

CONCOURS G2E

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées. Les téléphones portables, "smartphones" et tout autre objet connecté doivent être éteints au cours de l'épreuve et ne doivent en aucun cas être utilisés même à titre de montre.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

La rédaction se fera uniquement à l'encre bleue ou noire et l'utilisation du blanc correcteur et effaceur est interdite. Les découpages et collages sur la copie sont interdits.

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

L'en-tête de l'annexe (documents-réponses 1 et 2) est à remplir et à rendre obligatoirement avec la copie même vierge.

Données : à 25°C

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,0590 \text{ V}$$

Masses molaires :

- $M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 46,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M(\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}) = 392 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ dans l'eau : $K_A = 10^{-4,80}$

Potentiels standards à pH = 0 :

- $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} : E^\circ_1 = 0,0370 \text{ V}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} : E^\circ_2 = 1,33 \text{ V}$
- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E^\circ_3 = 0,770 \text{ V}$

Table de données RMN : Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS.
R est un groupe aliphatique saturé, Ar un groupe aromatique.

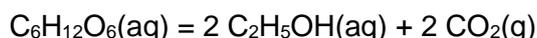
| Type de proton | Déplacement chimique en ppm | Type de proton | Déplacement chimique en ppm |
|----------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| ROH | 0,70 – 5,5 | R-CH ₂ - | 1,10 – 1,25 |
| ArH | 6,5 – 8,2 | R-CH ₃ | 0,80 – 0,90 |
| RCH=O | 9,5 – 10,0 | R-CH= | 4,8 – 6,5 |

Problème 1 : L'élaboration du whisky

Partie 1 : Le maltage et la fermentation alcoolique

Le maltage constitue la première étape du processus d'élaboration du whisky.

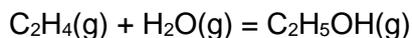
L'orge récoltée est mise à tremper dans une cuve afin d'atteindre un taux d'humidité de plus de 40%. Cette étape va permettre la germination de l'orge. L'éclosion de l'embryon provoque la désintégration de la coquille et libère une enzyme, la diastase, qui va permettre la transformation des amidons en sucres. L'orge, devenue du malt vert, est alors mise à sécher en présence de tourbe ou dans des fours diffusant de l'air chaud. À l'issue de l'étape du maltage, le malt concassé est brassé en présence d'eau dans une cuve en acier afin d'extraire ses sucres. On obtient ainsi, après filtration, le « wort », un liquide sucré. Vient ensuite l'étape de fermentation alcoolique. Des levures apportant une enzyme, la zymase, sont ajoutées au malt dans des cuves en bois, appelées « washbacks ». Le glucose est alors progressivement transformé en éthanol et en dioxyde de carbone selon l'équation suivante :



1. Donner les formules de Lewis de l'éthanol et du dioxyde de carbone. Prévoir la géométrie autour de l'atome de carbone dans la molécule de dioxyde de carbone selon la méthode VSEPR.
2. Préciser le rôle de l'enzyme dans l'étape de fermentation alcoolique. Illustrer son rôle schématiquement à l'aide du dessin d'un profil réactionnel.

Partie 2 : Synthèse industrielle de l'éthanol

L'éthanol peut être également produit à partir d'éthène gazeux mis en présence de vapeur d'eau, en catalyse acide, selon l'équation de réaction suivante :



La constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction sera notée K° .

On représente ci-dessous des graphiques représentant diverses fonctions donnant l'évolution de K° avec la température.

Document 1 : Évolution de la constante d'équilibre thermodynamique K° avec la température

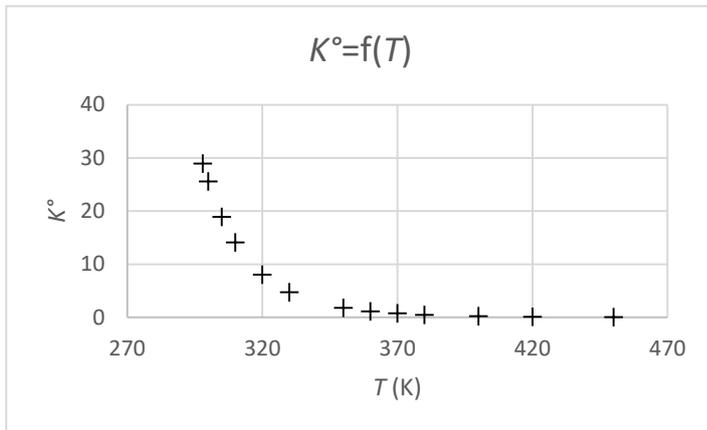


Figure 1-a : Évolution de K° en fonction de la température.

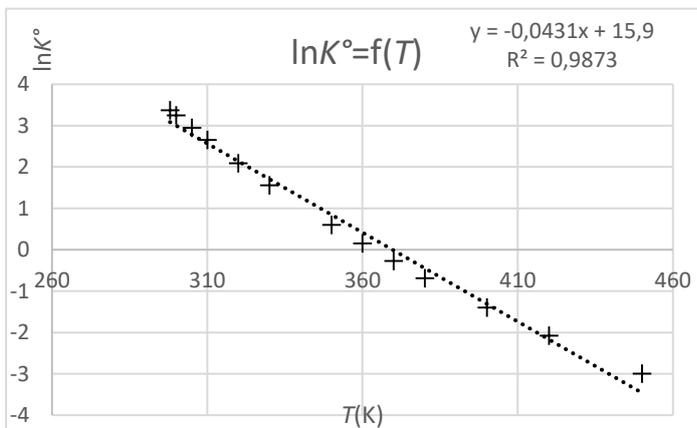


Figure 1-b : Évolution de $\ln(K^\circ)$ en fonction de la température.

