

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Concours d'admission session 2026

Filière universitaire : Second concours

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 3 heures

L'utilisation des calculatrices est autorisée pour cette épreuve.**L'orthographe ainsi que la propreté de la copie seront prises en compte par les correcteurs.**

★ ★ ★

Cette épreuve comprend 11 pages numérotées de 1 à 11. Les parties 1 à 5 ainsi que leurs sous-parties sont indépendantes. La première partie traite de l'utilisation de l'hydrogène en tant que source d'énergie. La deuxième s'intéresse à la production d'hydrogène par reformage du méthane, la troisième à son stockage dans différents matériaux, la quatrième à son intérêt synthétique. La dernière partie étudie la synthèse de l'arcutidine.

Si au cours de l'épreuve le candidat ou la candidate repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il ou elle le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il ou elle est amené(e) à prendre.

Des données pertinentes pour les différentes parties sont fournies en annexe à la fin du sujet.

Début de l'épreuve

1 L'hydrogène source d'énergie

L'hydrogène a une longue histoire comme source d'énergie. Originellement, il était utilisé comme combustible dans les chalumeaux oxyhydriques. Plus récemment, c'est sous forme électrochimique, dans les piles à combustible qu'il est utilisé.

1.1 Combustion de l'hydrogène

1. Écrire l'équation de combustion du dihydrogène
2. Justifier que l'on puisse qualifier le dihydrogène comme source d'énergie décarbonée.
La flamme étant incolore, la combustion de l'hydrogène était à l'origine utilisée dans les lampes de théâtres en portant un bloc de chaux solide à incandescence. Le chalumeau oxyhydrique était alimenté par les deux gaz en proportion stœchiométriques.
3. À l'aide d'un modèle simple, estimer la température atteinte par la flamme. Préciser les hypothèses utilisées.
4. Indiquer si la température obtenue est cohérente avec cette utilisation.
5. Discuter des hypothèses à remettre en cause dans le modèle utilisé.

On s'intéresse maintenant à l'utilisation de l'hydrogène comme alternative aux carburants classiques.

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) désigne l'énergie dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, tous les produits formés étant en phase gaz. Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) correspond au bilan analogue, mais où l'eau produite est sous forme liquide.

Produit	PCS	Densité
Diesel	45,9 kJ kg ⁻¹	0,835
Essence	46,7 kJ kg ⁻¹	0,75
Gaz naturel	42,5 kJ kg ⁻¹	0,80 × 10 ⁻³
Dihydrogène	/	0,09 × 10 ⁻³

TABLE 1 – Pouvoir calorifique supérieur (PCS) et densité de quelques combustibles classiques

6. Calculer le pouvoir calorifique supérieur massique et volumique de l'hydrogène. Comparer avec d'autres sources d'énergies. *On donne pour comparaison les PCS et densités de combustibles classiques en table 1.* Commenter.

1.2 Pile à combustible PEMFC

On étudie dans cette partie une pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Ce type de pile est composée de deux compartiments séparés par une membrane perfluorée transporteuse de protons. Cette membrane sert d'électrolyte car ses chaînes polymères sont greffées avec l'anion SO_3^- et elle doit rester en permanence hydratée par une solution aqueuse acide. Le premier compartiment est alimenté en hydrogène gazeux qui réagit sur une électrode de platine et l'autre est alimenté en oxygène gazeux sur une autre électrode de platine.

7. Écrire les demi-équations associées à chaque borne de la pile.
8. Donner l'équation globale de la réaction. Commenter.
9. Dessiner le schéma de fonctionnement de la pile. Préciser le sens du courant, la polarité et le sens de circulation des électrons. Indiquer la cathode et l'anode.

10. Calculer la force électromotrice (fem) de la pile. Indiquer les paramètres expérimentaux dont dépend cette fem.

On considère pour la suite que le pH est fixé à 1 et que les gaz sont introduits purs à la pression $P_{O_2} = P_{H_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

11. En expliquant les hypothèses faites, déterminer la dépendance en température de la fem standard. Dans les machines thermiques, on définit le rendement théorique maximal comme le travail mécanique fourni divisé par l'opposé de l'enthalpie de réaction :

$$\mu_{th} = \frac{W_m}{-\Delta H}$$

En général, les machines thermiques ne permettent pas de dépasser 30%.

