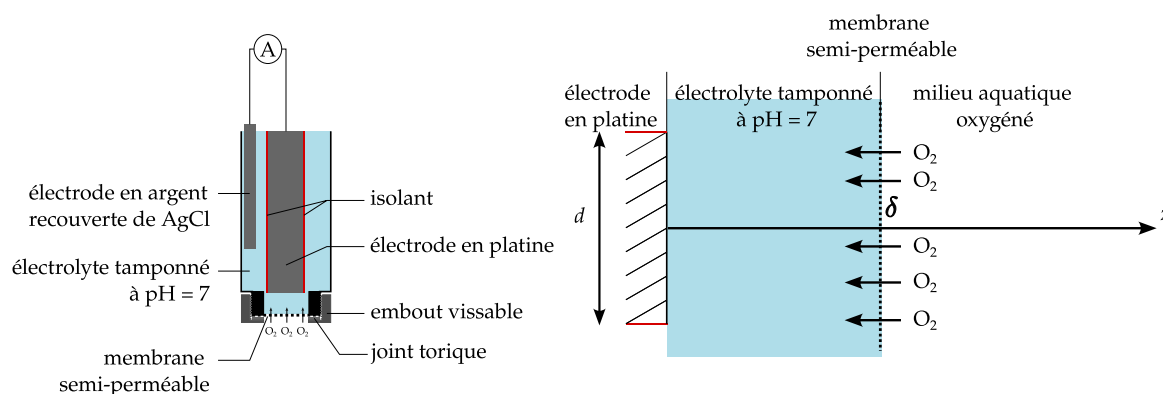


FIGURE 15 – À gauche, schéma d'une électrode de Clark. La membrane semi-perméable permet de laisser passer uniquement le dioxygène. L'anode est une électrode argent/chlorure d'argent et la cathode est en platine. À droite, schématisation de l'électrode, l'ensemble a une symétrie cylindrique autour de l'axe Oz .

39. Rappeler l'expression du flux diffusif surfacique à l'électrode en fonction de la concentration ou ses dérivées et d'une grandeur caractéristique du dioxygène.
40. Dans le cas présenté, expliciter le type de profil de concentration en dioxygène attendu (lien mathématique entre la concentration et la distance à l'électrode) en fonction de la distance à l'électrode pour une abscisse comprise entre 0 et δ .

En pratique, la membrane semi-perméable joue également un rôle important sur la sensibilité du dispositif. Pour cela, il est possible de montrer qu'en régime stationnaire, il y a un équilibre local pour le dioxygène entre la solution et la membrane à la surface de cette dernière. On note C_m la concentration en dioxygène à la surface de la membrane et C_s la concentration du dioxygène dans la solution à proximité de la membrane.

41. Donner l'expression du potentiel chimique du dioxygène dissous dans la membrane d'une part et dans la solution d'autre part. Justifier la forme retenue et préciser l'état standard du dioxygène dans chaque compartiment.
42. Montrer qu'il est alors possible de relier la concentration à la surface de la membrane à celle dans la solution via une constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = \frac{C_m}{C_s}$ et donner l'expression de K° faisant intervenir les grandeurs introduites à la question précédente.

Il est possible de se placer dans des conditions expérimentales telles que le courant mesuré ait la forme :

$$I = \underbrace{4FA \frac{D_m K^\circ}{b}}_{=\tau} C_s \quad (4)$$

où I est le courant mesuré par l'électrode, F est la constante de Faraday, A est l'aire de l'électrode, D_m est le coefficient de diffusion du dioxygène dans la membrane semi-perméable, K° est la constante d'équilibre vue question 42, b est l'épaisseur de la membrane et C_s est la concentration en dioxygène dans l'échantillon à analyser. Le préfacteur τ est également appelé sensibilité.

En pratique, on observe que dans la membrane semi-perméable, le coefficient de diffusion D_m suit une loi de type Arrhénius. Pour la membrane semi-perméable utilisée, faite en polyéthylène, l'énergie d'activation liée à la diffusion a été estimée à $23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour vérifier la loi donnée équation (4), il est nécessaire de correctement dimensionner le capteur. Il faut pour cela vérifier la validité du modèle unidimensionnel, des mesures ont été effectuées pour différents diamètres d de l'électrode (voir figure 15 à droite).

