

Sujets zéro de chimie

Ce document propose deux sujets zéro pour l'épreuve orale de chimie du concours.

Préparation et interrogations durent chacune 30 min, mouvements entre salles, vérification d'identité, etc. compris.

Le candidat se voit proposer pendant la préparation un sujet qui comprend :

- une question simple qui porte sur un rappel ou une application directe du cours ;
- une question ouverte, assortie d'un nombre limité de documents, et pour laquelle la question simple constitue une base de réflexion pour le candidat ;
- éventuellement, une question en relation avec les activités expérimentales du programme.

Pendant l'interrogation, le candidat expose rapidement, en moins de 10 min, la question simple. Il indique ensuite les pistes qu'il envisage pour répondre à la question ouverte. S'engage alors avec l'examineur un dialogue qui invite à poursuivre dans la voie tracée, à l'infléchir ou encore à s'orienter dans une direction non envisagée.

En plus des documents spécifiques au sujet, les candidats ont à disposition différentes données (constantes fondamentales, tableau périodique, cercle chromatique, une liste de potentiels standards de quelques couples d'oxydoréduction). Des tables IR et RMN du proton ^1H sont au besoin fournies lors du passage.

SUJET 1

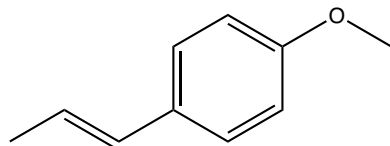
Question simple :

Spectroscopie UV-Visible : principe et application à la détermination d'une concentration ou d'une quantité de matière.

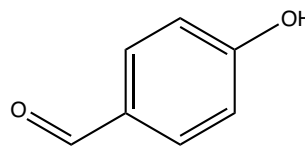
Question ouverte :

Le pastis est une boisson au goût anisé, servie en France en apéritif, pure, diluée ou comme base pour cocktail.

La principale molécule aromatique du pastis est le 1-méthoxy-4-(1-propényl)benzène, plus communément appelé anéthol, naturellement présent dans l'anis étoilé, le fenouil ou la badiane. Ce composé est connu depuis l'Antiquité pour ses vertus thérapeutiques et digestives et est également utilisé comme parfum.



anéthol



4-hydroxybenzaldéhyde

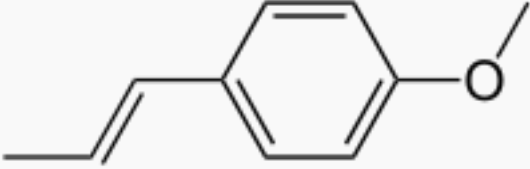
Proposer une synthèse de l'anéthol à partir du 4-hydroxybenzaldéhyde ainsi qu'une méthode de dosage de l'anéthol contenu dans un pastis commercial, utilisant notamment l'anéthol synthétisé.

- *Tout composé organique ou inorganique autre que le 4-hydroxybenzaldéhyde peut être utilisé lors de la synthèse de l'anéthol.*
- *Vous pourrez envisager de décrire des méthodes de chimie expérimentale.*
- *L'entretien aura notamment pour but de commenter et compléter le script en langage python fourni dans le document 3.*

