ÉCOLE POLYTECHNIQUE

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

CONCOURS D'ADMISSION 2003 FILIÈRE PC

# COMPOSITION DE CHIMIE

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices **n'est pas** autorisée.
*L'épreuve comporte **deux problèmes indépendants**.*

⋆ ⋆ ⋆

## Premier problème

## Étude d'une source chimique de dioxygène singulet : le système $MoO_4^{2-}/H_2O_2$

Données Numériques

Terme [(RT/F) ln 10] à 298 K : 0,060 V

Potentiels standard d'oxydoréduction (en V)

| couple | $H^+/H_2$ | $O_2/H_2O(l)$ | $Mo^{3+}/Mo(s)$ | $MoO_3(s)/Mo^{3+}$ | $MoO_4^{2-}/Mo(s)$ | $H_2O_2/H_2O(l)$ | $O_2/H_2O_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E^\circ$ | 0,00 | 1,23 | -0,20 | 0,32 | 0,15 | 1,77 | 0,69 |

$pK_a$ du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) $H_2O_2$ : 11,6.

Le terme dioxygène « singulet »[1], noté $^1O_2$, désigne le premier état excité de la molécule de dioxygène ; il possède un excès d'énergie par rapport au dioxygène fondamental « triplet »[1], noté $^3O_2$ ou plus simplement $O_2$. C'est un réactif de synthèse organique très sélectif qui donne en particulier lieu à des réactions de cycloaddition avec une large variété de composés. Habituellement produit par photosensibilisation, $^1O_2$ peut aussi être généré efficacement par action d'un molybdate alcalin sur le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) en milieu aqueux basique.

[1]Les qualificatifs « singulet » et « triplet » sont donnés ici sans justification. Il n'est pas utile d'en comprendre le sens dans le cadre du problème.



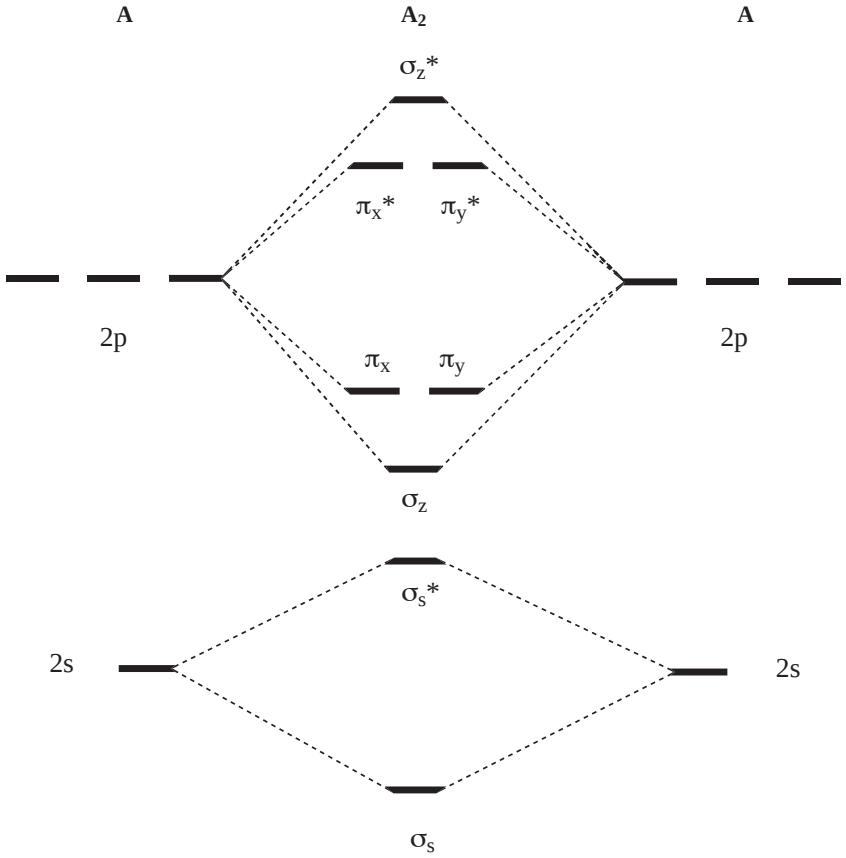
Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

## I - Étude atomistique et stabilité thermodynamique

**1.** Le dioxygène singulet $^1O_2$.

Les propriétés des états électroniques excités du dioxygène peuvent s'interpréter correctement en utilisant le diagramme des orbitales moléculaires de $O_2$.

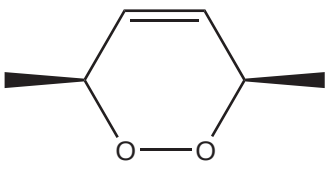
**a)** Rappeler la configuration électronique de l'atome d'oxygène. On donne ci-dessous le diagramme simplifié des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires constituées à partir des éléments de la deuxième ligne de la classification périodique.




Préciser l'occupation de chacune des orbitales dans l'état fondamental de la molécule $O_2$. Calculer l'indice de liaison associé à ce dernier.

**b)** L'écriture de Lewis de la molécule $O_2$ respectant la règle de l'octet est-elle en accord avec la configuration électronique précédente ?