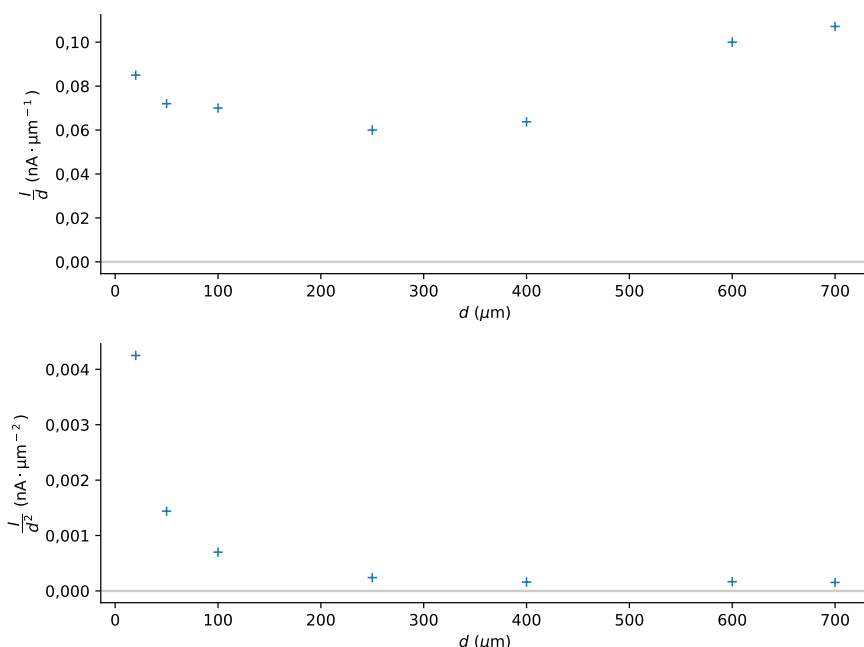


FIGURE 16 – Courant I normalisé par rapport au diamètre d (en haut) ou au diamètre élevé au carré d^2 (en bas) pour une pression partielle au-dessus de la solution égale à 0,2 bar en fonction du diamètre de l'électrode. Données tirées de O. J. Jensen T. Jacobsen, K. Thomsen, *J. Electroanal. Chem.*, 87 1978, pp 203–211

43. À l'aide d'un seul des deux graphiques fournis figure 16, donner une valeur critique pour la taille de l'électrode pour que la réponse du capteur soit linéaire et soit en accord avec le modèle unidimensionnel étudié auparavant. Indiquer si dans la configuration étudiée, il faut travailler avec une dimension caractéristique de l'électrode supérieure ou inférieure à cette valeur critique. Justifier.
44. À l'aide de la figure 17, montrer qu'il est possible d'avoir accès à l'enthalpie standard de réaction associée à l'équilibre entre le dioxygène en solution et à la surface de la membrane, étudié question 42.
45. À l'aide de la figure 17 et de la question précédente, estimer l'enthalpie standard de réaction associée à l'équilibre de partage du dioxygène entre la solution et la membrane étudié question 42.