12. Par analogie avec le rendement mécanique, proposer un rendement théorique maximal rendant compte du travail électrique fourni. Conclure sur l'intérêt de l'utilisation de l'hydrogène comme combustible.

On s'intéresse désormais à la situation où la pile débite. On précise la définition de la densité de courant j en fonction du courant i circulant à travers une surface S :

$$j = \frac{i}{S}$$

13. Donner l'allure des courbes densité de courant/ potentiel. *On donne la valeur des surtensions anodiques et cathodiques à 1 A cm^{-2} : $|\eta_A| = 27 \text{ mV}$, $|\eta_c| = 483 \text{ mV}$.*
14. Dans le cas de la pile GENEPAC, composée de 170 cellules identiques, une tension de 650 mV aux bornes de chaque cellules donne lieu à une densité de courant de 700 mA cm^{-2} . Sachant que chaque cellule comporte 258 cm^2 de membrane active, calculer la quantité de dihydrogène nécessaire à son fonctionnement pendant une heure.

2 Production de l'hydrogène par reformage du méthane

Le méthane, composant principal du gaz naturel, est oxydé par l'eau et forme du dihydrogène et du monoxyde de carbone. Le monoxyde de carbone formé peut également être oxydé par l'eau en dioxyde de carbone.

15. Écrire les deux réactions mises en jeu dans le vaporéformage.
16. Calculer les enthalpies libres de réaction à 760°C de ces deux procédés.
17. Indiquer comment choisir les paramètres de réaction (pression, température, rapports molaires) pour favoriser la production d'hydrogène.
- En cas de défaut d'eau, le méthane, le monoxyde de carbone et le dihydrogène du réacteur peuvent également réagir entre eux et former du noir de carbone graphite associé à du dihydrogène, du dioxyde de carbone ou de l'eau.
18. Écrire les trois équations associées à la production de noir de carbone. Indiquer pourquoi ce produit doit être évité.

3 Stockage de l'hydrogène

3.1 Stockage par absorption : un alliage fer-titane TiFe

On étudie dans cette partie les alliages de titane et de fer. Le diagramme binaire isobare correspondant est donné en Figure 1

