

X Chimie PC 2003 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Héroult (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Florence Darbour (ENS Lyon) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

Cette épreuve se compose de deux parties indépendantes et de longueurs équivalentes. Il est bon de signaler que le problème ne peut pas être intégralement traité dans le temps imparti.

La première partie, de chimie générale, est l'étude d'une source chimique de dioxygène singulet, le système $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$. Aucune connaissance préalable du dioxygène singulet n'est nécessaire pour traiter le problème. On commence par établir le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxygène et on discute de celui du dioxygène singulet, premier état excité. La stabilité thermodynamique de l'élément molybdène est abordée par l'intermédiaire d'un diagramme potentiel-pH qu'il faut compléter. Dans un deuxième temps, on réalise une étude cinétique du phénomène de formation et de capture du dioxygène singulet. Le mécanisme est étudié par résonance magnétique nucléaire (RMN) du molybdène 95 afin de déterminer précisément l'intermédiaire réactionnel réellement impliqué dans la formation de dioxygène singulet. Cette partie, extrêmement originale et intéressante, réussit à poser des questions simples dans le cadre du programme, et à les appliquer à une étude de phénomènes très complexes. La difficulté de cette partie est croissante, allant d'applications très classiques du cours à des questions de réflexion, en fin de partie, assez difficiles.

La deuxième partie de l'épreuve est un problème de chimie organique. Il s'agit de la caractérisation et de la synthèse d'un monoacide polyhydroxylé, l'acide shikimique, précurseur biogénétique naturel de plusieurs acides aminés dans le monde végétal. Cette partie se décompose en trois étapes. La première est la présentation de la réaction des ions periodate avec les 1,2-diols, qui est utilisée par la suite. Dans un deuxième temps, le sujet nous guide par une suite de réactions visant à caractériser l'acide shikimique. Enfin, une synthèse totale de ce composé est proposée dans la troisième étape. Cette partie nécessite une connaissance globale du programme de chimie organique. Elle est plus orientée sur les séquences de synthèse que sur la description des mécanismes réactionnels mis en jeu. D'une difficulté moyenne, elle nécessite cependant des considérations stéréochimiques approfondies.

INDICATIONS

Premier problème

- I.1.b S'intéresser aux propriétés magnétiques du dioxygène.
- I.1.c L'état singulet est le **premier** état excité.
- I.2.a Écrire la configuration électronique du molybdène pour connaître sa position dans la classification périodique.
- I.2.b Écrire les nombres d'oxydation du molybdène dans les différents composés.
- I.2.c Se placer sur les frontières du diagramme. L'ion molybdate est MoO_4^{2-} .
- I.2.d Étudier la stabilité de l'espèce vis-à-vis de l'eau pour déduire les zones de corrosion, d'immunité ou de passivité.
- II.1.c Écrire la quantité totale de $^1\text{O}_2$ formée en fonction des concentrations des espèces présentes et penser à négliger l'un des termes.
- II.1.d Exprimer le rendement en $^1\text{O}_2$ en fonction de Y et X.
- II.3 À quelle courbe de fraction molaire la courbe de vitesse de décomposition donnée ressemble-t-elle ?

Deuxième problème

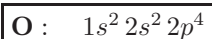
- I.c Le mécanisme est analogue à celui de l'acétalisation.
- II.1.b Les organomagnésiens sont des bases très fortes.
- II.2.c Faire une rétrosynthèse à partir de **D** et de l'acide méthanoïque ; bien séparer l'action des deux équivalents d'ions periodate.
- II.3.a **G** ne présente pas de fonction 1,2-diol, et se trouve en conformation bateau.
- II.3.b Écrire la stéréochimie de **B** avec des formes bateau.
- II.5.a Les peracides forment des époxydes.
- III.1.c Des diastéréoisomères possèdent des propriétés physiques différentes.
- III.1.d Bien garder à l'esprit que **P** est un produit racémique.
- III.2.b Le tétraoxyde d'osmium forme des 1,2-diols.
- III.3.a L'hydrogène le plus acide est le plus proche des groupements les plus électro-attracteurs.