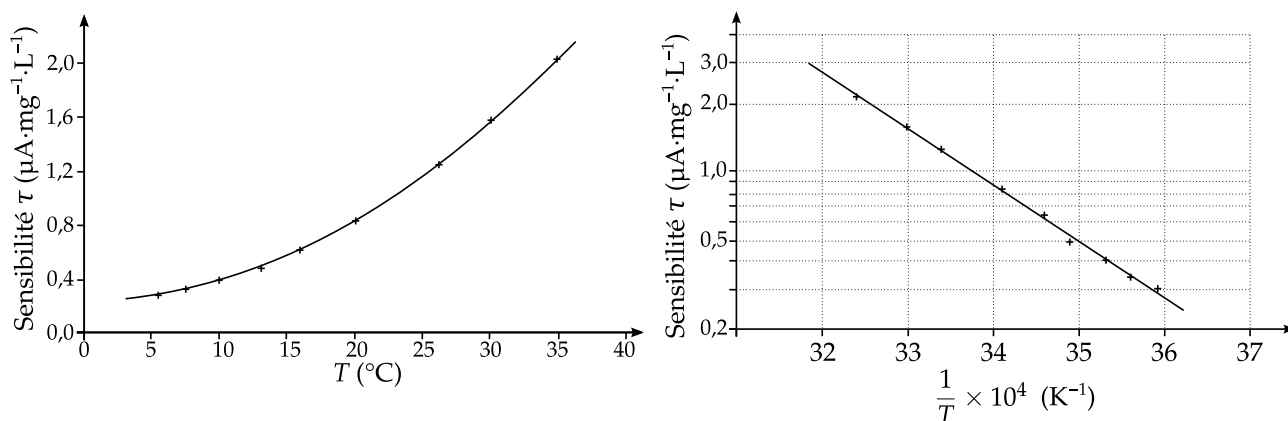


FIGURE 17 – Évolution la sensibilité avec la température. À gauche en ordonnée linéaire en fonction de la température, à droite en ordonnée logarithmique en fonction de l'inverse de la température.
Tiré de K. H. Mancy, D. A. Okun, C. N. Reilley, *J. Electroanal. Chem*, **1962**, 4, 65-92.

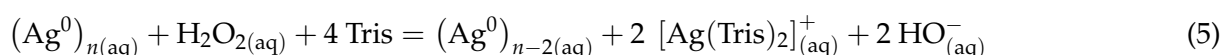
2. V. Dégradation des nanoparticules d'argent en présence d'eau oxygénée

Lorsque la nature et la quantité de polluants sont déterminées à l'aide d'analyses comme la DCO et la DBO_5 , il faut ensuite dépolluer. On s'intéresse ici à la dégradation de nanoparticules d'argent qui sont des agrégats solides contenant n atomes d'argent au degré d'oxydation 0 et dont la taille est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Elles seront notées $(\text{Ag}^0)_{n(\text{aq})}$. Pour toute la suite, on acceptera que pour une réaction élémentaire, la vitesse associée est proportionnelle à la concentration totale en argent sous forme de nanoparticule, notée $[\text{Ag}^0]$.

Du fait de leur utilisation de plus en plus courante en tant qu'antibactérien et antifongique, leur toxicité et leur dégradation sont devenues des sujets d'intérêts. Le but de cette partie est de s'intéresser à leur dégradation en présence d'eau oxygénée.

En pratique, des scientifiques ont étudié la dégradation des nanoparticules d'argent en présence d'eau oxygénée et d'une solution tampon contenant la molécule Tris représentée figure 18. Le suivi de la dégradation peut se faire en spectrophotométrie UV-visible vu que les nanoparticules d'argent absorbent la lumière.

Via des mesures en spectrométrie de masse, les auteurs ont pu déterminer que l'équation-bilan de la réaction était la suivante :



où l'espèce $(\text{Ag}^0)_{n(\text{aq})}$ correspond à une nanoparticule d'argent contenant n atomes d'argent sous forme d'agrégat.

À priori, la vitesse de la réaction admet un ordre par rapport aux nanoparticules d'argent et l'eau oxygénée : $v = k_{\text{obs}} [\text{Ag}^0]^{n_1} \times [\text{H}_2\text{O}_2]^{n_2}$.

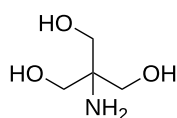


FIGURE 18 – Structure de la molécule Tris.

46. Proposer un nom en nomenclature systématique pour le ligand Tris.

Les auteurs ont étudié l'absorbance en fonction du temps pour différentes conditions opératoires. Un exemple typique de suivi temporel est donné figure 19 a), et différentes courbes dérivant de la mesure brute sont également fournies figure 19 b), c) et d). Les auteurs ont fait varier les conditions expérimentales pour avoir une meilleure compréhension du mécanisme. Les données correspondantes sont données tableau 3.