DOCUMENTS FOURNIS
PENDANT LE TEMPS DE PRÉPARATION

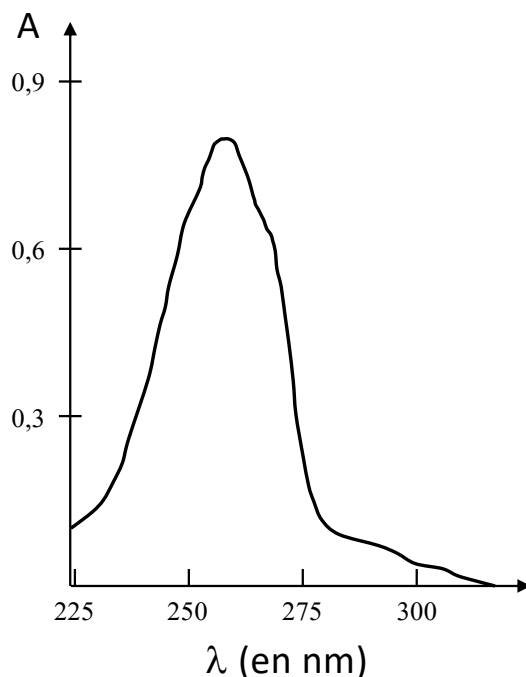
DOCUMENT 1 : Données de l'anéthol

Source : Wikipédia

Anéthol	
	
Structure de l'anéthol.	
Identification	
Nom UICPA	<i>trans</i> -1-méthoxy-4-(prop-1-enyl)benzène, <i>trans</i> -anéthol, <i>p</i> -propénylanisole
No CAS	104-46-1
No ECHA	100.002.914
No CE	203-205-5
SMILES	[Afficher]
InChI	[Afficher]
Apparence	Cristaux blanc
Propriétés chimiques	
Formule	C₁₀H₁₂O [Isomères]
Masse molaire¹	148,201 7 ± 0,009 1 g/mol C 81,04 %, H 8,16 %, O 10,8 %
Propriétés physiques	
T° fusion	21,3 °C
T° ébullition	234 °C
Solubilité	111 mg·l ⁻¹ (eau, 25 °C); 1:8 dans l'alcool à 80 %; 1:1 dans l'éthanol à 90 %
Paramètre de solubilité δ	17,2 MPa ^{1/2} (25 °C) ²
Miscibilité	miscible avec le chloroforme et l'éther
Masse volumique	0,998

DOCUMENT 2 :

- **Spectre UV-visible de l'anéthol :**



Protocole opératoire :

On prépare, dans une fiole jaugée de 100 mL, une solution (R) en diluant dans l'éthanol absolu 500 fois le pastis commercial à doser. L'absorbance mesurée à la longueur d'onde appropriée est de 0,78.

On prépare une solution mère en diluant dans l'éthanol absolu 148,2 mg d'anéthol synthétisé pur dans une fiole de 1 L. On dilue la solution précédemment obtenue 20 fois pour obtenir une solution A₀. Plusieurs fioles jaugées de 100 mL sont préparées en ajoutant une quantité connue de la solution A₀ et en les complétant par de l'éthanol absolu. On mesure leur absorbance respective à la même longueur d'onde que précédemment.

Solution	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
Volume ajouté de A ₀ (en mL)	-	5	10	20	50
Absorbance	1,58	0,09	0,18	0,33	0,82

Données :

- Les mesures d'absorbance ont été réalisées dans une cuve en quartz de trajet optique $d = 1$ cm.
- La notice du spectrophotomètre indique que la demi-étendue ΔA sur la mesure de A est de 2 %. L'incertitude-type peut alors être calculée par la relation : $u(A) = \Delta A / \sqrt{3}$
- Les solutions sont fournies avec une précision ΔC de 2 %. L'incertitude-type peut alors être calculée par la relation : $u(C) = \Delta C / \sqrt{3}$