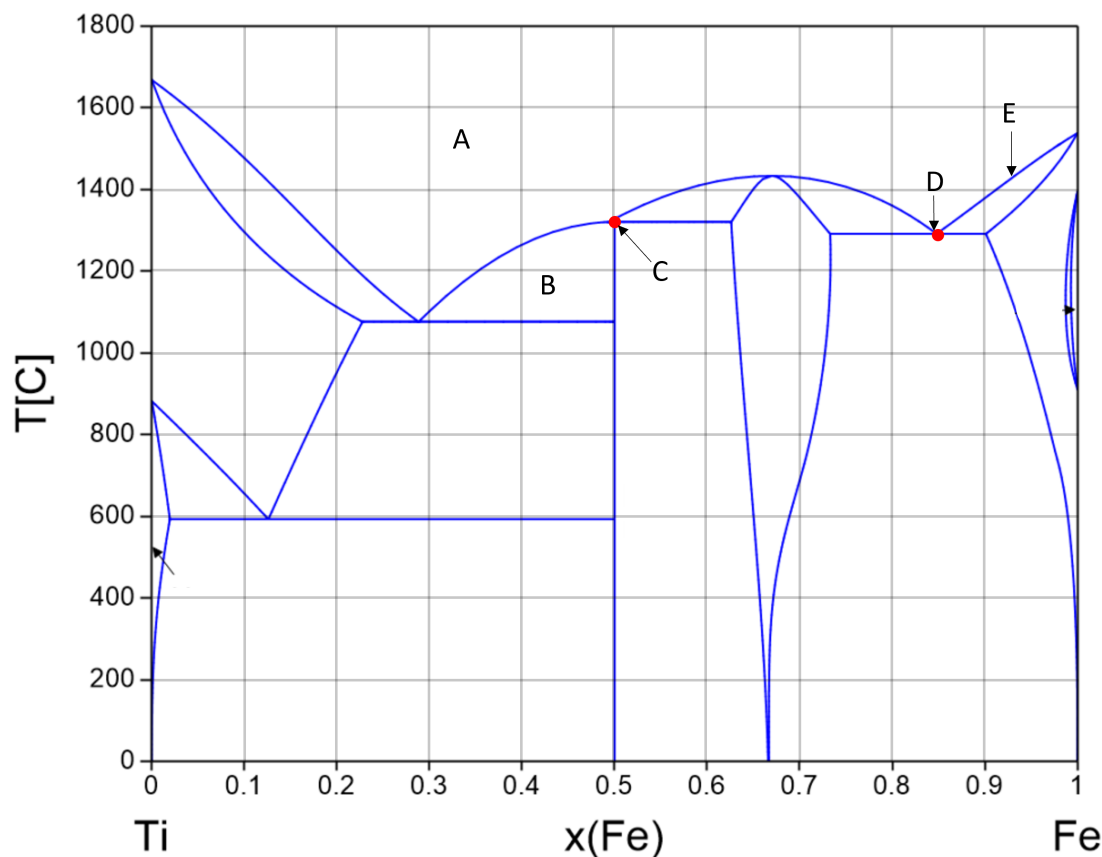


FIGURE 1 – Diagramme binaire isobare du mélange titane-fer.

19. Donner la nature des phases en présence dans les domaines A et B. Donner le nom utilisé pour caractériser les points C et D. Nommer la courbe E.
20. Donner la courbe d'analyse thermique de refroidissement de mélanges de composition 0,85 ; 0,6 et 0,5.
TiFe a une structure cubique simple où les deux réseaux sont imbriqués : les atomes de fer sont au centre des mailles cubiques formées par les atomes de titane.
21. Dessiner la maille et calculer le nombre d'atomes par maille et leur coordinence.
22. En se plaçant dans le cadre du modèle des sphères dures, calculer le paramètre de maille en fonction des rayons des atomes impliqués.
23. Calculer la compacité. Commenter la valeur trouvée en la comparant à 0,74. Expliquer cette valeur de référence.
24. Calculer la masse volumique de l'alliage TiFe.

25. La structure possède deux types de sites d'insertion. Dénombrer les sites octaédriques. Les dessiner sur le schéma de la maille.
26. Calculer le rayon du site d'insertion. En déduire le type d'alliage que l'hydrogène peut faire avec l'alliage TiFe.
27. La capacité maximale de stockage du matériau est de 2% en masse. Estimer le nombre d'hydrogène moyen par maille dans ce matériau.

3.2 Stockage sous forme d'hydrures

L'hydrogène peut également être stocké sous forme d'hydrure comme dans le tétrahydruroaluminate de lithium LiAlH_4 .

28. Donner la configuration électronique de l'aluminium, de numéro atomique $Z = 13$.
29. Calculer le degré d'oxydation de l'aluminium dans LiAlH_4 . Donner la configuration électronique de valence de l'ion. Commenter
30. Calculer la capacité de stockage du matériau en masse. Comparer avec celle du stockage par adsorption dans l'alliage TiFe.

4 Intérêt synthétique

31. Proposer un mécanisme pour l'hydrogénation d'un alcène en catalyse hétérogène.
Il est possible d'hydrogéner des alcènes en utilisant la catalyse homogène. Le cycle catalytique de l'hydrogénation par le catalyseur de Wilkinson est donné en Figure 2.