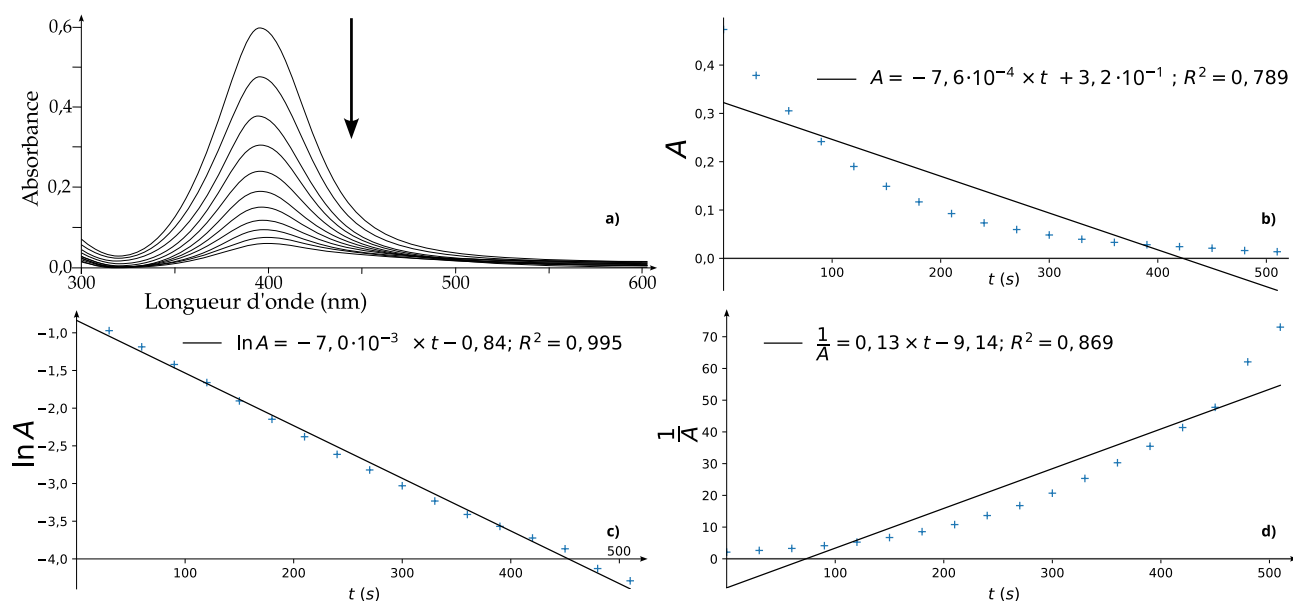


FIGURE 19 – Évolution de l'absorbance au cours du temps à 298 K. Les spectres sont pris toutes les 30 secondes pendant 10 minutes. La concentration initiale totale en argent $[Ag^0]_0$ vaut $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et la concentration en eau oxygénée vaut $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la concentration en Tris vaut $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La flèche indique l'évolution de l'absorbance avec le temps. b), c), d) Courbes dérivées de l'analyse temporelle et régressions linéaires correspondantes. Tiré de C.-M. Ho, S. King-Woon Yau, C.-N. Lok, M.-H. So, et C.-M. Che *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 285-293

Numéro d'expérience	$[Ag^0]$ (mmol · L ⁻¹)	$[H_2O_2]$ (mmol · L ⁻¹)	k_{app}
1	0,001	10	0,128
2	0,005	10	0,122
3	0,01	10	0,127
4	0,025	10	0,128
5	0,05	10	0,133
6	0,05	1	0,0126
7	0,05	0,1	0,00119

TABLEAU 3 – Valeur de la constante apparente de vitesse k_{app} pour différentes conditions opératoires – son unité étant en cohérence avec l'ordre global de la réaction et l'ordre partiel déterminé question 47. $[Ag^0]$ est la concentration totale en argent sous forme de nanoparticules. Dans tous les cas, la régression linéaire utilisée était pertinente.