Une régression linéaire est proposée dont l'équation et le coefficient de corrélation figurent sur le graphique

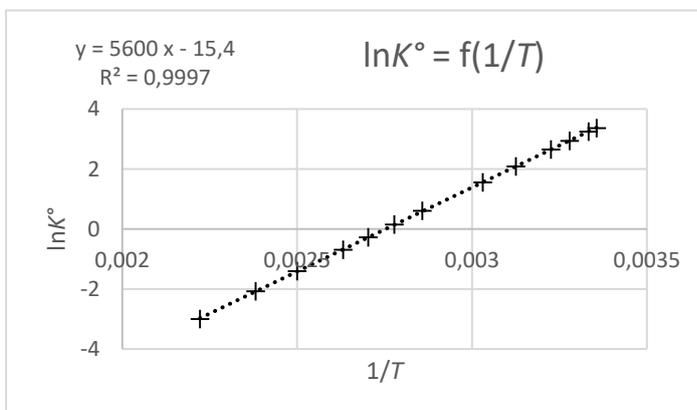


Figure 1-c : Évolution de $\ln(K^\circ)$ en fonction de l'inverse de la température

Une régression linéaire est proposée dont l'équation et le coefficient de corrélation figurent sur le graphique

- Déterminer la variance du système. Commenter.
- Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de réaction à partir du document 1. Vous explicitez votre démarche.
- Rappeler la loi de Van't Hoff et montrer qu'elle permet de justifier l'évolution de K° avec la température.
- On considère un système à l'équilibre. Étudier l'influence de la pression totale à température et composition constantes.

Industriellement, la réaction a lieu à 523 K et à 70 bars. On considèrera, pour les questions suivantes, que la constante d'équilibre thermodynamique vaut $K^{\circ} = 9,07 \cdot 10^{-3}$ à 523 K. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. On définit le taux d'avancement α de la réaction comme le rapport de la quantité (en mol) d'éthanol formé par la quantité initiale (en mol) d'éthène.

7. Déterminer la valeur du taux d'avancement à l'équilibre.

Les valeurs du taux d'avancement α en fonction de la température pour une pression de 70 bars sont représentées ci-dessous :

| | | | | | | |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| T (K) | 293 | 373 | 423 | 473 | 573 | 623 |
| α (%) | 98 | 86 | 67 | 42 | 11 | 5 |

8. Expliquer le choix de température et de pression fait par les industriels.

Partie 3 : Distillation du wash

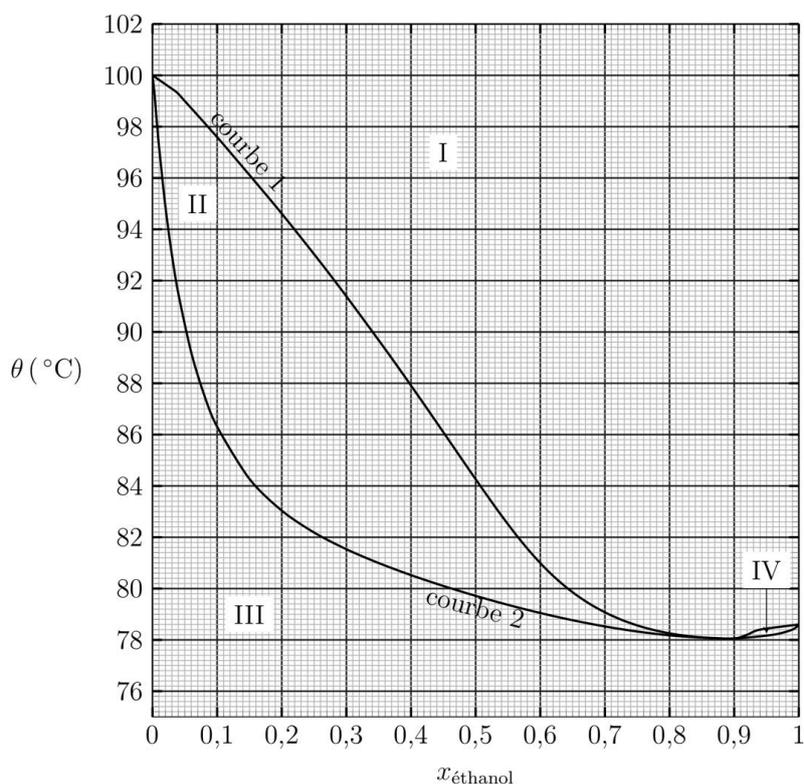
Après l'étape de fermentation alcoolique, le liquide obtenu, le *wash*, est acheminé vers des alambics afin de procéder à sa distillation. Ce mélange présente un degré alcoolique d'environ 10°, correspondant à une fraction molaire en éthanol $x_{\text{éthanol}} = 0,05$. L'objectif de la distillation est d'obtenir un degré alcoolique de 70°, correspondant à une fraction molaire $x_{\text{éthanol}} = 0,42$.

Document 2 : La distillation du whisky : une double distillation

Les alambics utilisés pour la distillation des « single malts » écossais sont de type *pot still*. Ils sont en cuivre et s'achèvent par un col de cygne lui-même relié à un condenseur. **Ils ne réalisent que des distillations simples.** Le whisky écossais est obtenu après une double distillation, c'est-à-dire après le passage par un dispositif où deux alambics sont branchés en série.

Document 3 : Diagramme binaire isobare liquide-vapeur relatif au mélange eau-éthanol

Le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-éthanol est représenté ci-contre sous une pression $P = 1,0$ bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol $x_{\text{éthanol}}$, et en ordonnée la température θ , exprimée en degré Celsius.