**c)** Quelles configurations électroniques proches en énergie peut-on envisager a priori pour $^1O_2$ ?




**d)** $^1O_2$ réagit avec le $(E,E)$-hexa-2,4-diène pour donner quantitativement le composé ci-contre. Donner un nom et un mécanisme pour cette réaction.



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

**2.** L'élément molybdène.

**a)** Le molybdène Mo est un métal de numéro atomique Z = 42. Indiquer sa position dans la classification périodique, puis donner le remplissage attendu des couches de valence ns et (n-1)d dans l'état fondamental. Quelle autre configuration peut-on envisager sachant que les niveaux ns et (n-1)d sont d'énergies voisines ?

**b)** Le diagramme potentiel-pH simplifié du système molybdène-eau est présenté sur la *Figure 1*. Il est limité aux espèces les plus stables : Mo(s), $Mo^{3+}$(aq), $MoO_2$(s), $MoO_3$(s), $HMoO_4^-$(aq) et $MoO_4^{2-}$(aq).

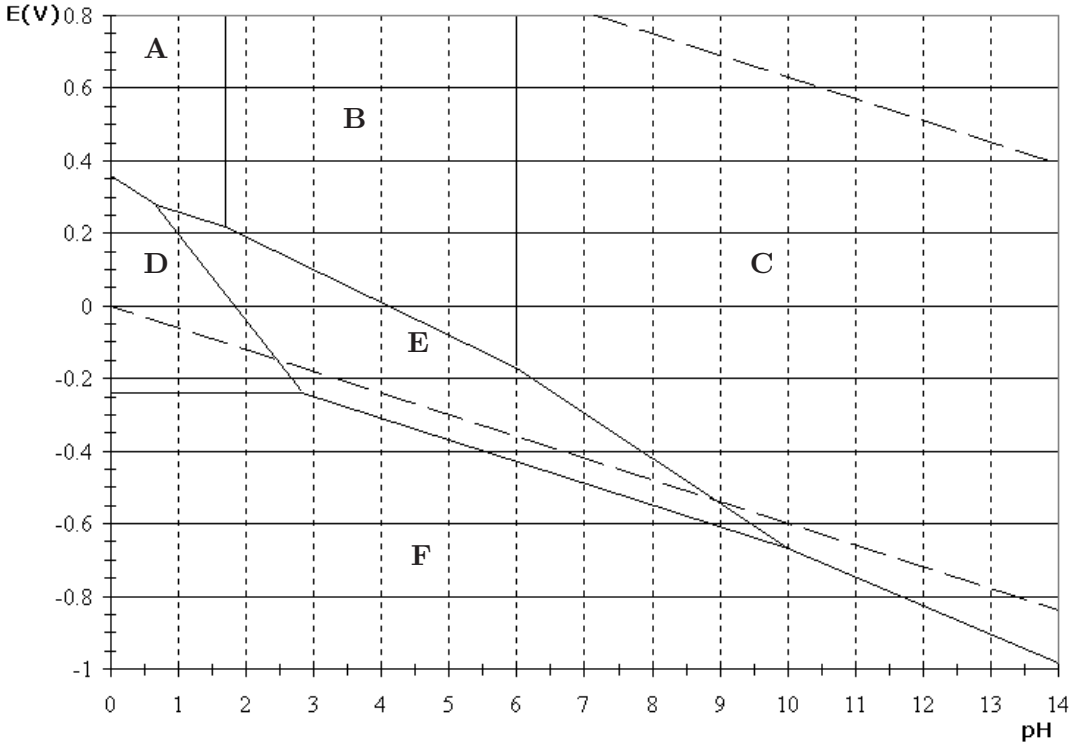



*Figure 1*

Les conventions adoptées pour le tracé de ce diagramme sont les suivantes :

- la concentration totale en élément molybdène dissous est égale à $C_{tot}$,
- à la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément Mo dans chacune des espèces sont les mêmes.

Indiquer pour chacun des domaines $(\mathbf{A}, \mathbf{B}, \dots)$ du diagramme l'espèce chimique auquel il correspond, en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence (espèce solide) ou de prédominance (espèce dissoute), en justifiant brièvement les réponses et sans reproduire le diagramme.

**c)** Déduire du diagramme la valeur approchée de la concentration utilisée $C_{tot}$. Déduire de même la constante d'acidité du couple acido-basique impliquant l'ion molybdate.



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

**d)** Sur le diagramme ont été portées en pointillés les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces droites en utilisant les conventions habituelles.

Indiquer lesquels des domaines précédents correspondent à une zone de corrosion, d'immunité ou de passivité du métal. Jusqu'à quel pH la passivation du métal est-elle envisageable ? On admettra qu'une couche d'oxyde peut protéger le métal.

**e)** Que se passe-t-il si on ajoute une base forte à une solution aqueuse désaérée d'une suspension de dioxyde de molybdène ? Écrire les équations-bilan correspondantes.

## II - Étude cinétique et mécanistique

En milieu aqueux basique, l'ion molybdate catalyse la production de $^1O_2$ à partir d'eau oxygénée. En utilisant une molécule A appelée capteur qui fixe uniquement le dioxygène singulet, il est ainsi possible de doser la quantité de $^1O_2$ produite au cours de cette réaction.