47. Indiquer le composé pour lequel on a accès à l'ordre partiel (n_1 ou n_2) de la réaction via les mesures fournies figure 19 et donner l'ordre partiel trouvé en justifiant.
48. En déduire l'expression de la constante de vitesse apparente k_{app} tirée des différentes expériences similaires à celle effectuée figure 19, en fonction de k_{obs} , $[Ag^0]$, $[H_2O_2]$, n_1 et n_2 .
49. À l'aide des données du tableau 3, montrer qu'il est possible de déterminer un autre ordre partiel en précisant les numéros des expériences utilisées.
50. Pour les expériences non utilisées à la question précédente, indiquer l'intérêt de les avoir réalisées. Indiquer en quoi ces résultats peuvent sembler surprenants et proposer une justification.
- Pour finir, les auteurs ont étudié l'influence du pH sur la constante de vitesse associée à la réaction (5) et ont pu déterminer que la vitesse suivait une relation de la forme :

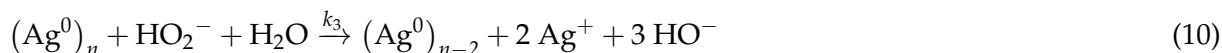
$$v = k_{obs} [Ag^0]^{n_1} [H_2O_2]^{n_2} \quad (6)$$

avec :

$$k_{obs} = \frac{\alpha [H^+] + \beta}{[H^+] + \gamma} \quad (7)$$

où n_1 et n_2 sont les ordres partiels déterminés aux questions 47 et 49, $[Ag^0]$ est la concentration totale en argent sous forme de nanoparticules et $[H_2O_2]$ la concentration totale introduite en eau oxygénée. Les grandeurs α , β , γ étant liées à des constantes cinétiques ou thermodynamiques et seront déterminées par la suite.

Ils ont supposé qu'il y a compétition entre l'oxydation par l'eau oxygénée et celle par sa base conjuguée. Ils ont proposé les étapes élémentaires suivantes :



51. Justifier de pouvoir faire l'hypothèse d'un pré-équilibre rapide pour la réaction (8). Montrer qu'il est alors possible d'avoir accès au rapport $\frac{k_1}{k_{-1}}$ à partir du pK_a de l'eau oxygénée.
52. En supposant que la réaction (11) est également rapide, exprimer la vitesse de formation des ions $Ag(Tris)_2^+$ à partir de la concentration totale en argent $[Ag^0]$, des constantes de vitesse k_2 et k_3 ainsi que des concentrations des différentes espèces en solution.
53. Montrer que le mécanisme proposé est cohérent avec la forme proposée pour la constante de vitesse globale donnée équation (7). Donner une expression des coefficients α , β et γ en fonction des différentes constantes de vitesse, de la concentration en eau et du K_a de l'eau oxygénée.

Cette étude permet ainsi de mettre en évidence l'importance du pH pour jouer sur la compétition entre oxydation directe par l'eau oxygénée ou via sa base conjuguée. Cela permet également d'anticiper l'évolution de la toxicité des nanoparticules d'argent en fonction de leur milieu.

*** Fin de l'épreuve ***

Données

- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,0591 \text{ V}$
- $1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$
- Électronégativité dans l'échelle de Pauling : $\chi(\text{Li}) = 0,98$; $\chi(\text{Mg}) = 1,31$; $\chi(\text{C}) = 2,55$; $\chi(\text{O}) = 3,44$; $\chi(\text{S}) = 2,58$
- Imidazole (structure donnée figure 2) : $\text{p}K_a(\text{ImH}_2^+/\text{ImH}) = 6,9$

Données numériques

x	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	
$\ln x$	-1,609	-1,204	-0,916	-0,693	-0,511	-0,357	-0,223	-0,105	0,0	0,095	
x	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2
$\ln x$	0,182	0,262	0,336	0,405	0,47	0,531	0,588	0,642	0,693	0,742	0,788
x	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0			
$\ln x$	0,833	0,875	0,916	0,956	0,993	1,03	1,065	1,099			

TABLEAU 4 – logarithme népérien

Couple	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	Ferroïne oxydée-Fe(III)/ Ferroïne-Fe(II)	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
Couleurs des espèces	orange/vert	bleu/rouge	incolore/incolore
Potentiel (V/ESH)	1,33	1,06	0,77

TABLEAU 5 – Quelques potentiels standards données par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) à 298,15 K.