9. Préciser le nombre et la nature des phases dans les différents domaines **I**, **II**, **III** et **IV** et nommer les courbes **1** et **2** du diagramme binaire du document 3.
10. Nommer le mélange correspondant à $x_{\text{éthanol}} = 0,90$ et indiquer la propriété de ce mélange lors de la transition de phase liquide-vapeur.
11. On chauffe un mélange contenant une fraction molaire en éthanol de 0,05. Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique isobare correspondante en justifiant. Faire de même pour un mélange à $x_{\text{éthanol}} = 0,90$.
12. En vous appuyant sur une construction graphique réalisée sur le document réponse 1 **à rendre avec la copie**, déterminer la fraction molaire maximale en éthanol que présente le liquide à la sortie du dispositif à deux alambics décrit dans le document 2.
13. En réalité, le liquide recueilli en sortie du dispositif de double distillation présente une teneur en éthanol $x_{\text{éthanol}} = 0,42$. Proposer une explication à la différence observée.
14. Indiquer le pourcentage d'éthanol qui serait obtenu après une distillation fractionnée du même mélange qu'à la question précédente.

Partie 4 : Dosage de l'éthanol dans le whisky

Avant toute commercialisation du whisky, il est indispensable de déterminer le degré alcoolique du whisky. Ce dernier est défini comme le volume d'éthanol pur en mL contenu dans 100 mL de whisky, à une température de 20°C. Un whisky ne peut être commercialisé que si son degré alcoolique est supérieur à 40°. On se propose de vérifier ce dernier en réalisant le dosage de l'éthanol. On supposera dans cette partie la température constante et égale à 20°C.

Document 4 : Principe du dosage de l'éthanol

Le dosage par titrage de l'éthanol est réalisé par oxydation de l'éthanol par un excès de dichromate de potassium ($2K^+$, $Cr_2O_7^{2-}$) en milieu acide.

L'excès d'ions dichromate est ensuite dosé par une solution aqueuse contenant des ions Fe^{2+} obtenue par dissolution de sel de Mohr dont la formule est $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

Le repérage de l'équivalence est obtenu en utilisant un indicateur coloré, le diphénylamine sulfonate de baryum.

Document 5 : Protocole de titrage

Dans un erlenmeyer de 250 mL, on introduit successivement :

- $V_0 = 10,0$ mL de solution aqueuse de whisky diluée 500 fois
- $V_1 = 20,0$ mL de solution aqueuse de dichromate de potassium à la concentration $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- 10 mL d'acide sulfurique concentré.

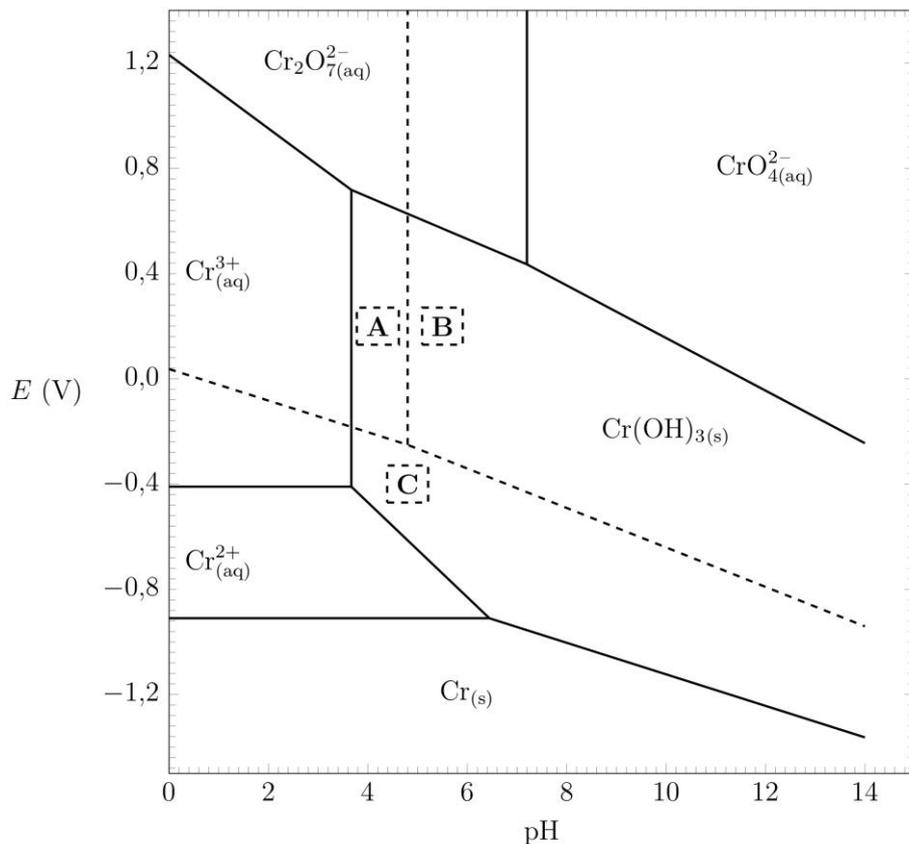
On laisse sous agitation pendant 30 minutes.

On introduit dans la burette une solution aqueuse de sel de Mohr à la concentration

$C_{Fe} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré dans l'erlenmeyer puis on réalise le titrage. L'équivalence est obtenue pour un volume de solution de sel de Mohr versé $V_e = 18,2$ mL.

Document 6 : Diagramme E-pH

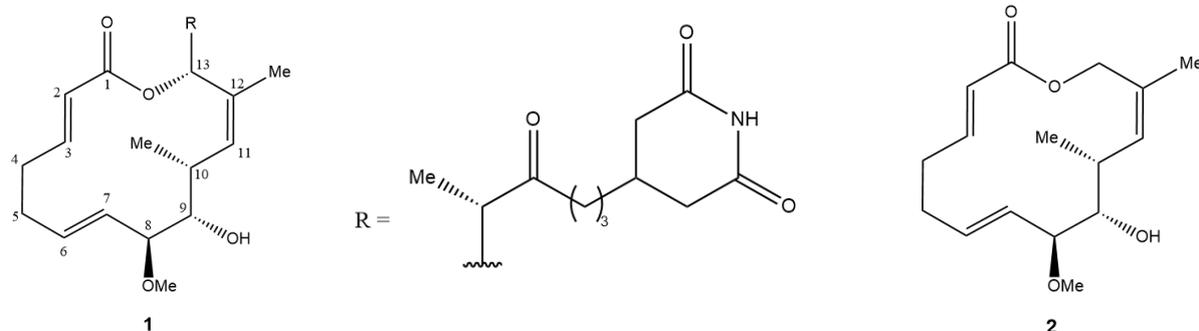
On donne le diagramme potentiel-pH de l'élément chrome (en traits pleins). On superpose sur ce diagramme le diagramme potentiel-pH en solution aqueuse relatif à l'acide éthanoïque, l'ion éthanoate et l'éthanol (en pointillés). Les concentrations de tracé sont toutes prises égales à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.