DOCUMENT 3 : Script en langage Python

```
1  # Importation des bibliothèques
2  import numpy as np
3  import numpy.random as rd
4  import matplotlib.pyplot as plt

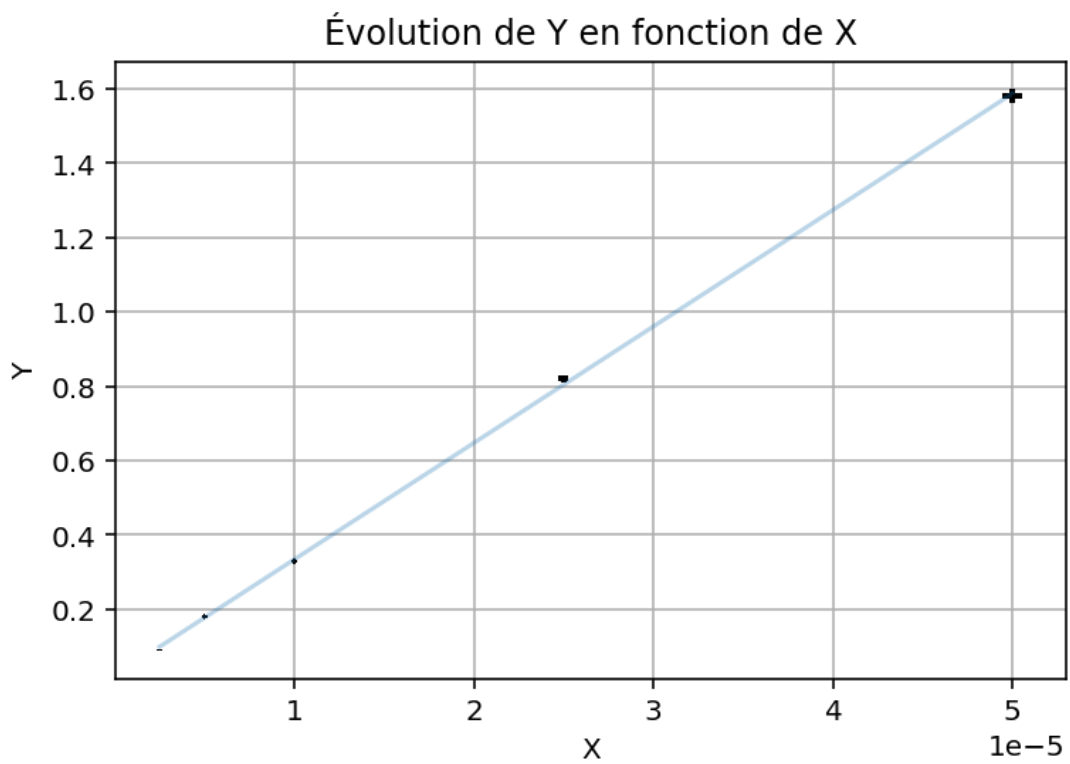
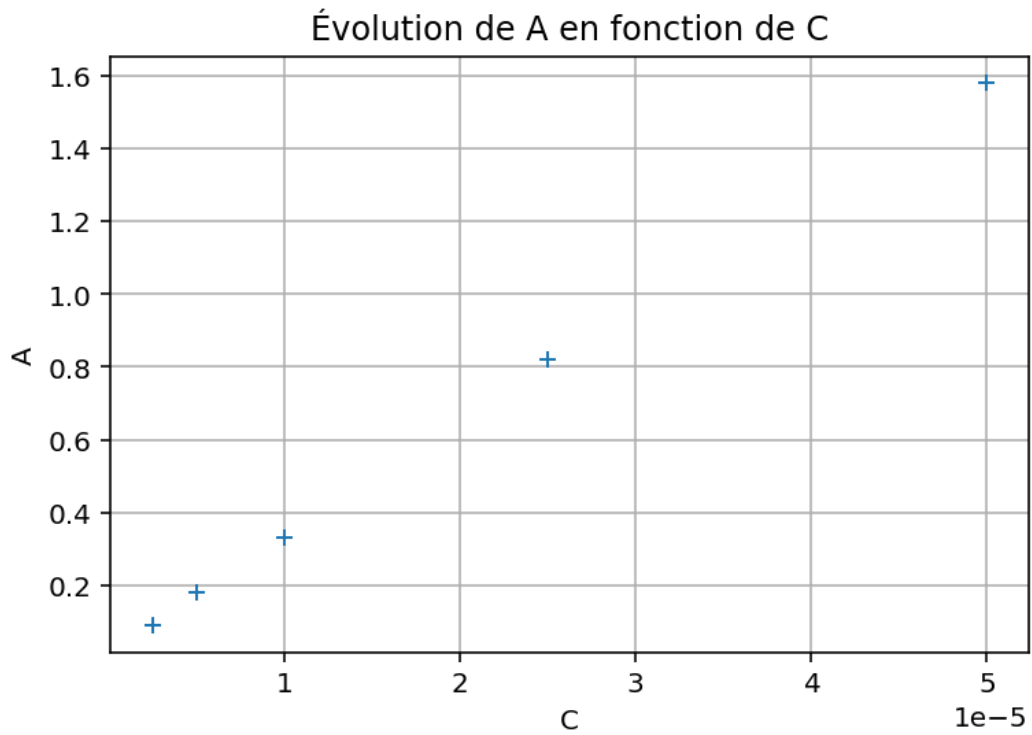
5  # Données du problème à compléter par le candidat
6  X=np.array()
7  Y=np.array()
8  u(X)=
9  u(Y)=

10 # Tracé d'une courbe Y en fonction de X
11 plt.figure()
12 plt.plot(X, Y, '+')
13 plt.xlabel('X')
14 plt.ylabel('Y')
15 plt.title('Évolution de Y en fonction de X')
16 plt.grid()
17 plt.show()

18 p = np.polyfit(X, Y, 1)  # Régression linéaire de Y en fonction de X
19 plt.plot(X, np.polyval(p,X), alpha=0.3)
   # Tracé de la droite de régression, en transparence
20 plt.errorbar(X, Y, xerr = u_X, yerr = u_Y, fmt='k',elinewidth = 2, capthick = 5)
   # Tracé des points avec barres d'incertitude selon X (xerr) et Y (yerr)
21 plt.xlabel('X')
22 plt.ylabel('Y')
23 plt.title('Évolution de Y en fonction de X')
24 plt.grid()
25 plt.show()
26 print('La pente de la droite est', p[0])  # Accès à la pente de la droite de régression
27 print('Ordonnée origine de la droite est', p[1])
   # Accès à l'ordonnée de la droite de régression
```