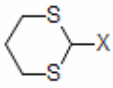
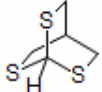
MeS-CH_3	(45)		
$\text{PhS-CH}_2\text{-X}$		$\text{X} = \text{H}$	(39)
$\text{X} = \text{H}$	(42)	Ph	30.7
Ph	30.8	PhPh	29.0
$\text{C}\equiv\text{N}$	20.8	CO_2Me	20.8
COMe	18.7	$\text{C}\equiv\text{N}$	19.1
COPh	17.1		
NO_2	11.8		30.5
$^+\text{NMe}_3$	28.0		
^+Py	17.7		
SPh	30.8		
SO_2Ph	20.5		
SO_2CF_3	11.0		
POPh_2	24.9		

FIGURE 20 – $\text{p}K_a$ de quelques sulfures. Tiré du document « Bordwell $\text{p}K_a$ Table ».

Tableau périodique des éléments

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
6,9 11 Na	9 12 Mg											10,8 13 Al	12 14 Si	14 15 P	16 16 S	19 17 Cl	20,2 18 Ar
23 19 K	24,3 20 Ca	21 45 Sc	22 47,9 Ti	23 50,9 V	24 52 Cr	25 54,9 Mn	26 55,8 Fe	27 58,9 Co	28 58,7 Ni	29 63,5 Cu	30 65,4 Zn	31 69,7 Ga	32 72,6 Ge	33 74,9 As	34 79 Se	35 79,9 Br	36 83,8 Kr
85,5 37 Rb	87,6 38 Sr	88,9 39 Y	91,2 40 Zr	92,9 41 Nb	96 42 Mo	101,1 43 Tc	102,9 44 Ru	106,4 45 Rh	107,9 46 Pd	112,4 47 Ag	114,8 48 Cd	118,7 49 In	121,8 50 Sn	127,6 51 Sb	126,9 52 Te	131,3 53 I	132,9 54 Xe
132,9 55 Cs	137,3 56 Ba	175 71 Lu	178,5 72 Hf	180,9 73 Ta	183,8 74 W	186,2 75 Re	190,2 76 Os	192,2 77 Ir	195,1 78 Pt	197 79 Au	200,6 80 Hg	204,4 81 Tl	207,2 82 Pb	209 83 Bi	210 84 Po	210 85 At	210 86 Rn
87 Fr	88 Ra	103 Lr	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				
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				