- Attribuer les domaines de prédominance **A**, **B** et **C** du document 6 aux espèces correspondantes.
- Retrouver l'équation de la frontière séparant les domaines **A** et **C**.
- Déterminer l'équation de la réaction ayant lieu lors de l'ajout de l'excès de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à l'éthanol en présence d'acide sulfurique. Justifier la réponse à l'aide du diagramme potentiel-pH du document 6.
- Proposer un protocole, en 15 lignes maximum, permettant la préparation de 1,00 L de solution diluée 500 fois de Whisky. On précisera la verrerie utilisée.
- Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
- Déterminer la quantité (en mol) de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ introduite initialement $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},i}$ et la quantité (en mol) de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en excès $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-},ex}$.
- Calculer la concentration en éthanol dans le whisky, notée C_{Et} , en mol.L^{-1} .
- Déterminer le degré alcoolique du whisky étudié puis indiquer si le whisky est conforme aux normes de commercialisation. On donne la densité de l'éthanol à 20°C $d = 0,790$.

Problème 2 : Synthèse de la Migrastatine

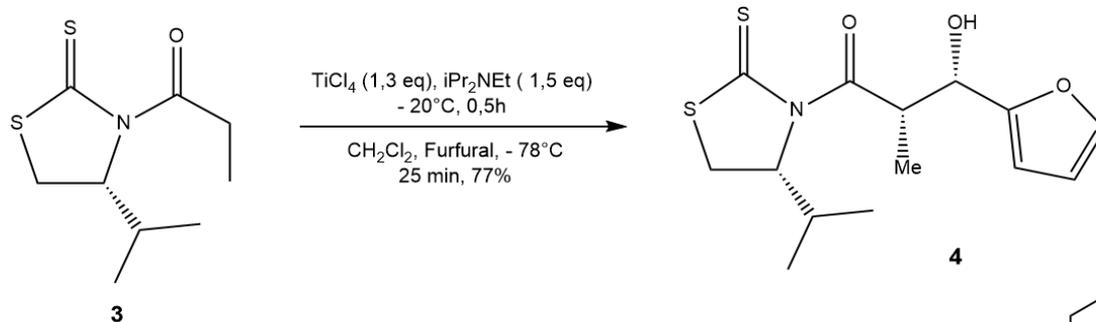
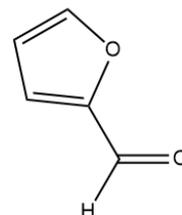
La migrastatine **1** est une macrolactone (un macrocycle contenant une fonction ester). La migrastatine a montré un pouvoir inhibiteur sur la migration des cellules cancéreuses et joue donc un rôle important lors des processus de chimiothérapie. Des recherches ont été développées sur les analogues de la migrastatine, notamment l'analogue **2**, qui présente un pouvoir plus important contre les cellules cancéreuses.



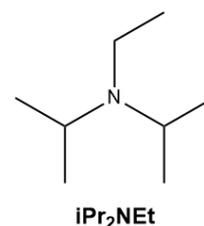
23. Donner la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques numéro 8 et numéro 9 du composé **1**. Justifier.

Une des synthèses développées de l'analogue **2** a été élaborée à partir du furfural, dont la structure est représentée ci-contre :

Le furfural réagit avec le composé **3** pour conduire au composé **4** selon la réaction suivante :



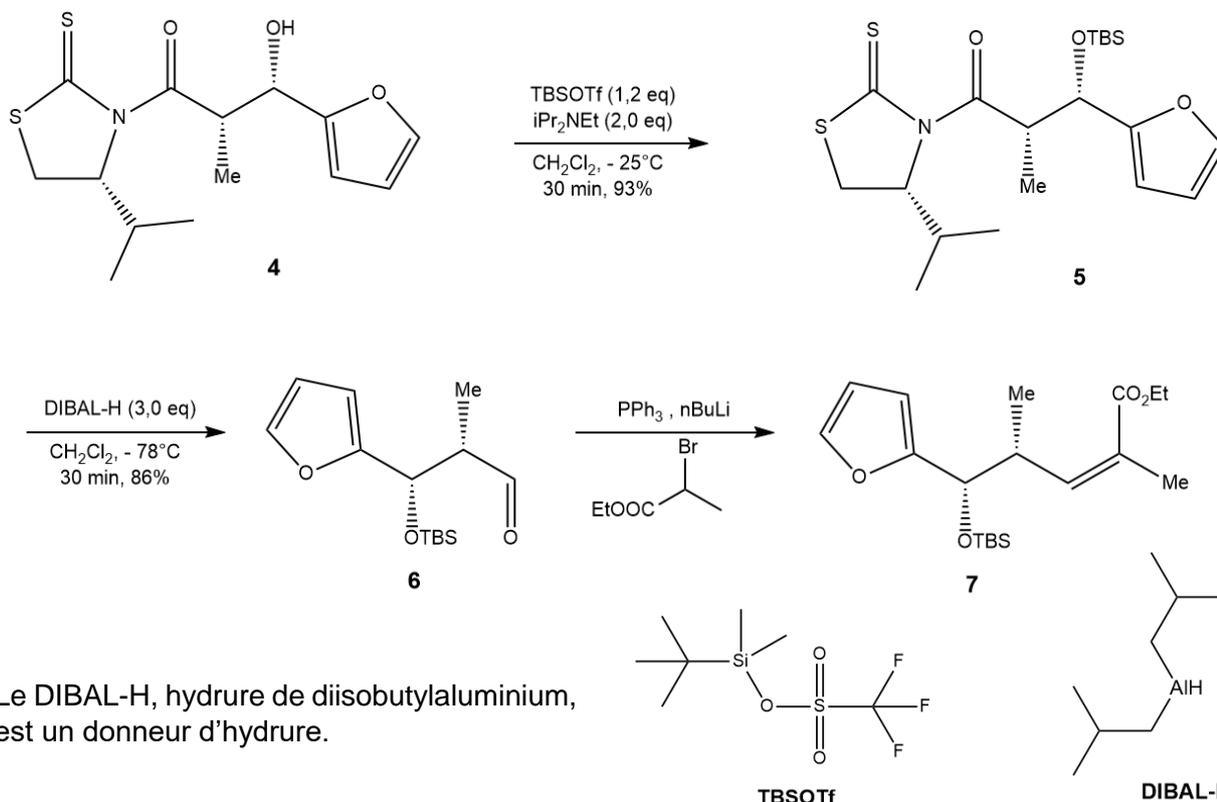
Le diisopropyléthylamine iPr_2NEt , dont la structure est représentée ci-contre, est utilisée en tant que base non nucléophile.