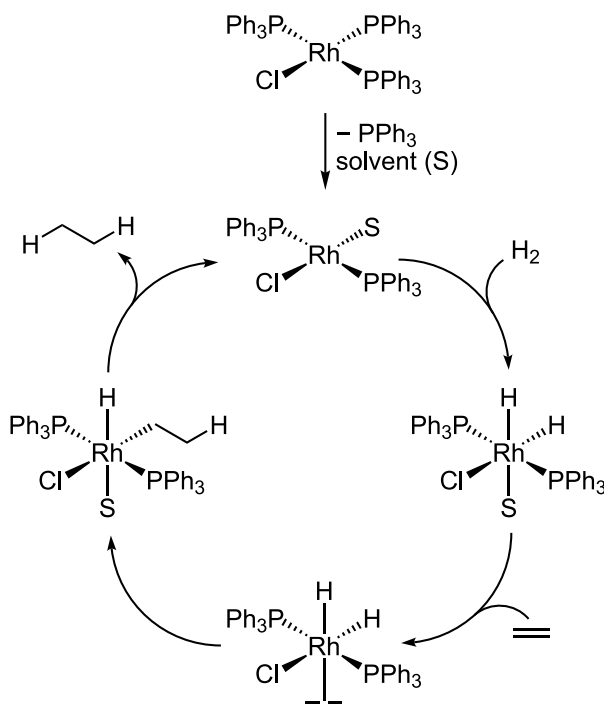


FIGURE 2 – Cycle catalytique de l'hydrogénation par le catalyseur de Wilkinson.

32. Nommer les différentes étapes du cycle catalytique fourni. Calculer, pour chaque intermédiaire, le nombre d'électrons du complexe et le degré d'oxydation du rhodium.

5 Synthèse de l'arcutidine

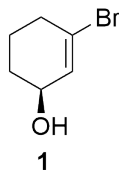


FIGURE 3 – Structure du réactif **1**.

La synthèse de l'arcutidine nécessite l'utilisation du réactif énantiopur **1** (Figure 3). Intéressons-nous à la résolution de son racémique.

33. Donner, en justifiant, le(s) stéréodescripteur(s) de **1**.

Le protocole utilisé pour séparer les deux énantiomères est donné en Figure 4.

Dans une solution agitée du racémique **1** (40,0 g, 226 mmol, 1.0 equiv) dans le méthyl ter-butyl éther (160 mL), ajouter séquentiellement de l'acétate de vinyl (23,4 g, 25,0 mL, 272 mmol, 1,2 equiv) et la résine acrylique contenant des lipases de *Candida antarctica* (400 mg) à 22 °C. Laisser la mixture sous agitation à cette température pendant 58 h avant de la filtrer. Concentrer le filtrat sous pression réduite et purifier le résidu par colonne de chromatographie avec un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole 50/50 pour donner l'alcool énantioenrichi **1** (16,8 g, 42%) en tant qu'huile jaune pâle. L'excès énantiomérique *ee* mesuré pour l'échantillon déterminé par HPLC (vide infra) est de 99,7% **1** : $[\alpha]_D^{25} = -39,1^\circ$ ($c = 1,0$ dans CHCl_3).

FIGURE 4 – Procédure utilisée pour la résolution énantiomérique de **1**.

On donne l'équation générale de la réaction enzymatique utilisée sur **1** en Figure 5.

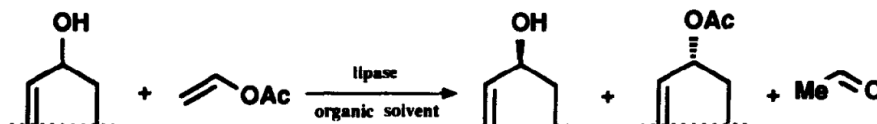
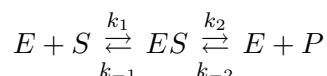


FIGURE 5 – Équation générale de la réaction enzymatique utilisé sur **1**. La ligne pointillée délimite la partie du substrat qui réagit avec l'enzyme. En dehors de la partie représentée, la structure du réactif ne modifie pas la réactivité.

34. Expliquer comment ce protocole permet d'obtenir l'alcool énantioenrichi.
 35. Justifier la formation du méthanal pendant la réaction enzymatique.
 36. Expliquer comment mesurer un pouvoir rotatoire. Dans une cuve d'1 dm, calculer le pouvoir rotatoire de la solution de racémique, calculer celui de la solution finale.

On s'intéresse plus particulièrement à la cinétique de cette réaction enzymatique. Les lipases de *Candida antarctica* hydrolysent les esters vinyliques en deux étapes. Dans un premier temps, un complexe est formé entre le substrat et l'enzyme puis ce complexe donne les produits alcool vinylique et acide et l'enzyme régénérée.

On peut résumer cette suite de réactions comme suit :



On note v_i la vitesse associée à la réaction de constante de vitesse k_i . L'indice "0" se réfère aux grandeurs à $t = 0$.