PREMIER PROBLÈME

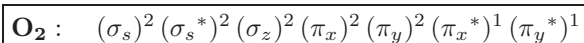
ÉTUDE D'UNE SOURCE CHIMIQUE DE DIOXYGÈNE SINGULET :
LE SYSTÈME $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$

I. Étude atomistique et stabilité thermodynamique

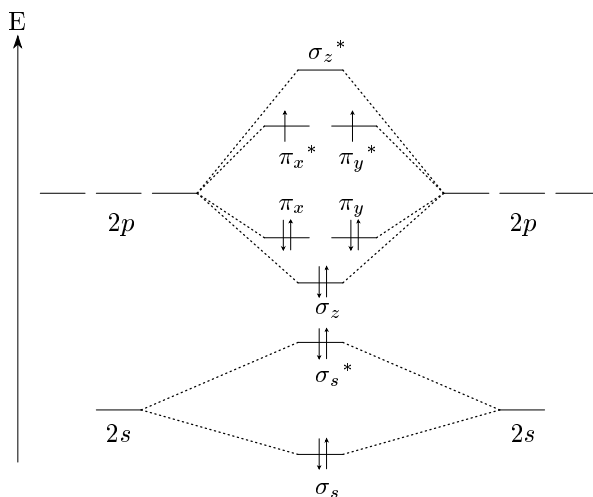
I.1.a Le numéro atomique de l'oxygène est $Z = 8$; sa configuration dans l'état fondamental est la suivante :



Le diagramme d'orbitales moléculaires donné met en jeu les orbitales $2s$ et $2p$. Chaque atome d'oxygène apporte six électrons. Pour la molécule de dioxygène, il y a donc douze électrons à placer dans le diagramme. D'après le principe de stabilité, on remplit les orbitales par ordre croissant d'énergie. La règle de Hund impliquant que le maximum d'électrons soient à spins parallèles, les orbitales π_x^* et π_y^* ne contiennent qu'un seul électron. La configuration électronique du dioxygène est alors



ce qui correspond au diagramme d'orbitales moléculaires suivant :



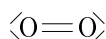
L'indice de liaison I_ℓ est donné par la demi-différence entre le nombre d'électrons dans des orbitales liantes et le nombre d'électrons dans des orbitales anti-liantes. Pour le dioxygène,

$$I_\ell = \frac{1}{2} (8 - 4)$$

soit

$$I_\ell = 2$$

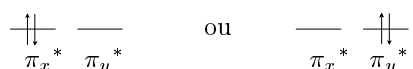
I.1.b La structure de Lewis du dioxygène est



Cette écriture est en accord avec l'indice de liaison du dioxygène puisqu'elle fait apparaître une liaison double entre les deux atomes d'oxygène. Cependant, elle laisse supposer que tous les électrons sont appariés, ce qui n'est pas le cas puisque les orbitales π_x^* et π_y^* ne sont occupées que par un seul électron. La structure de Lewis est donc en **désaccord** avec le paramagnétisme du dioxygène.

On dit qu'une molécule est diamagnétique lorsque tous ses électrons sont appariés et qu'elle est paramagnétique lorsqu'elle possède au moins un électron célibataire.

I.1.c L'état singulet désigne le premier état excité du dioxygène. On peut donc envisager les configurations électroniques suivantes :

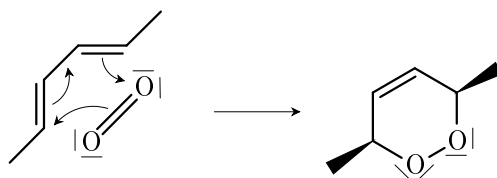


toutes les autres orbitales moléculaires n'étant pas modifiées par rapport à l'état fondamental. Ces deux configurations excitées sont, par symétrie, équivalentes.

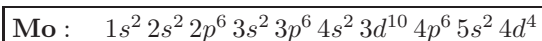
La transition $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ aboutit à un état excité supérieur. En effet, l'appariement des électrons dans une orbitale π^* nécessite moins d'énergie que cette transition.

Les termes singulet et triplet font référence à la dégénérescence de spin, $2s+1$, de la molécule. Pour l'état fondamental, il y a deux électrons célibataires donc $s = 2 \times 1/2 = 1$, soit une dégénérescence de 3 (**état triplet**). Pour le premier état excité, tous les électrons sont appariés donc $s = 0$, soit une dégénérescence de 1 (**état singulet**).

I.1.d La réaction est une **cycloaddition de type Diels-Alder**. Elle se déroule en une seule étape et le mouvement des électrons peut être représenté par le mécanisme suivant :



I.2.a Le molybdène a pour numéro atomique $Z = 42$. D'après la règle de Klechkowski, sa configuration électronique attendue est



Il se trouve donc sur la **cinquième ligne** et dans la **sixième colonne** de la classification périodique.