

Ce sont de beaux problèmes, qui permettent certainement à un corps enseignant vieillissant de se maintenir en forme intellectuelle, mais je pense qu'il manque quelques indications pour guider les candidats qui n'ont pas forcément une culture chimique très débordante par rapport au programme. Un exemple de ces « non dits » : le texte passe sans explication de périodate (I a) à acide périodique (I b)), ceci ne pose aucune difficulté à un chimiste mais peut bloquer un élève consciencieux .

Premier problème

I 1) a) fin en $\pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$. indice = 2

b) Au niveau de l'indice de liaison, il n'y a rien à redire.

c) Un élève doit répondre $\pi_x^{*2} \pi_y^{*0}$ ou $\pi_x^{*0} \pi_y^{*2}$, à moins qu'il n'ait, comme les marins, le spin à cœur.

Dans ce cas, il faudrait répondre la même configuration orbitale avec un spin global nul.

d) Diels Alder etc....

2 a) Position : en entrant au milieu à gauche. Métal de transition. $s^1 d^5$.

b) La question est délicate pour les élèves. Il faut d'abord voir que MoO_3 est acide par rapport à HMoO_4^- . Après tout va bien : F est Mo ; D Mo^{3+} , E MoO_2 ; A MoO_3 ; B HMoO_4^- et C MoO_4^{2-} .

c) La frontière F/D est à -0.24 V Ceci donne $C_{\text{tot}} = 0.01$ mol/L environ.

Le pKa du couple $\text{HMoO}_4^- / \text{MoO}_4^{2-}$ est à 6 (ce qui est plus confortable).

d) Pointillés : il ne faut pas désespérer Billancourt. F : immunité, E et A passivité et le reste corrosion. Pas de passivité au delà de pH 10.

e) MoO_2 se dismute en MoO_4^{2-} et Mo selon le bilan : $3 \text{MoO}_2 + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mo} + 2 \text{MoO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$. On peut également envisager, thermodynamiquement, l'oxydation du Molybdène en MoO_4^{2-} selon $\text{Mo} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + 3 \text{H}_2$. Il ne faut pas sommer ces deux bilans, à mon avis indépendants.

II

1) a) L'eau oxygénée se dismute selon $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} {}^1\text{O}_2$.

b) L'AEQS appliquée à ${}^1\text{O}_2$ donne : $[{}^1\text{O}_2] = \text{vf}/(k_d + k_{\text{fix}} [A])$.

Ceci donne $-d[A]/dt = k_{\text{fix}} [A] * \text{vf}/(k_d + k_{\text{fix}} [A])$. Si la désactivation est négligeable devant la fixation , l'ordre est nul, à l'inverse il est de 1 par rapport à A. Dans le cas général il n'y a pas d'ordre, ce qui est un comble pour une école militaire.

c) Question astucieuse, à mon avis. Il faut simplement évaluer la consommation de A et la formation de ${}^3\text{O}_2$. La consommation de A est évidente, par contre la création de ${}^3\text{O}_2$ l'est moins.

Nous avons : $d[{}^3\text{O}_2]/dt = k_d [{}^1\text{O}_2]$ et $-d[A]/dt = k_{\text{fix}} [A][{}^1\text{O}_2]$. Le quotient donne , après séparation des variables : $d[{}^3\text{O}_2] = -d[A]/[A] * (k_d/k_{\text{fix}})$. Une intégration donne, après prise en compte des valeurs

initiales : $[{}^3\text{O}_2]_t = \beta \ln ([A]_o/[A]_t)$ avec $\beta = k_d/k_{\text{fix}}$.

d) Nous avons $\frac{1}{2} ([\text{H}_2\text{O}_2]_o - [\text{H}_2\text{O}_2]_t) = [A]_o - [A]_t + \beta \ln ([A]_o/[A]_t)$. Ceci donne $Y = -\beta X + \frac{1}{2}$

L'eau oxygénée est dosable par oxydo-réduction. Y est à un facteur 2 près le rendement de l'opération production/ fixation de ${}^1\text{O}_2$.

Graphiquement $\beta = 1.8 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Efficacité ? Quand l'eau oxygénée est consommée à 10% près, $[A]_o/[A]_t$ est majoré par 10 , X est alors majoré par $2.3 / 0.02$ ce qui fait environ 100. Le rendement de la fixation est de 70%/. Cela me semble satisfaisant.

2) a) Visiblement, quand on remplace un anion oxyde par un peroxyde, le blindage augmente. En effet à forte concentration de H_2O_2 l'espèce stable est la plus peroxydée et elle est repérée par le chiffre 4. Le code est évident ! Une analyse ultérieure basée sur les diagrammes de répartition d'espèce le confirme.

On identifie le pic de rang n à l'espèce de rang n : tout est pour le mieux dans le meilleur des mondes possibles !