37. Montrer que dans les premiers instants de la réaction enzymatique, on peut considérer $[S] \simeq [S]_0$ constant, et que l'on peut négliger la vitesse de retour v_{-2} .
38. Donner les hypothèses nécessaires à l'approximation des états quasi stationnaires (AEQS). Discuter de la possibilité de l'appliquer au complexe enzyme substrat ES .
39. En appliquant l'AEQS au complexe enzyme substrat ES , exprimer sa concentration en fonction des constantes de vitesses, et de la concentration en substrat S et d'enzyme E .
On définit la constante de Michaelis comme $K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$.
40. Montrer que la concentration initiale de l'enzyme $[E]_0$ s'écrit comme :

$$[E]_0 = [ES] \left(1 + \frac{K_M}{[S]_0} \right)$$

41. Exprimer la vitesse initiale v_i de formation du produit P obtenue avec ces hypothèses en fonction de K_M , de la concentration initiale en substrat $[S]_0$ et d'une vitesse maximale notée $v_{\max}$, vitesse dont on précisera l'expression. Mettre cette expression sous la forme

$$v_i = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]_0}}$$

42. Proposer une stratégie de lecture graphique des paramètres $v_{\max}$ et K_M à partir du tracé de $v_i = f([S]_0)$.

Les lipases de *Candida antarctica* et d'autres organismes suivent le modèle de Michaelis-Menten dans certains cas. On donne le tracé de $v_i/v_{\max}$ en fonction de la concentration initiale en ester de vinyle dans le cas du propionate de vinyl et du butyrate de vinyl en Figure 6.

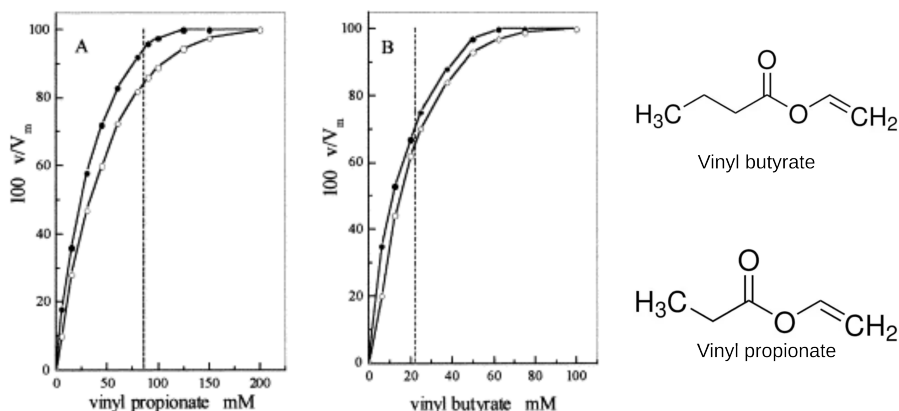


FIGURE 6 – Tracé en pourcentage de $v_i/v_{\max}$ en fonction de la concentration initiale en (A) propionate de vinyl et (B) butyrate de vinyl par la lipase de *Rhizopus oryzae*. Les lignes verticales indiquent la limite de solubilité des esters vinyliques. Les points blancs correspondent à la mesure sans ajout de sel et les points noirs sont mesurés en présence de 0,1 M de NaCl.

43. Relever sur les deux graphiques les valeurs de K_M . Conclure sur les effets de la longueur de la chaîne et de la présence de sel sur la cinétique.
44. Proposer un protocole pour mesurer l'activité de l'enzyme au delà de la limite de solubilité du substrat.

On donne le schéma de synthèse d'un précurseur de l'arcutidine en Figure 7.