**1.** Efficacité du système.

**a)** Donnez l'équation-bilan de formation de $^1O_2$ à partir de l'eau oxygénée catalysée par $MoO_4^{2-}$. Comment s'appelle ce type de réaction ?

**b)** La cinétique de la peroxydation de A par une source produisant à vitesse $v_f$ *constante* de l'oxygène singulet $^1O_2$ peut être décrite de la façon suivante :

- Formation de $^1O_2$ : source de $^1O_2 \longrightarrow {}^1O_2$
  (étape se déroulant à vitesse constante $v_f$, et que l'on ne cherchera pas à expliciter plus avant),
- Désactivation de $^1O_2$ par le solvant : $^1O_2 \xrightarrow{k_d} {}^3O_2$
- Fixation de $^1O_2$ par le capteur : $^1O_2 + A \xrightarrow{k_{fix}} AO_2$
  (actes élémentaires où $k_d$ et $k_{fix}$ désignent les constantes de vitesse des réactions correspondantes).

En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S.), établir la vitesse de disparition de A en fonction de la vitesse $v_f$ de formation de $^1O_2$. Indiquer si la réaction admet un ordre. Discuter ces résultats en fonction de la valeur des constantes de vitesse.

**c)** Montrer qu'à l'instant t, la quantité totale de $^1O_2$ produit est proportionnelle à : $[A]_0 - [A]_t + \beta \ln([A]_0/[A]_t)$ où $[A]_0$ et $[A]_t$ sont les concentrations du capteur à l'instant initial $t = 0$ et à l'instant t, et $\beta$ une constante à déterminer.



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

**d)** La *Figure 2* représente les résultats d'une série de mesures, à un instant $t_1$ fixé, pour différentes concentrations initiales $[A]_0$ du capteur, des quantités $X$ et $Y$ définies par :

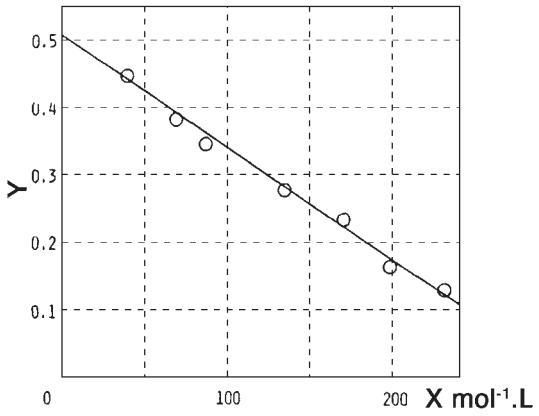



*Figure 2*

$$Y = ([A]_0 - [A]_{t_1})/([H_2O_2]_0 - [H_2O_2]_{t_1}),$$

$$X = \ln([A]_0/[A]_{t_1})/([H_2O_2]_0 - [H_2O_2]_{t_1}).$$

Les concentrations $[A]_{t_1}$ sont mesurées par chromatographie. $[H_2O_2]_{t_1}$ est la concentration en eau oxygénée à l'instant $t_1$. Conditions : $t_1 = 1$ h, $[MoO_4^{2-}]_0 = 10^{-3}$ mol.L$^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 20 \times 10^{-3}$ mol.L$^{-1}$.

Quelle méthode peut-on utiliser pour doser la quantité d'eau oxygénée dans la solution ? Relier Y au rendement en $^1O_2$ du système $H_2O_2/MoO_4^{2-}$ puis évaluer graphiquement la constante $\beta$. Que peut-on en conclure quant à la réaction de capture de $^1O_2$ ? Que représente la valeur extrapolée pour X = 0 ? En déduire l'efficacité du système $H_2O_2/MoO_4^{2-}$ pour la production de dioxygène singulet.

**2.** Étude par RMN du $^{95}$Mo des solutions de molybdate-eau oxygénée.

Cette étude a pour but de déterminer le précurseur actif de la production de $^1O_2$.

*Remarque préliminaire :*

*La RMN du $^{95}$Mo est analogue à celle du proton sans couplage avec les noyaux des atomes voisins. Un pic identifie une espèce comportant un seul noyau de $^{95}$Mo.*

Les spectres de RMN de l'isotope $^{95}$Mo d'une solution à 1 mol.L$^{-1}$ de molybdate de sodium à 0°C, en présence de quantités d'eau oxygénée variables, sont présentés sur la *Figure 3* ci-contre (spectres (b) à (g)), le pH résultant étant également mesuré. Le spectre (a) est obtenu en dissolvant 1 mole de tétraperoxomolybdate de sodium $Na_2MoO_8, 4H_2O$ dans de l'eau oxygénée 12,5 mol.L$^{-1}$.