Je ne sais pas si les élèves ont clairement compris la distinction entre les anions oxyde et peroxyde. Une phrase de précision serait la bien venue.

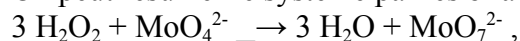
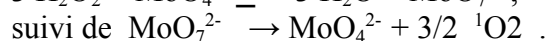
b) Écrivons : $\text{Mo}(\text{O}_2)_{i-1}\text{O}_{4-i+1}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Mo}(\text{O}_2)_i\text{O}_{4-i}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Constante K_i avec i de 1 à 4.

c) Au delà de 3 mol/L en H_2O_2 libre, le bilan 4 se produit. A l'équipartition entre les deux espèces Molybdénées, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}} = 4.2 - 3.5 * 0.5 = 2.45$ mol/L en négligeant les autres espèces molybdénées. Ceci donne K_4 proche de 0.5.

d) Jusqu'à la formation de l'espèce 3, H_2O_2 est quasiment intégralement consommée. Au delà, la dernière réaction est très partielle, H_2O_2 libre augmente beaucoup. Il y aura une cassure dans le graphe $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{libre}} = f([\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{introduite}})$ pour $X = 3$ mol/L. La pente moyenne passera de 0.2 à environ 1.

3. Le maximum de la vitesse correspond à 3 mol/L donc à l'espèce $i = 3$.

On peut résumer le système par les bilans :



Deuxième problème

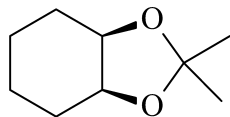
I a) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{IO}_4^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$. On obtient l'hexanedial. Le méso donnerait le même composé.

b) Le premier équivalent donne le méthanal et le 2-hydroxyéthanal.

c) Le 2-hydroxyéthanal peut donner un éthan-1,1,2-triol qui subit la coupure oxydante par l'acide périodique.

Mécanisme : protonation du carbonyle, attaque nucléophile de l'eau puis déprotonation.

d) Il s'agit de la cétalisation de la propanone par le diol-1,2 selon le bilan : diol + propanone $\rightarrow$ cétal.



II

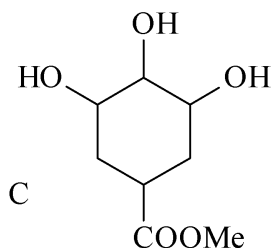
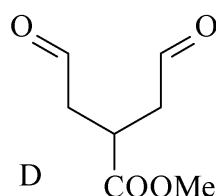
1) a) A comporte 3 insaturations dont un cycle.

b) Il y a réaction A/B entre des H acides de A et le magnésien. Par exemple : $\text{ROH} + \text{CH}_3\text{MgI} \rightarrow \text{ROMgI} + \text{CH}_4$

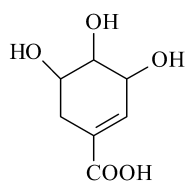
c) Il y a 4 groupes OH.

2) a) Il y a donc une fonction acide carboxylique et donc 3 fonctions alcool.

b) et c) E étant un diacide achiral, la fonction ester est au centre de la molécule. C présente donc une structure de type glycérol. Voilà les « images » :

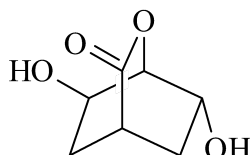


d) Pas d'énol : l'insaturation alcénique n'est pas portée par un C hydroxylé. La formule plane de A est



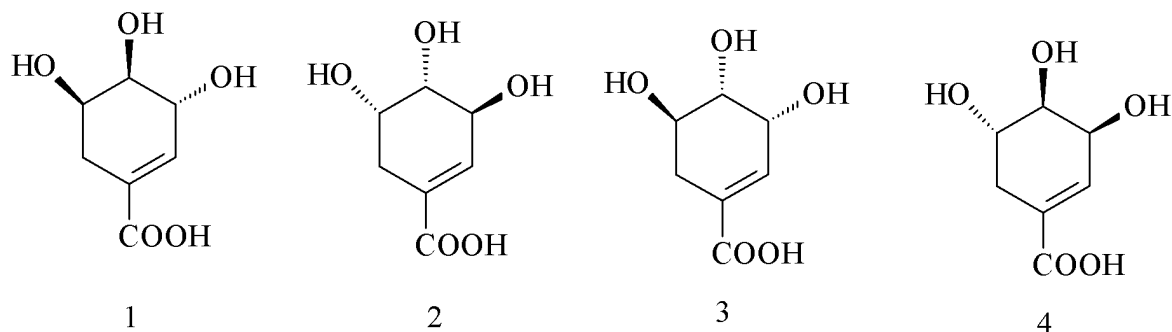
donc : . L'acide shikimique présente trois C asymétriques indépendants sans possibilité de plan de symétrie. Il y a donc 8 stéréoisomères de configuration.