24. Nommer la réaction permettant la transformation du composé **3** en composé **4**.

25. Écrire le mécanisme correspondant au passage du composé **3** au composé **4**. On ne se préoccupera pas ici de l'intervention de $TiCl_4$ dans le mécanisme, ni des considérations stéréochimiques. Les notations des molécules pourront être simplifiées.

Le composé **7** est obtenu à partir du composé **4** grâce à la suite réactionnelle suivante :



Le DIBAL-H, hydrure de diisobutylaluminium, est un donneur d'hydrure.

26. Caractériser la transformation du composé **5** en composé **6** parmi les termes suivants : substitution, réaction acide-base, oxydation, réduction, addition, élimination.

On donne ci-dessous les signaux obtenus en spectroscopie RMN du proton lors de l'analyse du composé **6**.

| Signal | δ (ppm) | Intégration | Multiplicité | |
|--------|----------------|-------------|--------------------|------------------|
| A | 9,82 | 1H | doublet | À attribuer |
| B | 5,10 | 1H | doublet | À attribuer |
| C | 2,83 – 2,70 | 1H | multiplet | À attribuer |
| D | 1,10 | 3H | doublet | À attribuer |
| E | 7,34 | 1H | doublet | Ne pas attribuer |
| F | 6,31 | 1H | doublet de doublet | |
| G | 6,21 | 1H | doublet | |
| H | 0,90 | 9H | singulet | |
| I | 0,05 | 3H | singulet | |
| J | 0,03 | 3H | singulet | |

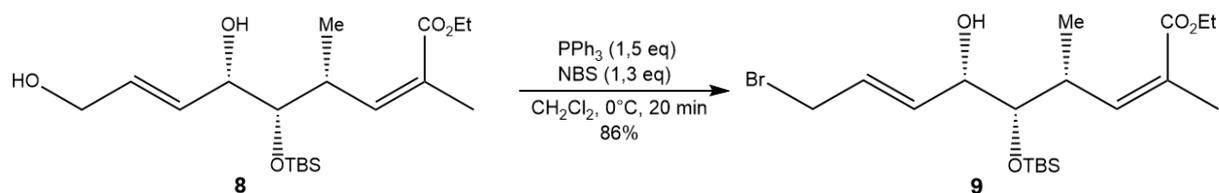
27. Attribuer les signaux A à D aux protons correspondants du composé **6**. Les signaux E, F, G correspondent aux protons portés par le cycle et ne seront pas attribués. Les signaux H, I, J correspondent aux protons portés par le groupement -TBS et ne seront pas attribués.