DOCUMENTS SUSCEPTIBLES D'ÊTRE FOURNIS
PENDANT LE TEMPS DE PASSAGE

DOCUMENT 4 : Tracé de $A = f(C)$



La pente de la droite est $31343.042071197415 \text{ L mol}^{-1}$
L'ordonnée origine de la droite est 0.020153721682847934

DOCUMENT 5 : Spectres de l'anéthol

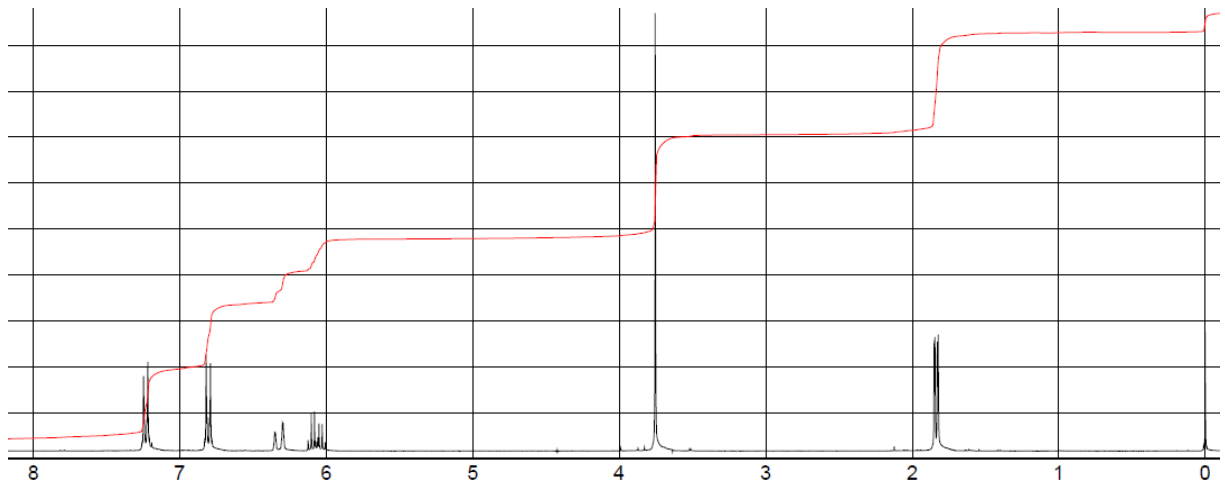
Des tables RMN du proton ^1H et IR sont mises à disposition du candidat.

Sources :