3) a) L'acide B ne présente pas d'alcène. Cela introduit une possibilité de plan de symétrie. L'absence d'action de l'acide hebdomadaire indique l'absence de diol 1,2 (ce qui n'est pas normal pour une école militaire). La lactone est donc formée entre la fonction acide et le OH en position 4. Le composé n'étant pas méso, les deux C asymétriques sont R,R ou S,S.

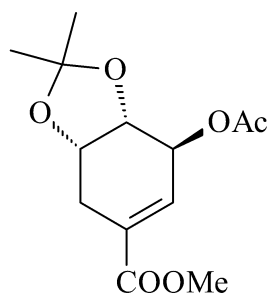


Voici le composé G de configuration R,R :

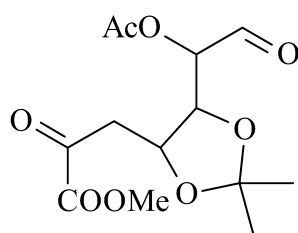
b) Nous savons donc que les hydroxy 3 et 5 de l'acide shikimique sont en « trans ». Il reste la position indéterminée du OH du C 4 . Cela donne 4 stéréoisomères de configuration : (3R,4S,5R), (3R,4R,5S) et leurs images respectives.



4) H est l'ester méthylique de A. On peut penser que le cétal se forme entre les deux OH vicinaux en cis. Le dernier OH est à son tour estérifié par l'anhydride acétique. Par exemple J peut être :

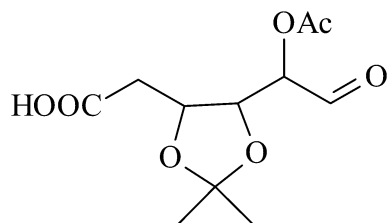


5) a) K est un époxyde. L est un diol obtenu par addition anti sur J.

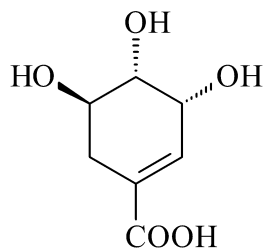


b) M est une cétone aldéhydique de formule plane :

N est :

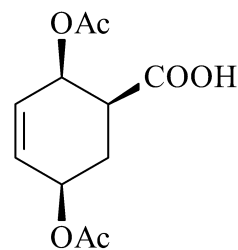


c) L'analyse de la formule de O montre que les deux OH qui engendrent le cétal sont en position 4 et 5 sur la chaîne carbonée. Comme le OH terminal provient du carbone 2 du cycle à 6 de l'acide shikimique, je peux dire que l'acide shikimique correspond soit à la formule 3 soit à la 4. Le classement CIP des substituants du C N° 3 de l'acide shikimique est le même que celui des substituants de son correspondant (C N°5) de O. Ce C N°5 est R il en est donc de même pour A. L'acide shikimique est donc le composé 3 :



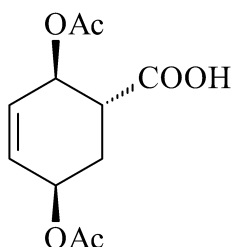
III

a) Diels et Alder.



b) par approche endo, il se forme le composé suivant et son image :

l'approche exo

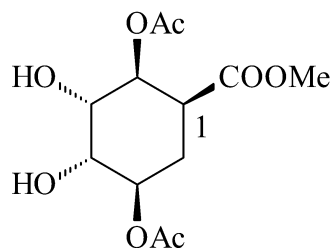


donne le composé suivant et son image :

c) P est séparé de l'autre racémique aisément car ils sont diastéréoisomères. P est le fruit de l'attaque endo. Il possède trois carbones asymétriques.

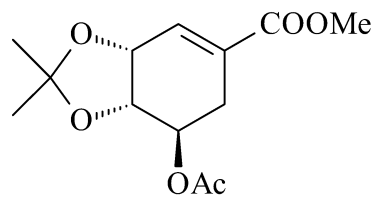
2) a) Il ne faut pas libérer les groupes OAc .

b) L'époxydation syn se fait pour des raisons stériques sur la face opposée à celle des trois groupes ester.



R est donc le mélange racémique dont un des énantiomères est :

c) S est le cétal formé par les deux fonctions OH vicinales.



- 3) a) Le carbone 1 porte le H acide. T est donc l'alcène suivant :
- b) La base pourrait déplacer une fonction acétate.
- c) L'acide acétique aqueux hydrolyse le cétal . La soude saponifie les deux esters.
- d) On obtient A ou son image. Cette synthèse n'étant pas énantiosélective. P est un mélange racémique qu'il faudrait dédoubler pour obtenir A pur.