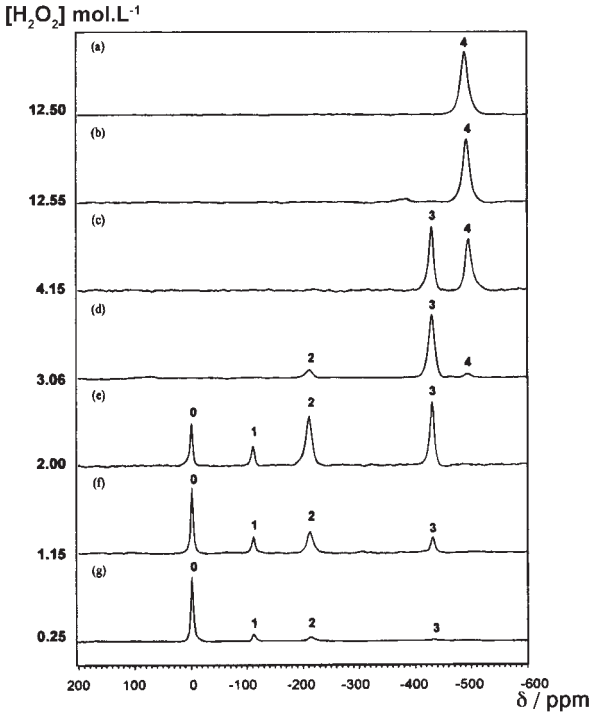



*Figure 3*



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

**a)** Identifier les pics 0 à 4, en indiquant à quelles espèces, de formule brute $\left(\mathrm{Mo(O_2)_nO_{4-n}}\right)^{2-}$, ils correspondent. Justifier ces attributions. Aucun couplage du $^{95}$Mo avec l'oxygène n'est à envisager ici.

**b)** Écrire les équilibres successifs (1) à (4), qui traduisent la formation des peroxomolybdates à partir de molybdate et d'eau oxygénée. On appelera $K_i$ $\{i = 1$ à $4\}$ les constantes des équilibres correspondants.

**c)** Le graphe de la *Figure 4* donne la fraction en moles de chaque espèce en fonction de la concentration totale en eau oxygénée ; les *points expérimentaux* sont obtenus à partir des spectres RMN $^{95}$Mo par intégration des pics correspondants : pic 0 : ■ ; pic 1 : ◊ ; pic 2 : ▲ ; pic 3 : ○ ; pic 4 : ●.

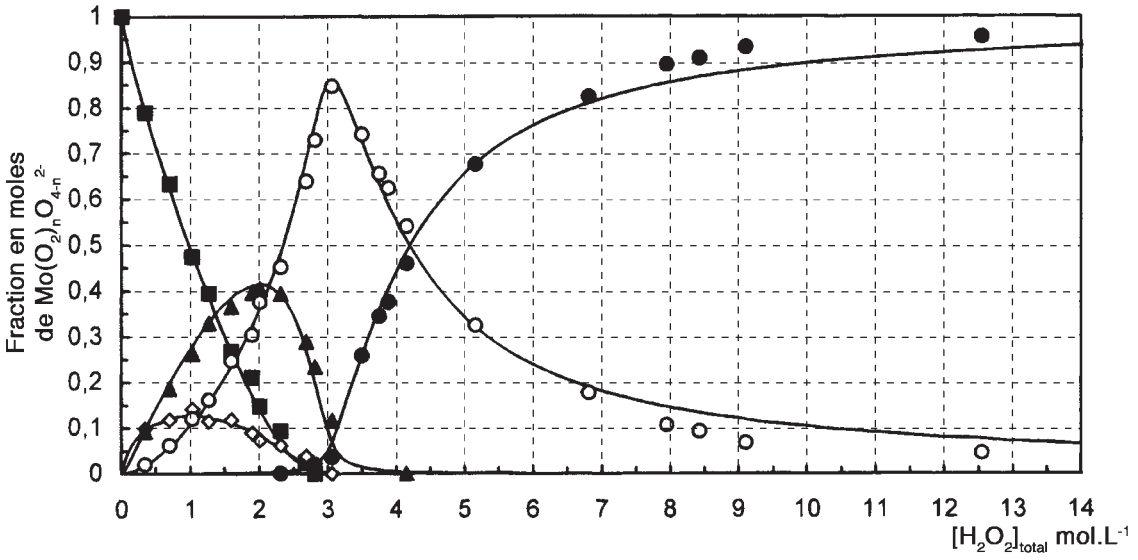



*Figure 4*

Montrer qu'il est possible d'évaluer assez précisément (erreur 10% maximum) à partir de ce graphe la constante $K_4$.

**d)** En partant du rapport $K_n/K_{n-1}$, que l'on exprimera, on détermine les valeurs suivantes des constantes $K_i$

| $i$ | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| $K_i$ | 170 | 1150 | 160 |

Que peut-on dire de la concentration de $H_2O_2$ libre en fonction de la concentration totale introduite ?



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

**3.** Le précurseur de $^1O_2$.

L'étude précédente permet d'identifier le peroxomolybdate responsable de la production de $^1O_2$. La courbe donnant la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée en fonction de la concentration introduite dans une solution de molybdate de concentration 1 mol.L$^{-1}$ est représentée sur la *Figure 5*.