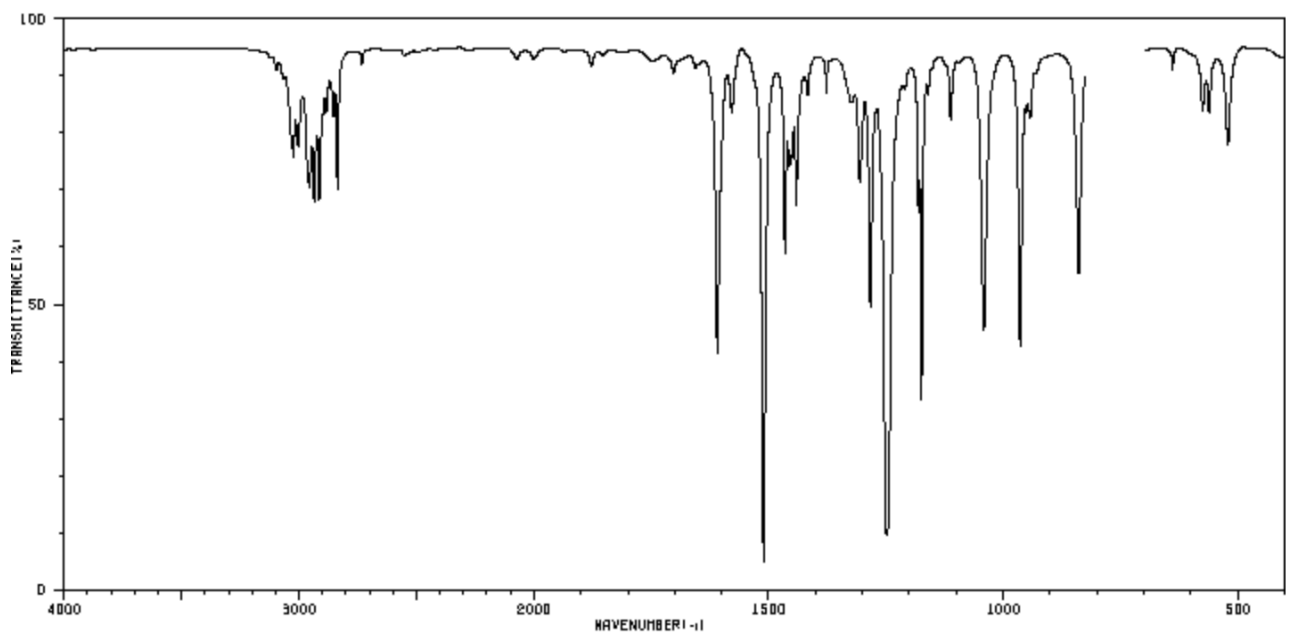
<https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/quality/spectra/273/640/FNMR000501.pdf>

SDBSWeb : <https://sdbs.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access)

- Spectre RMN ^1H (300 Mz) de l'anéthol dans CDCl_3 et sa courbe d'intégration



- Spectre IR



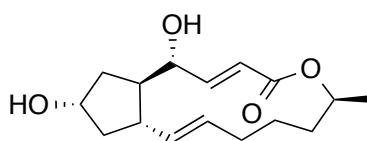
SUJET 2

Question simple :

Formation d'ester : bilan et mécanisme.

Question ouverte :

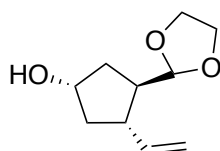
Les polyols présentent un intérêt dans l'industrie pharmaceutique. C'est le cas de la **Brefeldine A**, qui a des propriétés antivirale, antifongique et antitumorale.



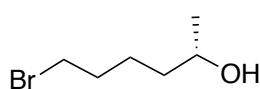
Brefeldine A

La synthèse de la **Brefeldine A** peut se réaliser à partir de l'alcool **B**. Celui-ci est conditionné en solution à une concentration de 5 % en masse dans l'éther diisopropylique.

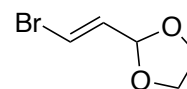
Après avoir proposé une méthode pour s'assurer du titre exact de la solution d'alcool **B** mise à disposition, proposer une synthèse de la **Brefeldine A** à partir de l'alcool **B**, de l'alcool **C**, de l'acétal **D** et de tout autre réactif organique et inorganique courant que vous jugerez utile.



Alcool **B**
 $C_{10}H_{16}O_3$



Alcool **C**
 $C_6H_{13}BrO$



Acétal **D**
 $C_5H_7BrO_2$

- L'entretien aura notamment pour but de proposer une méthode de dosage appropriée de l'alcool **B**.
- Vous pourrez proposer la description d'un montage expérimental.
- Vous veillerez à expliquer et justifier votre stratégie de synthèse organique à l'aide de vos connaissances et de la banque de réaction proposée en document.