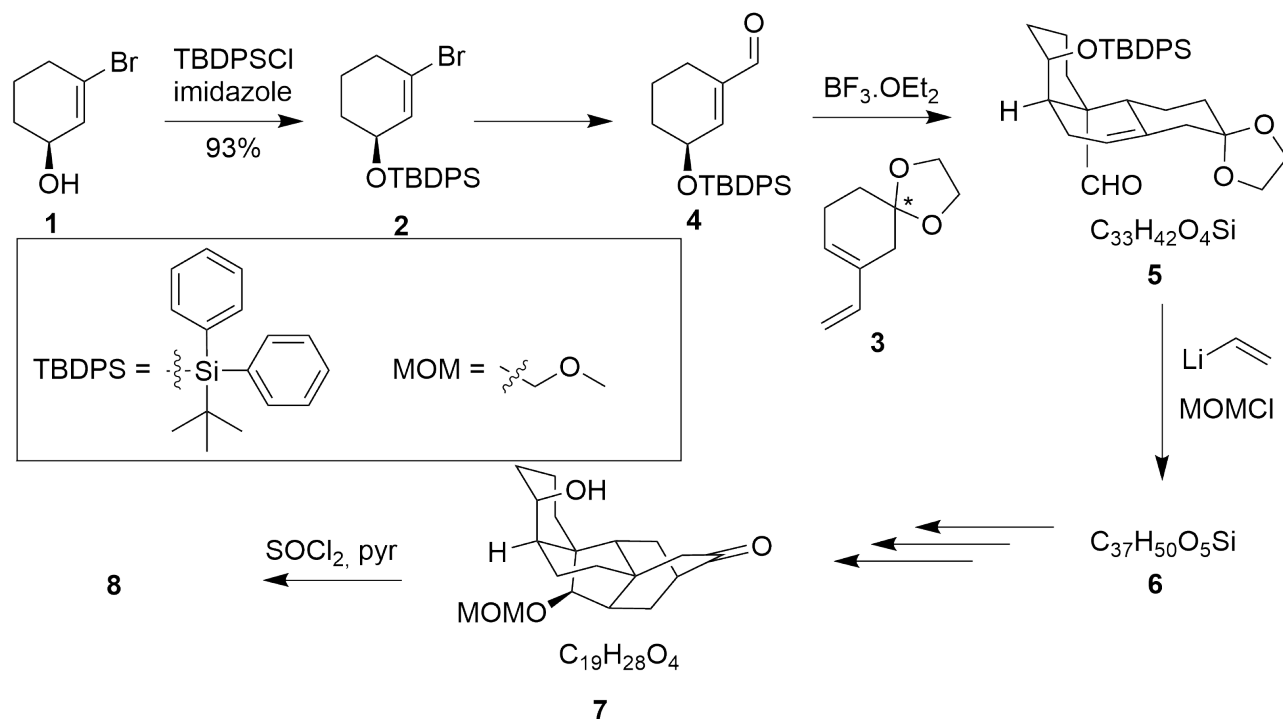


FIGURE 7 – Schéma de synthèse d'un précurseur de l'arcutidine.

45. Expliquer le rôle de la base dans la réaction **1** à **2**. Expliquer l'intérêt de cette étape. Proposer un mécanisme.
46. Donner la (les) fonction(s) présente(s) dans le réactif **3**. Proposer un protocole en une étape pour former sa fonction portée par le carbone *. En donner le mécanisme.
47. Attribuer chacun des signaux RMN du composé **3** à un groupement de protons. Utiliser la numérotation du tableau 2, 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 2 et le compléter.

Signal	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Position	Justification
6,40	1H	dd	$J = 10,0$ et $16,8$ Hz		
5,77	1H	m			
5,03	1H	d	$J = 16,8$ Hz		
4,92	1H	d	$J = 10,0$ Hz		
4,01	4H	m			
2,36	4H	m			
1,77	2H	t	$J = 6,8$ Hz		

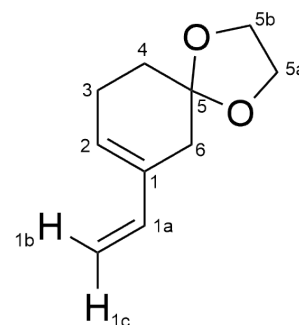
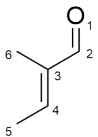
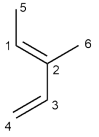


TABLE 2 – Signaux en RMN du proton ^1H pour la molécule **3** représentée à droite. d : doublet, dd : doublet de doublet, t : triplet, m : multiplet s : singulet.