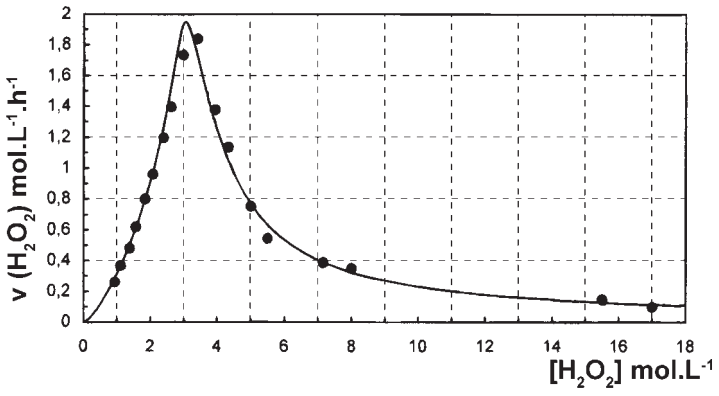



*Figure 5*

En déduire l'espèce active principalement responsable de la production d'oxygène singulet par le système $H_2O_2/MoO_4^{2-}$. Proposer une équation-bilan.

*Fin du premier problème*



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

## Deuxième problème

## Caractérisation et synthèse de l'acide shikimique

*La partie I doit être abordée en premier.*
*Les parties II et III peuvent être traitées dans un ordre quelconque.*

L'acide shikimique, qui sera noté **A**, de formule brute $C_7H_{10}O_5$, est un monoacide polyhydroxylé naturel, optiquement actif, précurseur biogénétique dans le règne végétal de plusieurs acides aminés fondamentaux, comme la L-tyrosine ou le L-tryptophane. Un $pK_a$ de 4,1 a été mesuré pour **A**, et les principales bandes observées dans son spectre infrarouge se situent à 3480, 3390, 3220 et 1680 $cm^{-1}$.

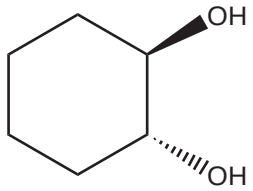
***Données infra-rouge*** ($\nu$, $cm^{-1}$)

| -OH (alcool) | -COOR (ester) | -CO-(cétone) | -COOH |
|---|---|---|---|
| 3650-3600 (libre)<br>3500-3250 (lié) | 1750-1730 | 1710 | 1700-1670 |

### I - Préliminaires

En milieu aqueux l'ion periodate $IO_4^-$ oxyde à froid les 1,2-diols en formant intermédiairement un ester periodique cyclique qui subit une ouverture pour conduire à la formation de deux groupements carbonyle et à un anion iodate $IO_3^-$.

***I***




**a)** Écrire dans le cas du $(R,R)$-cyclohexan-1,2-diol ***I*** l'équation-bilan correspondant à cette coupure oxydante en précisant la formule développée du *seul* produit organique obtenu. Que donnerait le composé méso, le $(R,S)$-cyclohexan-1,2-diol ***II***, soumis au même traitement ?

**b)** En présence de deux équivalents d'acide periodique, le glycérol (propan-1,2,3-triol) fournit un mélange de méthanal et d'acide méthanoïque. Donner la formule semi-développée des produits obtenus par action du premier équivalent d'acide periodique sur le glycérol.

**c)** Sachant qu'en milieu acide les aldéhydes additionnent facilement une molécule d'eau pour conduire réversiblement à un diol géminé, c'est-à-dire un 1,1-diol, justifier la formation d'acide méthanoïque lors de la coupure oxydante du glycérol. Proposer un mécanisme pour la réaction de formation du 1,1-diol.

**d)** Les 1,2-diols peuvent être protégés de l'oxydation par chauffage préalable avec de l'acétone (propanone) en présence d'un acide et d'un déshydratant. Le diol ***II*** réagit ainsi beaucoup plus facilement et rapidement que le diol ***I*** avec la propanone pour donner un composé bicyclique ***III***, de formule brute $C_9H_{16}O_2$. Écrire l'équation-bilan correspondant à la formation de ***III***, dont la formule semi-développée sera précisée. Comment s'appelle cette réaction ? On ne cherchera pas à justifier la différence de réactivité des deux diols vis-à-vis de la propanone.



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

## II - Caractérisation de l'acide shikimique (formule brute $C_7H_{10}O_5$)

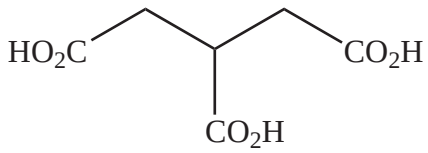
**1.** Lorsque l'acide shikimique **A** est traité par quatre équivalents d'iodure de méthylmagnésium dans le diéthoxyéthane anhydre, un dégagement de quatre équivalents de méthane est observé, le produit de départ étant récupéré inchangé après hydrolyse acide.

**a)** Préciser le nombre d'insaturations du composé **A**, sachant que **A** contient un cycle carboné.

**b)** À quel type de réaction avec l'iodure de méthylmagnésium donnent lieu les groupements fonctionnels de **A** ? Écrire schématiquement cette réaction sur un des groupements de **A**.

**c)** En déduire la nature et le nombre des groupements fonctionnels oxygénés présents dans **A**.

**2.** Dans les conditions de l'hydrogénation catalytique **A** donne principalement un monoacide **B** de formule brute $C_7H_{12}O_5$. Le traitement de l'*ester méthylique* de **B**, noté **C**, par deux équivalents d'acide periodique (voir question **I-b**)) donne naissance à une molécule d'acide méthanoïque et à un composé **D**, de formule brute $C_7H_{10}O_4$, qui peut être aisément oxydé en un diacide **E** achiral. Ce dernier fournit par saponification, suivie de neutralisation, le triacide **F**.