28. Expliquer la multiplicité observée des protons B, C et D.

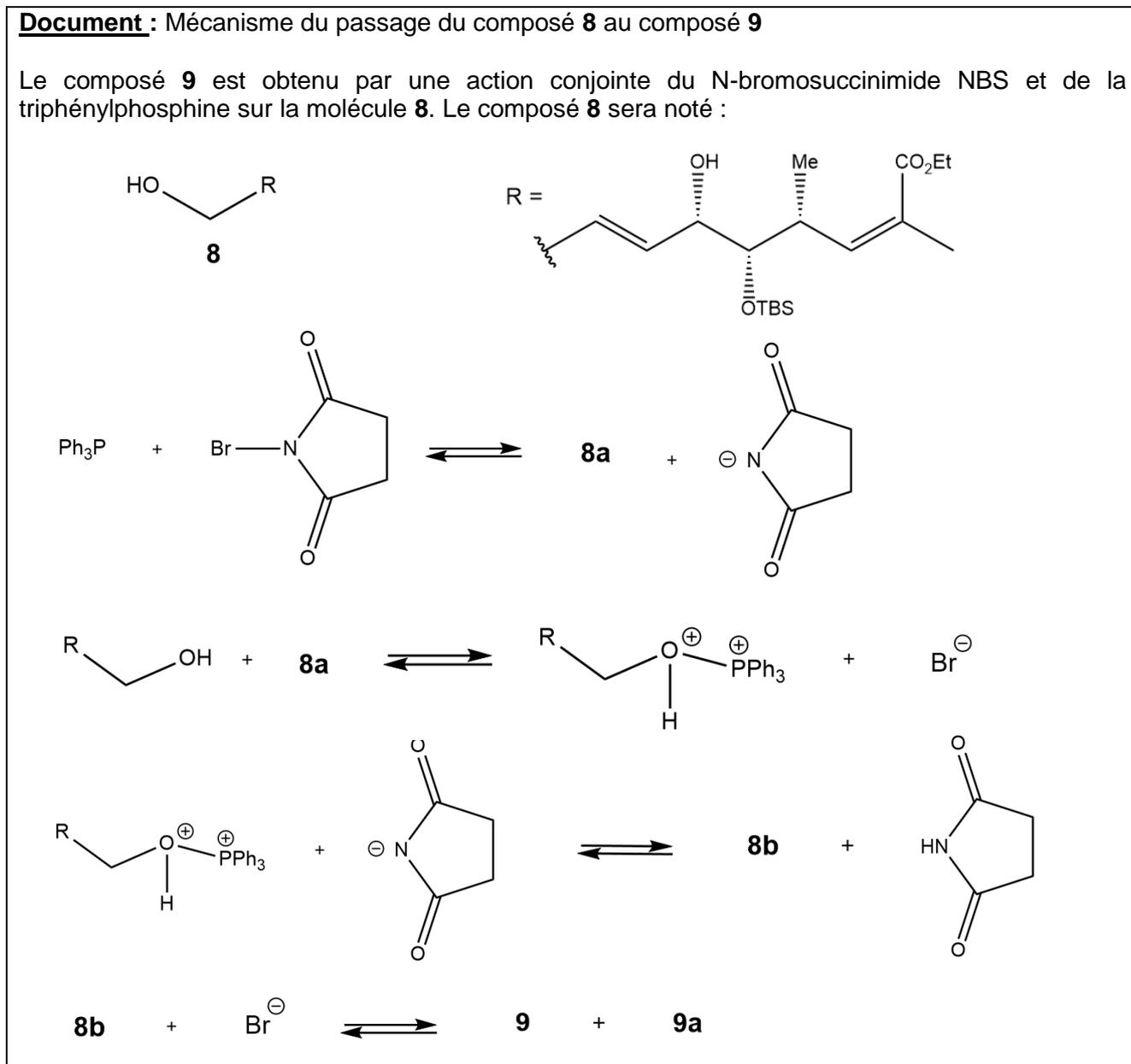
29. Le passage du composé **6** au composé **7** se fait en ajoutant du 2-bromopropanoate d'éthyle, du butyllithium et de la triphénylphosphine. Écrire les équations des réactions se produisant entre ces trois derniers composés. Proposer des mécanismes réactionnels et nommer le réactif phosphoré (noté **P**) obtenu.

30. Écrire l'équation de la réaction entre le composé **P** et le composé **6**. Nommer la réaction réalisée.

Le composé **8** est obtenu à partir du composé **7** selon une suite réactionnelle non détaillée ici. Le passage du composé **8** au composé **9** est réalisé selon la réaction suivante :

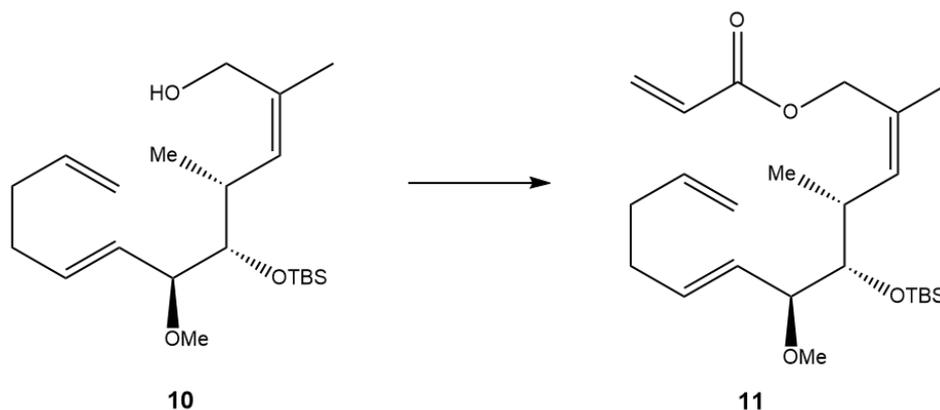


Le mécanisme incomplet est proposé ci-dessous :



31. Compléter sur le document réponse 2 **à rendre avec la copie**, les doublets non liants, les flèches mécanistiques et les sous-produits manquants **8a**, **8b** et **9a**.
32. Illustrer l'action du N-bromosuccinimide sur un alcène de votre choix, en présence d'un mélange de solvant eau/DMSO. L'exemple doit permettre de montrer la régiosélectivité de la réaction.

Le composé **9** est ensuite transformé en composé **10** selon une suite réactionnelle non détaillée ici. Le composé **11** est ensuite synthétisé à partir du composé **10**.



33. Proposer une réaction à mettre en œuvre pour passer du composé **10** au composé **11**. Indiquer les réactifs et les conditions opératoires.
34. Préciser alors l'intérêt de la réaction permettant le passage du composé **4** au composé **5**.

Le passage du composé **11** à l'analogue **2** est réalisé en deux étapes, permettant la fermeture du cycle.

Nom de famille :

(Suivi, s'il y a lieu, du nom d'usage)



Prénom(s) :

Numéro
Inscription :

Né(e) le :

(Le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la feuille d'émargement)

(Remplir cette partie à l'aide de la notice)

Concours / Examen :