74
W

183,8

Numéro atomique

Symbole

Masse molaire en g·mol⁻¹

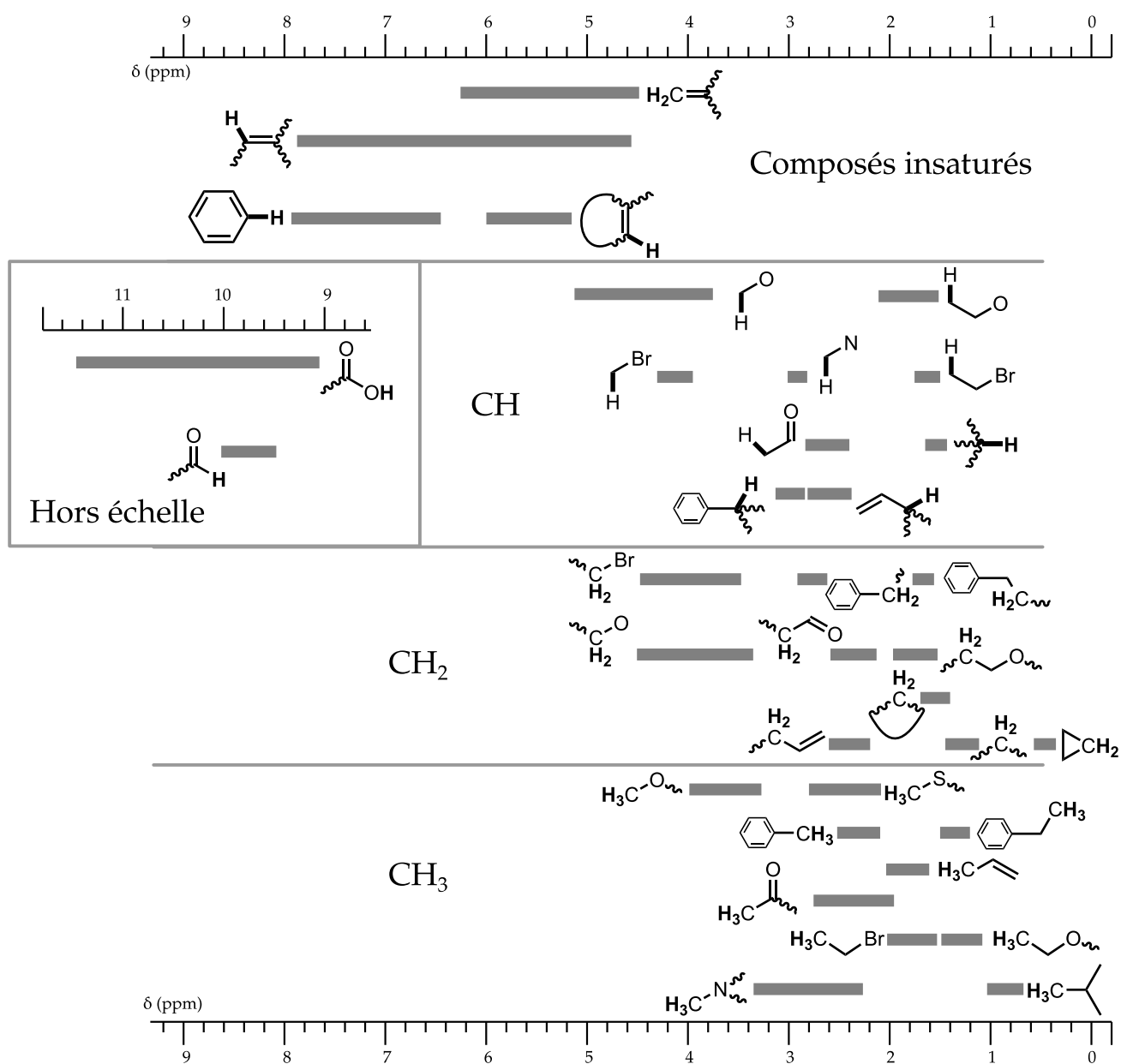
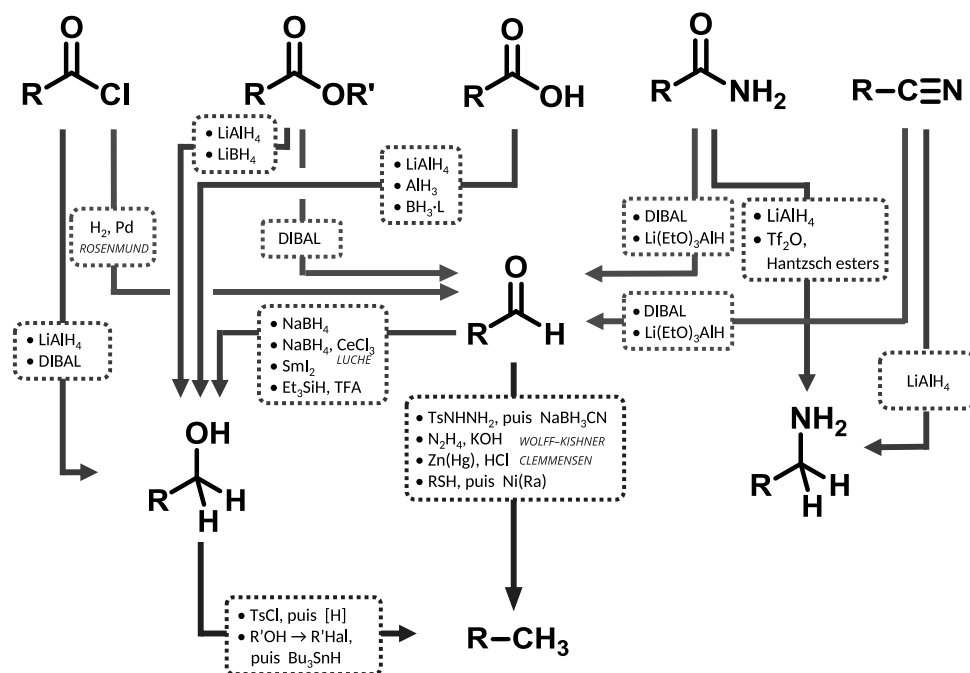