**F**

**a)** Quelle information apporte l'obtention du monoacide **B** ? Attribuer toutes les insaturations de **A**.

**b)** Déduire de cette série de réactions les formules semi-développées de **E** et **D**.

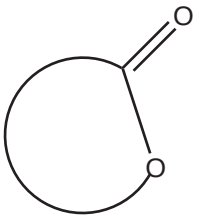
**c)** Proposer une formule semi-développée pour **C**, en justifiant.

**d)** L'acide shikimique **A** n'étant pas susceptible de présenter le phénomène de tautomérie céto-énolique, en déduire sa formule stérique *plane*. Combien de stéréoisomères peuvent correspondre à cette formule ?

**3.** Par chauffage en présence d'une trace d'acide, le monoacide **B** conduit à une lactone cyclique **G**, de formule brute $C_7H_{10}O_4$, optiquement active, et qui demeure inattaquée par l'acide periodique.



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.




**G**

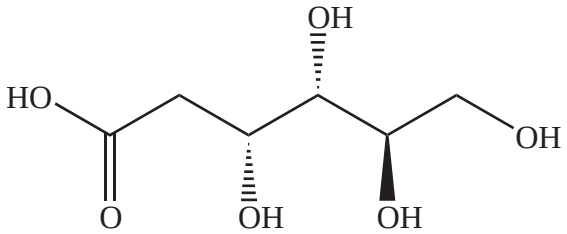
**a)** Représenter les deux énantiomères de la lactone **G** qui sont compatibles avec ces informations. Indiquer leurs carbones asymétriques ainsi que la configuration absolue de ces derniers.

**b)** Quelles sont les formules semi-développées possibles envisageables pour l'acide shikimique **A** ? Préciser les relations d'énantiomérie ou de diastéréoisomérie existant entre ces isomères.

**4.** Afin de déterminer complètement sa structure, l'acide **A** est alors traité dans un excès de méthanol en milieu acide pour fournir le composé **H**, qui est ensuite agité dans de la propanone en présence d'une trace d'acide pour donner naissance à **I**, de formule brute $C_{11}H_{16}O_5$ (voir question **I-d**)). Ce dernier est finalement soumis à un chauffage avec de l'anhydride éthanoïque (noté $Ac_2O$) dans la pyridine, ce qui permet d'obtenir **J**, de formule brute $C_{13}H_{18}O_6$.

Écrire sur un des composés proposés pour **A** les réactions de protection conduisant à **J** en donnant les formules semi-développées de tous les produits intermédiairement obtenus de **H** à **J**.

**5.** L'action sur **J** d'un peracide tel que $CH_3CO_3H$ engendre un intermédiaire **K** qui évolue spontanément dans le milieu acide aqueux pour donner **L**. Ce dernier traité par l'acide periodique conduit à **M** de formule brute $C_{13}H_{18}O_8$. Une oxydation de **M** par le brome dans l'acide éthanoïque, réactif qui est connu pour provoquer une décarboxylation *oxydante* des $\alpha$-cétoesters (donc transformer le motif $-CO$-COOR en $-C$OOH), fournit l'acide **N** de formule brute $C_{11}H_{16}O_7$. Une réduction ultérieure de **N** par le borohydrure de sodium, $NaBH_4$, suivie d'une hydrolyse totale au reflux d'acide chlorhydrique aboutit alors à l'acide D-2-désoxygluconique **O**, dont la formule topologique est donnée ci-après :




**O**

**a)** Donner la formule semi-développée de l'intermédiaire **K**, puis celle du produit **L**, en précisant son mécanisme d'obtention à partir de **K**.

**b)** Donner les structures des composés **M** et **N**.

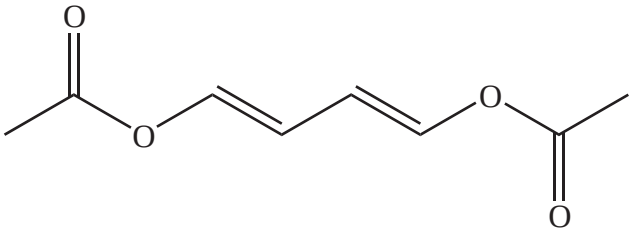
**c)** Déduire de la dernière séquence de réactions ci-dessus et de la formule topologique de **O**, la structure stérique exacte de l'acide shikimique **A**.



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

## III - Synthèse de l'acide shikimique

**1.** L'acide **A** dont la structure a été déterminée dans la première partie a été synthétisé de manière élégante à partir du $(E,E)$-1,4-diacétoxybuta-1,3-diène, qui possède la formule semi-développée ci-dessous :




Ce diester est chauffé dans le toluène à 90°C en présence d'une quantité équimoléculaire d'acide prop-2-énoïque pour conduire à la formation d'un mélange de produits qui ont tous la même formule brute $C_{11}H_{14}O_6$. Par deux recristallisations successives, un produit majoritaire **P** racémique est aisément obtenu pur ; on constate qu'il ne présente pas d'activité optique. Une analyse des constantes de couplage de **P** en RMN du proton permet d'attribuer une configuration cis (par rapport au cycle formé) des groupements $OCOCH_3$ et $CO_2H$ voisins.