On calcule les énergies des orbitales frontières et la contribution de chaque atome dans la théorie de Hückel sur les fragments simplifiés diène et diénophile présentés en tableau 3.



diénophile



diène

Orbitales	HO	BV
E	$\alpha + 0,71\beta$	$\alpha - 0,48\beta$
1 O1	0,46	0,43
2 C	-0,11	-0,59
3 C	-0,57	-0,18
4 C	-0,52	0,64
5 CH ₃	0,28	-0,18
6 CH ₃	0,31	0,05

Orbitale	HO	BV
E	$\alpha + 0,44\beta$	$\alpha - 0,71\beta$
1 C	0,58	-0,58
2 C	0,44	0,30
3 C	-0,24	0,42
4 C	-0,55	-0,60
5 CH ₃	-0,26	0,15
6 CH ₃	-0,20	-0,08

TABLE 3 – Énergies de Diénophile (gauche) et diène (droite).

48. Expliquer en quelques mots la théorie de Hückel et pourquoi les fragments présentés ont été choisis. Donner la définition des termes α et β .
49. Donner en justifiant la structure du produit attendu dans la réaction de **4** avec **3** sans $\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}_2$ sous contrôle cinétique.
50. Donner la structure de Lewis de BF_3 . Expliquer s'il s'agit d'une base ou d'un acide de Lewis.
51. Expliquer l'effet de l'ajout de BF_3 dans la réaction de Diels Alder. On pourra s'appuyer sur les structures simplifiées du diène et du diénophile.
52. En considérant que la réactivité des organolithiens est identique à celle des organomagnésiens, proposer une structure pour le composé **6**.
53. Proposer, en justifiant, le produit majoritaire obtenu lors de l'étape **7** $\longrightarrow$ **8**. Lors de la réaction, un intermédiaire de formule brute $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{ClO}_3$ est isolé.

Le réactif **8** est alors utilisé dans des étapes non décrites ici pour donner l'intermédiaire **9**. La fin de la synthèse de l'arcutidine à partir de **9** est présentée en Figure 8.

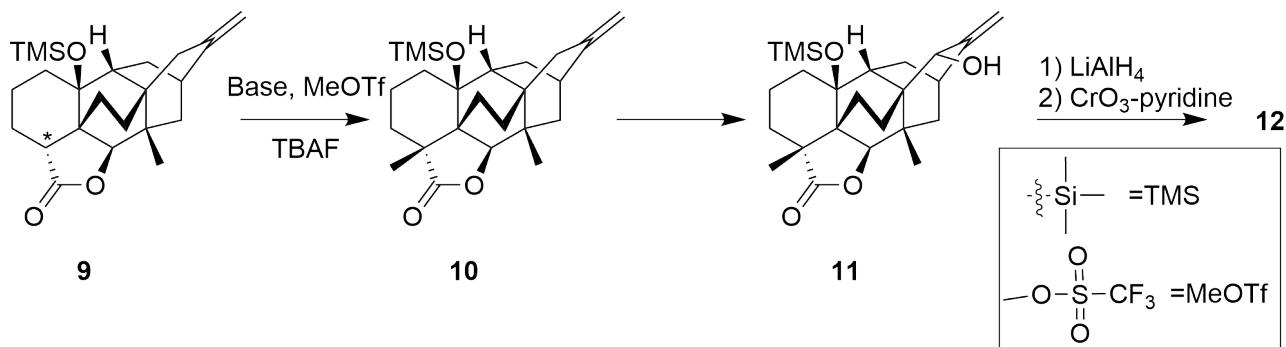


FIGURE 8 – Schéma de synthèse de l'arcutidine à partir de **9**.

54. Dénombrer le nombre de centres stéréogéniques de la molécule **9**. En déduire le nombre de stéréoisomères de **9**.
55. Proposer une stratégie de synthèse de MeOTf. Donner le mécanisme associé. Justifier.
56. Proposer une base adaptée à l'étape **9** $\rightarrow$ **10**. Justifier l'acidité de la position indiquée par une * sur la molécule **9** de la Figure 8. Proposer un mécanisme pour cette étape.
57. Proposer une structure pour la molécule **12** obtenue à partir de **11**.