DOCUMENTS FOURNIS
PENDANT LE TEMPS DE PRÉPARATION

DOCUMENT 1 : Éther diisopropylique

Source : Wikipédia

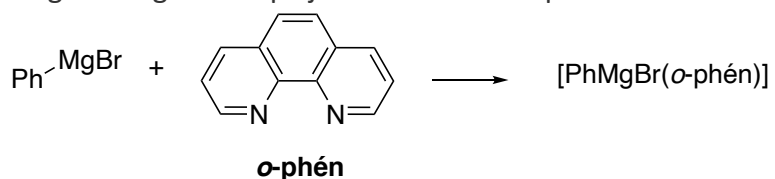
Éther diisopropylique	
	
Structure de l'éther diisopropylique	
Identification	
Nom UICPA	2-propan-2-yloxypropane
Synonymes	éther isopropylique
Apparence	liquide incolore volatil très inflammable à l'odeur d'éther ¹
Propriétés chimiques	
Formule	$C_6H_{14}O$ [isomères]
Masse molaire₂	$102,174\ 8 \pm 0,006\ 1\ \text{g/mol}$
	C 70,53 %, H 13,81 %, O 15,66 %
Propriétés physiques	
T° fusion	$-86\ ^\circ\text{C}$ ¹
T° ébullition	$69\ ^\circ\text{C}$ ¹
Solubilité	$12\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à $20\ ^\circ\text{C}$
Masse volumique	$0,72\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $20\ ^\circ\text{C}$
T° d'auto-inflammation	$405\ ^\circ\text{C}$ ¹
Point d'éclair	$< -20\ ^\circ\text{C}$ ¹
Limites d'explosivité dans l'air	entre 1 % et 21 % en volume (45 à $900\ \text{g/m}^3$) ¹
Pression de vapeur saturante	$175\ \text{hPa}$ à $20\ ^\circ\text{C}$

DOCUMENT 2 : Quelques propriétés d'organomagnésiens mixtes

Complexation d'un organomagnésien mixte par l'orthophénanthroline (*o*-phén)

D'après : <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/orgameta.htm>

L'ajout d'une petite quantité de bromure de phénylmagnésium à une solution d'orthophénanthroline (*o*-phén) dans l'éther diéthylique conduit à une coloration rose saumon de celle-ci. Cette coloration est due à la formation d'un complexe entre l'orthophénanthroline qui joue le rôle de donneur d'électrons et l'organomagnésien qui joue le rôle d'accepteur d'électrons.



[PhMgBr(*o*-phén)] : complexe de couleur rose en solution dans l'éther diéthylique



Propriété acido-basique :

Le pK_a du couple RMgX/R-H est de l'ordre de 40-50.

DOCUMENT 3 : Banque de réactions

Transformations		Réactifs
$R_1-CH_2OH \longrightarrow R_1-CHO$		$n-Pr_4N^+, RuO_4^-$ (cat), NMO
$R_1-CH_2OH \longrightarrow R_1-C(=O)OH$		$KMnO_4$
$R_1-CH_2OH \longrightarrow R_1-C(=O)OH$		CrO_3 (aq), H_2SO_4 , acétone
$R_1-CH=C(R_2)R_3 \longrightarrow R_1-CHO + R_2-C(=O)R_3$		OsO_4 (cat), $NaIO_4$
$R_1-CH=CH_2 \longrightarrow R_1-CH=CH-R_2$		$Pd(OAc)_2$, PPh_3 , R_2Br
$R_1-CH_2Br \longrightarrow R_1-CH=CH-R_2$		1) PPh_3 2) $NaNH_2$ 3) R_2CHO
$R_1-CH=CH_2 \longrightarrow R_1-CH(OH)-CH_2OH$		$KMnO_4$, à froid
$R_1-CH=CH_2 \longrightarrow R_1-CH_2-CH_3$		Pd/C (cat), H_2 (g)
$R_1-CH_2OH \longrightarrow R_1-CH_2OTBS$		$t-BuMe_2SiCl$ (TBSCl), Imidazole

Déprotections sélectives d'alcool

$R_1-CH_2OTBS \longrightarrow R_1-CH_2OH$		Bu_4N^+, F^-
$R_1-CH_2OMe \longrightarrow R_1-CH_2OH$		HI
$R_1-CH_2OCH_2Ph \longrightarrow R_1-CH_2OH$		Pd/C (cat), H_2 (g)

DOCUMENTS SUSCEPTIBLES D'ÊTRE FOURNIS

PENDANT LE TEMPS DE PASSAGE

DOCUMENT 4 : Dosage colorimétrique d'un alcool

On prélève de 5 mL de solution d'alcool B à doser. On ajoute 1,5 mmol d'organomagnésien CH_3MgI .

À la solution précédente, on ajoute quelques grains d'orthophénantroline (σ -phén). On observe l'apparition d'une couleur rose saumon.

On verse à la burette une solution d'un alcool $\text{R}'\text{OH}$ dans le toluène de concentration $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume équivalent est de 10,0 mL.

DOCUMENT 5 : Aides à la synthèse