**a)** Donner le nom et le mécanisme de la réaction ci-dessus.

**b)** Représenter les configurations possibles des produits obtenus selon la face du diène et de l'acide propénoïque attaquée.

**c)** Indiquer pourquoi il est possible de séparer **P** du mélange par recristallisation.

**d)** Identifier **P** et préciser les atomes de carbone asymétrique.

**2.** La fonction acide du composé **P** est transformé par action du diazométhane $CH_2N_2$ dans l'éthoxyéthane (la connaissance de cette réaction n'est pas exigée) en un ester méthylique **Q** qui est ensuite traité par du tétraoxyde d'osmium dans du tétrahydrofuranne. L'hydrolyse réductrice de l'ester osmique formé par une solution aqueuse de sulfite de sodium permet d'engendrer un seul produit **R**, qui est alors agité dans l'acétone en présence d'acide *para*toluènesulfonique, pour donner naissance à **S**, de formule brute $C_{15}H_{22}O_8$.

**a)** Pourquoi n'est-il pas possible d'utiliser des conditions classiques (agitation dans le méthanol acidifié par exemple) pour préparer l'ester méthylique **Q** ?

**b)** Donner la formule développée de **R**, sachant que les trois substituants initiaux portés par le cycle sont du même côté du plan. Préciser la stéréochimie de la réaction qui a conduit à sa formation. Justifier brièvement, en faisant appel à des considérations stériques, le fait qu'un seul produit soit effectivement obtenu.

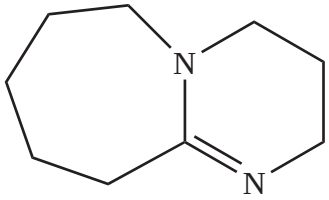
**c)** Préciser la formule topologique du composé **S**.

**3. S** chauffé dans l'éthoxyéthane en présence d'une base non nucléophile encombrée comme le **DBU** représentée ci-après, fournit, par une réaction d'élimination, à côté d'un acétate, un



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

produit **T**, de formule brute $C_{13}H_{18}O_6$. Ce dernier finalement chauffé dans une solution aqueuse d'acide éthanoïque puis saponifié avec de la soude aqueuse à température ambiante et enfin hydrolysé en milieu acide conduit à l'acide shikimique **A**.




**DBU**

**a)** Identifier l'hydrogène le plus acide de **S**. En déduire les formules semi-développées de **T** et du sel formé.

**b)** Pourquoi faut-il utiliser une base non-nucléophile pour obtenir **T** ?

**c)** Écrire l'intermédiaire obtenu lors du chauffage de **T** dans l'acide éthanoïque aqueux, puis donner la formule semi-développée de **A**.

**d)** Cette synthèse est-elle énantiosélective ?

* *
*



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

**Rapport de MM. Franck ARTZNER et Narcis AVARVARI, correcteurs.**

L'épreuve de chimie comportait deux parties : la première relative à l'étude atomistique de l'oxygène et du molybdène, à la stabilité thermodynamique du système molybdène-eau et à l'étude cinétique et mécanistique de la production de l'oxygène singulet catalysée par du molybdate ; la deuxième partie proposait la caractérisation puis la synthèse de l'acide shikimique.

Le premier problème faisait appel à la connaissance de notions d'atomistique, des diagrammes potentiel-pH, de cinétique, avec en particulier l'approximation de l'état quasi-stationnaire, et de thermodynamique des équilibres en phase aqueuse, dont l'étude passait également par une analyse de spectres RMN.

Le deuxième problème nécessitait la connaissance des réactions classiques en chimie organique et surtout leur application dans la synthèse des produits naturels, ainsi que la maîtrise des outils liés à la stéréochimie des composés organiques et aux mécanismes réactionnels.

La plupart des candidats a essayé de traiter les deux parties avec plus ou moins de succès, mais seulement quelques-uns ont réussi à obtenir la note maximale pour le problème de chimie organique et pratiquement personne n'a réussi à résoudre complètement le premier problème. Malheureusement nous avons pu noter une baisse importante du niveau des copies par rapport à l'année précédente. Deux candidats seulement ont traité correctement plus de 85% de l'épreuve, ayant ainsi obtenu la note maximale de 20/20, et deux copies ont été sanctionnées par des notes éliminatoires.

La répartition des notes est la suivante :

| | |
|---|---|
| $0 \leq \mathrm{N} < 4$ | 3% |
| $4 \leq \mathrm{N} < 8$ | 22% |
| $8 \leq \mathrm{N} < 12$ | 41% |
| $12 \leq \mathrm{N} < 16$ | 29% |
| $16 \leq \mathrm{N} < 20$ | 5% |

Le pourcentage de réponse correcte aux questions est indiqué entre parenthèses pour chaque question.