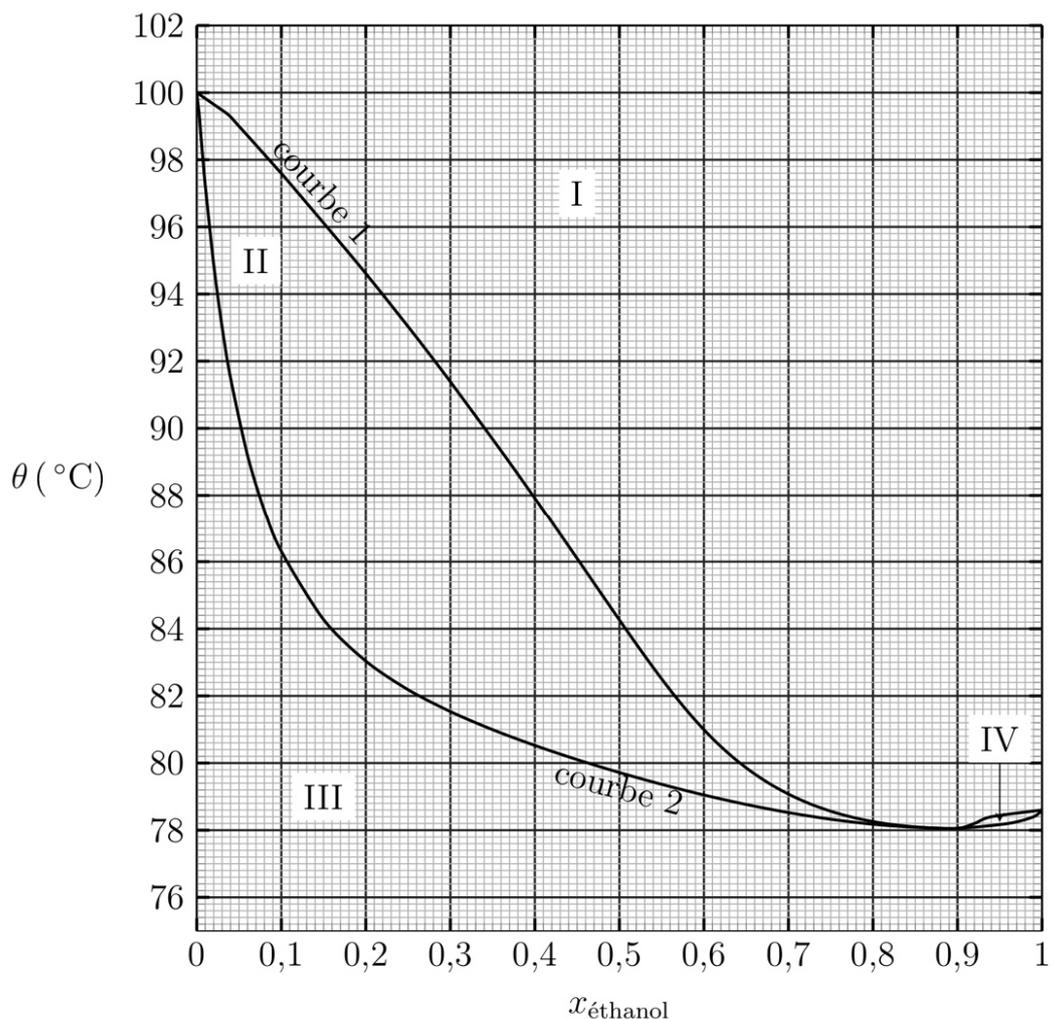
Section/Spécialité/Série :

Epreuve :

Matière : Session :

CONSIGNES

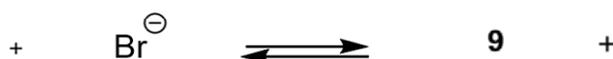
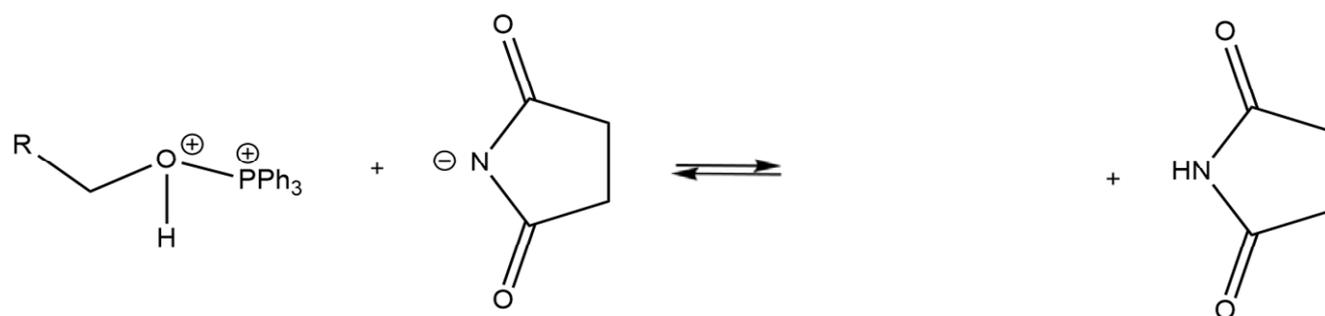
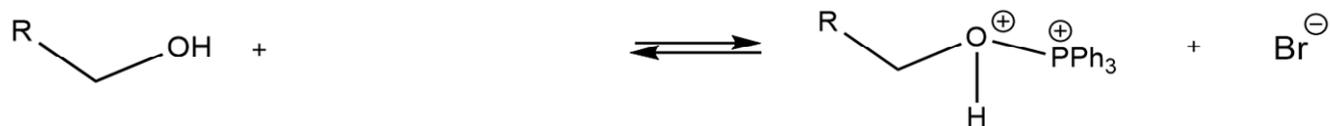
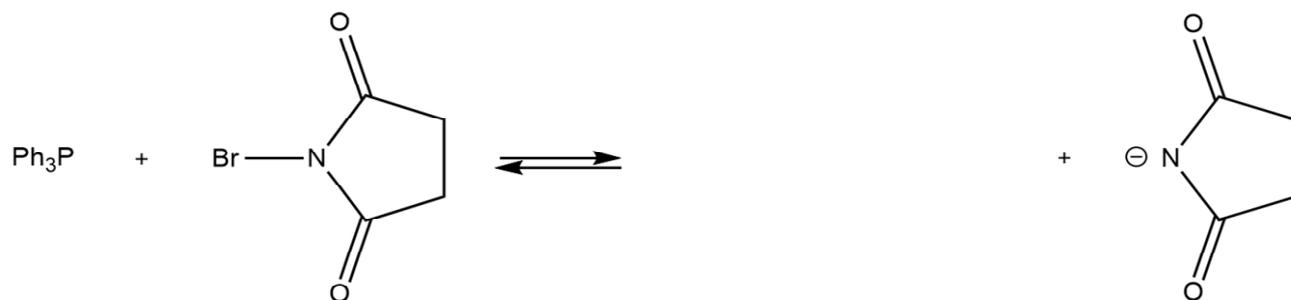
- Remplir soigneusement, sur CHAQUE feuille officielle, la zone d'identification en MAJUSCULES.
- Ne pas signer la composition et ne pas y apporter de signe distinctif pouvant indiquer sa provenance.
- Numéroté chaque PAGE (cadre en bas à droite de la page) et placer les feuilles dans le bon sens et dans l'ordre.
- Rédiger avec un stylo à encre foncée (bleue ou noire) et ne pas utiliser de stylo plume à encre claire.
- N'effectuer aucun collage ou découpage de sujets ou de feuille officielle. Ne joindre aucun brouillon.