FIGURE 21 – Déplacement chimique de quelques groupes caractéristiques en spectroscopie RMN du proton.

Banques de réactions



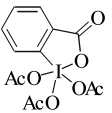
	$\begin{array}{c} OH \\ \\ R^1-CH-CH_2-R^2 \\ \downarrow \\ R^1-C(=O)-CH_2-R^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} OH \\ \\ R-CH_2-CH_2-R \\ \downarrow \\ R-CH_2-C(=O)-CH_2-R \end{array}$	$\begin{array}{c} OH \\ \\ R-CH_2-CH_2-R \\ \downarrow \\ R-CH_2-C(=O)-OH \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-CH_2-CH_2-R \\ \downarrow \\ R-CH_2-C(=O)-OH \end{array}$	$\begin{array}{c} OH \\ \\ R-CH_2-CH_2-R \\ \downarrow \\ R-CH_2-Br \end{array}$
$K_2Cr_2O_7, H_2SO_4$ dilué	✓	non	✓	✓	non
 Dess-Martin Periodinane	✓	✓	non	non	non
$MnO_2, NaCN, MeOH$	non	non	non	✓	non
PPh_3, CBr_4	non	non	non	non	✓

FIGURE 22 – Banques de réactions pour de l'interconversion de fonctions. Les chaînes R , R' , R^1 , R^2 sont des chaînes carbonées.

Fonction protégée	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
	-CHO	✓	✓	✓	≤1	✓		✓
Fonction alcool	-Ac	✓	R	✓	≤1	✓		85% HCO ₂ H aq., 60 °C, 1 h
	-BOM	R		R	≤6		R	Ac ₂ O, pyr, 20 °C, 12 h
								BOMCl, (i-Pr) ₂ NEt, 20 °C, 12 h
	-Bn				≤1		✓	BnBr, NaH, THF, 25 °C, 3 h
	-TMS	✓	✓		≤6	✓	✓	TMSCl, Et ₃ N, THF, 25 °C, 8 h
	-TBS				≤2	✓	✓	TBSCl, imidazole, DMF, 25 °C, 10 h
	-PMB					✓	✓	NaH, DMF, PMBCl, 25 °C
Fonction amine	-Boc	✓			≤2			Boc ₂ O, THF, 40 °C, 24 h
	-Fmoc	✓						FmocCl, NaHCO ₃ , dioxane aq., 12 h
	-Alloc	✓			≤2		✓	AllocCl, pyr, 20 °C, 1 h
	-Ac	✓		R				Ac ₂ O, pyr, 20 °C, 8 h
	-Bz	✓			≤1	✓		BzCl, pyr, 0 °C, 8 h
	-Bn						✓	BnCl, K ₂ CO ₃ aq., 100 °C, 30 min

TABLEAU 6 – Banque de réactions pour la mise en place de groupes protecteurs et leur déprotection.

✓ : déprotection sous ces conditions, c'est-à-dire fournissant l'amine ou l'alcool initial.

R : groupe protecteur réactif sous ces conditions, c'est-à-dire fournissant une autre fonction que l'amine ou 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.