## Premier problème

### Étude d'une source chimique de dioxygène singulet : le système $MoO_4^{2-}/H_2O_2$

Ce problème comprend deux parties indépendantes. La première consiste en l'analyse électronique de l'atome et la molécule d'oxygène, ainsi que de l'élément molybdène, et dans l'étude des diagrammes potentiel-pH (diagrammes de Pourbaix) du système molybdène-eau. La deuxième partie propose dans un premier temps une étude cinétique de la production de l'oxygène singulet, catalysée par l'ion molybdate, ensuite le mécanisme de ce processus doit être discuté en fonction des spectres RMN $^{95}$Mo et du diagramme de prédo-



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

minance des différentes espèces. Cette deuxième partie a posé beaucoup plus de problèmes aux candidats que la première partie.

## I. Étude atomistique et stabilité thermodynamique

**1.a)** Généralement ce premier point n'a pas posé de problème (83%).

**1.b)** Le formalisme de Lewis est bien connu par les candidats (87%).

**1.c)** Les configurations électroniques des états excités les plus probables de la molécule d'oxygène ont rarement été correctement indiquées (7%).

**1.d)** La majorité des candidats a indiqué qu'il s'agissait d'une réaction de cycloaddition de Diels-Alder, avec le mécanisme correspondant (69%).

**2.a)** La structure électronique du molybdène est bien connue (82%).

**2.b)** Le diagramme de Pourbaix potentiel-pH du système molybdène-eau a été bien expliqué au moins en partie par plus des trois quarts des candidats (82%). Il est quand même très agréable de trouver aussi dans certaines copies des justifications aux réponses données.

**2.c)** La lecture correcte des valeurs numériques sur le diagramme et le choix judicieux des couples redox n'ont été faits que par la moitié des candidats (51%). Parfois des erreurs grossières de calcul ont été trouvées dans les copies.

**2.d)** Cette question faisant appel à des notions de cours s'est avérée trop difficile pour deux tiers des candidats.

**2.e)** Seulement 23% des candidats ont donné la réaction redox correcte, impliquant le dégagement d'hydrogène. Pour la bonne réponse il suffisait de regarder attentivement le même diagramme dans la zone des potentiels très basiques.

## II. Étude cinétique et mécanistique

**1.a)** La réaction de dismutation de l'eau oxygénée n'est visiblement pas très bien connue par les candidats (23%).

**1.b)** Même si la condition de l'état quasi-stationnaire en cinétique est assez bien connue, peu de candidats l'ont correctement appliquée pour trouver que la réaction n'admettait pas d'ordre simple. Généralement les même candidats ont discuté les cas limite en fonction des constantes de vitesse (27%).

**1.c)** Une intégration de la relation trouvée précédemment a permis à un tiers des candidats de démontrer la relation et de trouver la constante $\beta$ comme un rapport de deux constantes de vitesse.

**1.d)** Ce point a été correctement traité par seulement quelques candidats (moins de 1%). Sa principale difficulté consistait dans le choix de l'expression du rendement de



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.

production de l'oxygène singulet par rapport à l'eau oxygénée consommée.

**2.a)** Cet exercice d'attribution de signaux RMN à différentes espèces a posé quand même des problèmes. Probablement beaucoup de candidats ont été impressionnés par le fait qu'il s'agissait de la RMN d'un noyau « exotique » ($^{95}$Mo), alors qu'il était stipulé dans le texte que le principe était le même que dans la RMN du proton (39%).

**2.b)** Il fallait bien faire attention qu'il s'agissait d'équilibres successifs, donc pour chaque équilibre une seule mole d'eau oxygénée entrait en jeu (22%).

**2.c)** Très peu de candidats (1%) ont trouvé la valeur correcte pour la constante $K_4$. Il fallait tenir compte dans le calcul de la consommation d'eau oxygénée dans les différents équilibres.

**2.d)** Seulement 2% des candidats ont répondu à cette question, qui n'était pas difficile à condition d'avoir trouvé les expressions pour les constantes successives.

**3.** Par comparaison des figures 4 et 5 on peut trouver facilement quelle est l'espèce molybdate active. Très peu (1%) de candidats sont arrivés à ce stade final du problème et y ont répondu correctement.

## Deuxième problème

## Caractérisation et synthèse de l'acide shikimique

Après une partie préliminaire commune, deux parties indépendantes font le cœur du problème qui s'intéresse à l'acide shikimique. La première partie est basée sur l'analyse de réactions chimiques permettant la « dégradation » chimique controlée de l'acide shikimique jusqu'à des molécules dont on connaît parfaitement la stéréochimie et les propriétés physiques. Cette approche historique permet de caractériser de manière univoque la structure chimique de l'acide shikimique. La deuxième partie est une synthèse du mélange racémique de l'acide shikimique faisant appel à des réactions chimiques classiques ou introduites dans la partie préliminaire.

### I. Préliminaires

**a)** La coupure oxydante de deux diols par l'acide periodique a posé beaucoup de problèmes (34%).

**b)** Du formaldéhyde et un $\beta$-hydroxy-aldéhyde sont formés (53%).

**c)** Peu de candidat ont alors compris que la formation d'un acétal intermédiaire donnait les produits indiqués (35%).

**d)** La formation d'un acétal permet de protéger les diols (65%).

### II. Caractérisation de l'acide shikimique

**1.a)** Un simple calcul donne le résultat (65%).



Extrait gratuit de document, le document original comporte 43 pages.