FIN DE L'ÉPREUVE

A Données

- Constante de Planck : $h = 6,626 \times 10^{-24} \text{ J s}$
- Célérité : $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Rayons atomiques de Fe : 126 pm, Ti : 147 pm et H : 53 pm

Données thermodynamiques à 25°C :

- Enthalpie de chaleur latente de vaporisation de H_2O : $l_{\text{vap}} = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Température de changement d'état de la chaux vive : $T_{\text{fus}}(\text{CaO}) = 2\,845,15 \text{ K}$
- $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \simeq 0,059 \text{ V}$
- $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,23 \text{ V/ESH}$, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V/ESH}$

Espèce	$\Delta_f H_{298}^\circ$ kJ mol^{-1}	$C_{p,m}^\circ$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-241,8	33,6
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$		75,3
$\text{N}_{2(\text{g})}$		29,1
$\text{CO}_{(\text{g})}$	-110,5	29,15
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-393,5	37,12
$\text{CH}_{4(\text{g})}$	-74,9	35,69
$\text{H}_{2(\text{g})}$		28,84

TABLE 4 – Enthalpie standard de formation et capacités thermiques molaires standard à pression constante de quelque réactifs.

Oxydant	Produit d'oxydation d'un alcool primaire	Produit d'oxydation d'un alcool secondaire
KMnO_4	acide carboxylique	cétone
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	acide carboxylique	cétone
CrO_3 -pyridine (réactif de Collins)	aldéhyde	cétone
ClCOCOCIDMSO (réactif de Swern)	aldéhyde	cétone
$\text{CrO}_3\text{H}_2\text{SO}_4$ (réactif de Jones)	acide carboxylique	cétone

TABLE 5 – Oxydants courant et leur effets sur les alcools de différentes classes.

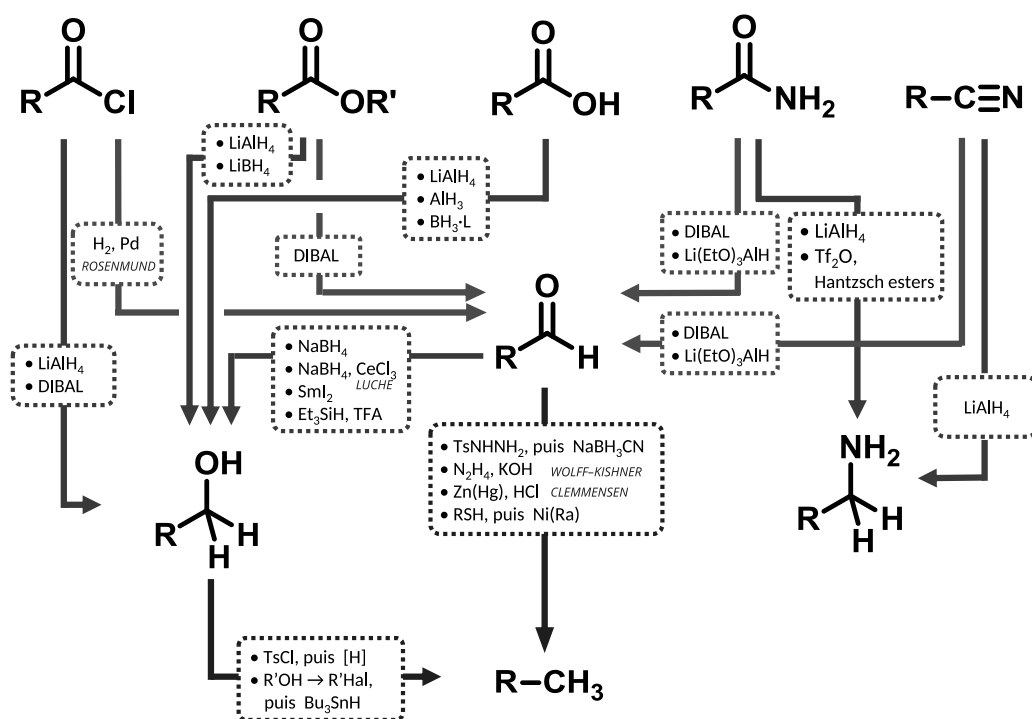


FIGURE 9 – Réducteurs courant et leur effets sur différentes fonctions.