ANNEXE DU SUJET DE CHIMIE**Document réponse 1 : Diagramme binaire eau-éthanol**

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

Document réponse 2 : Mécanisme incomplet du passage du composé 8 au composé 9



Nom de famille :

(Suivi, s'il y a lieu, du nom d'usage)



Prénom(s) :

Numéro
Inscription :

Né(e) le :

(Le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la feuille d'émargement)

(Remplir cette partie à l'aide de la notice)

Concours / Examen :

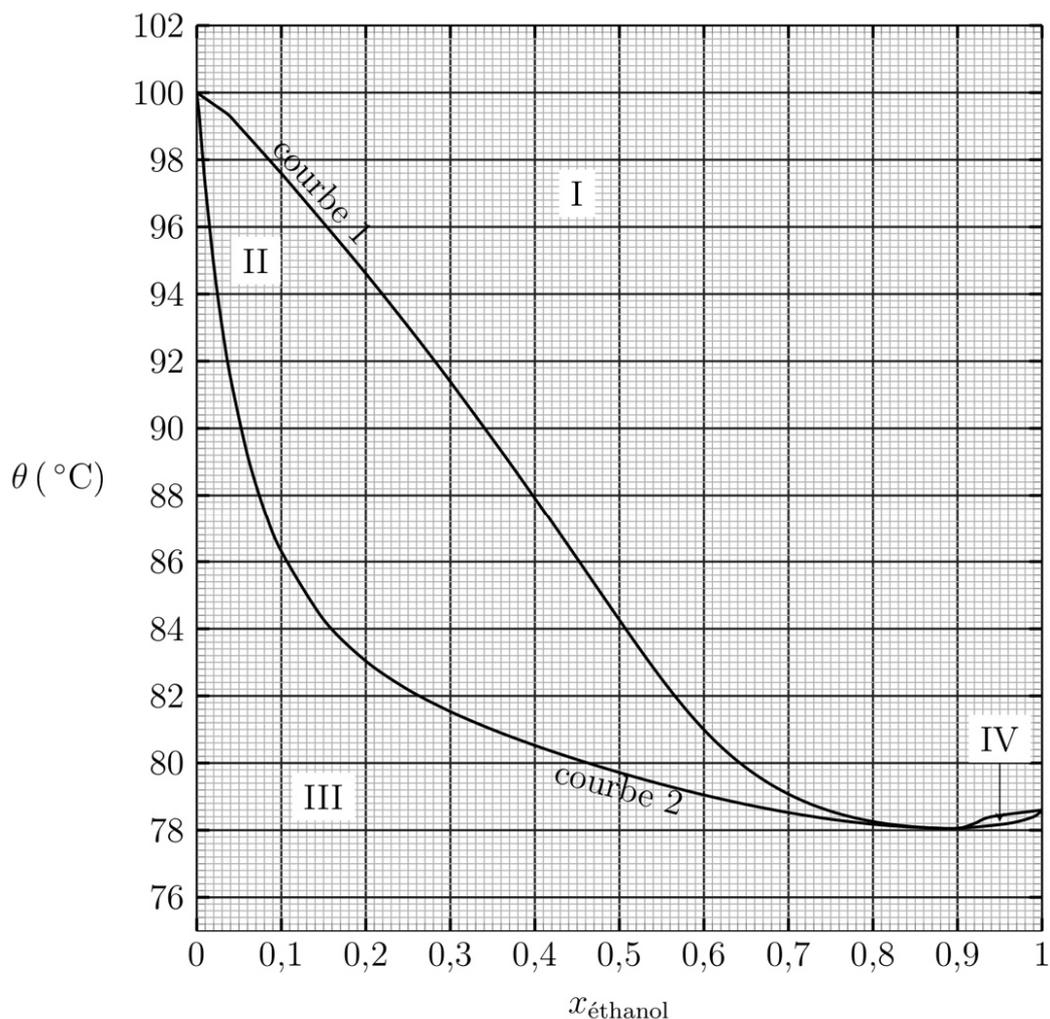
Section/Spécialité/Série :

Epreuve :

Matière : Session :

CONSIGNES

- Remplir soigneusement, sur CHAQUE feuille officielle, la zone d'identification en MAJUSCULES.
- Ne pas signer la composition et ne pas y apporter de signe distinctif pouvant indiquer sa provenance.
- Numéroté chaque PAGE (cadre en bas à droite de la page) et placer les feuilles dans le bon sens et dans l'ordre.
- Rédiger avec un stylo à encre foncée (bleue ou noire) et ne pas utiliser de stylo plume à encre claire.
- N'effectuer aucun collage ou découpage de sujets ou de feuille officielle. Ne joindre aucun brouillon.

ANNEXE DU SUJET DE CHIMIE**Document réponse 1 : Diagramme binaire eau-éthanol**

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

Document réponse 2 : Mécanisme incomplet du passage du composé 8 au composé 9

