

CONCOURS ARTS ET MÉTIERS ParisTech - ESTP - POLYTECH**Épreuve de Chimie PC**

Durée 3 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est autorisé.

AVERTISSEMENT

Le candidat devra porter l'ensemble de ses réponses sur le cahier réponses, à l'exclusion de toute autre copie. Les résultats doivent être reportés dans les cadres prévus à cet effet.

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que

- les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation au même titre que les calculs ;
- les résultats numériques sans unité ou avec une unité fautive ne seront pas comptabilisés ;
- les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés par un chiffre écrit entre crochets et en caractères gras, **[1]** par exemple. Pour alléger l'écriture, les candidat(e)s peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie « utile » qui intervient dans la réaction considérée ;
- les données numériques ainsi que les informations relatives aux spectres IR et aux spectres R.M.N. sont répertoriées en fin d'épreuve.

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté** et la **précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

Tournez la page S.V.P.

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

On s'intéresse dans ce sujet à la chimie des composés de l'élément manganèse. Il s'agit d'un élément relativement abondant dans la croûte terrestre, très utilisé pour renforcer les propriétés mécaniques des ferroalliages, sans oublier sa présence dans de nombreux oxydes aux très anciennes applications.

**PREMIERE PARTIE :
UTILISATION DE L'ELEMENT MANGANESE EN CHIMIE GENERALE**

PARTIE A : LE MANGANESE ET SES NOMBRES D'OXYDATION

- A1.** Donner la structure électronique de l'atome de manganèse Mn dans son état fondamental.
- A2.** À quelle série le manganèse métallique appartient-il ?
- A3.** Donner les différentes valeurs possibles des nombres d'oxydation pour l'élément Mn. Quels sont les plus stables ? Justifier.

Parmi les composés du manganèse les plus utilisés en solution aqueuse, on trouve l'ion permanganate MnO_4^- dans lequel le manganèse est sous sa forme la plus oxydée.

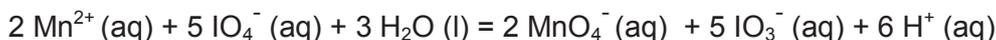
- A4.** Donner le schéma de Lewis le plus représentatif de cet ion et sa géométrie selon la théorie VSEPR, en justifiant.

PARTIE B : DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE L'ELEMENT MANGANESE

Diverses analyses peuvent être effectuées sur les ciments. L'une d'entre elles permet de doser l'élément manganèse qu'ils contiennent. Introduit essentiellement comme pigment, il représente entre 0,04 % et 2 % en masse d'un ciment. Son dosage permet d'évaluer l'usure du matériel de fabrication par les industriels.

On se propose ici de déterminer la masse en élément manganèse contenu dans un ciment par dosage spectrophotométrique, après oxydation du manganèse en ion permanganate MnO_4^- . On fait subir à une masse $m = 1,53$ g de ciment une série de traitements chimiques dont les principales étapes sont :

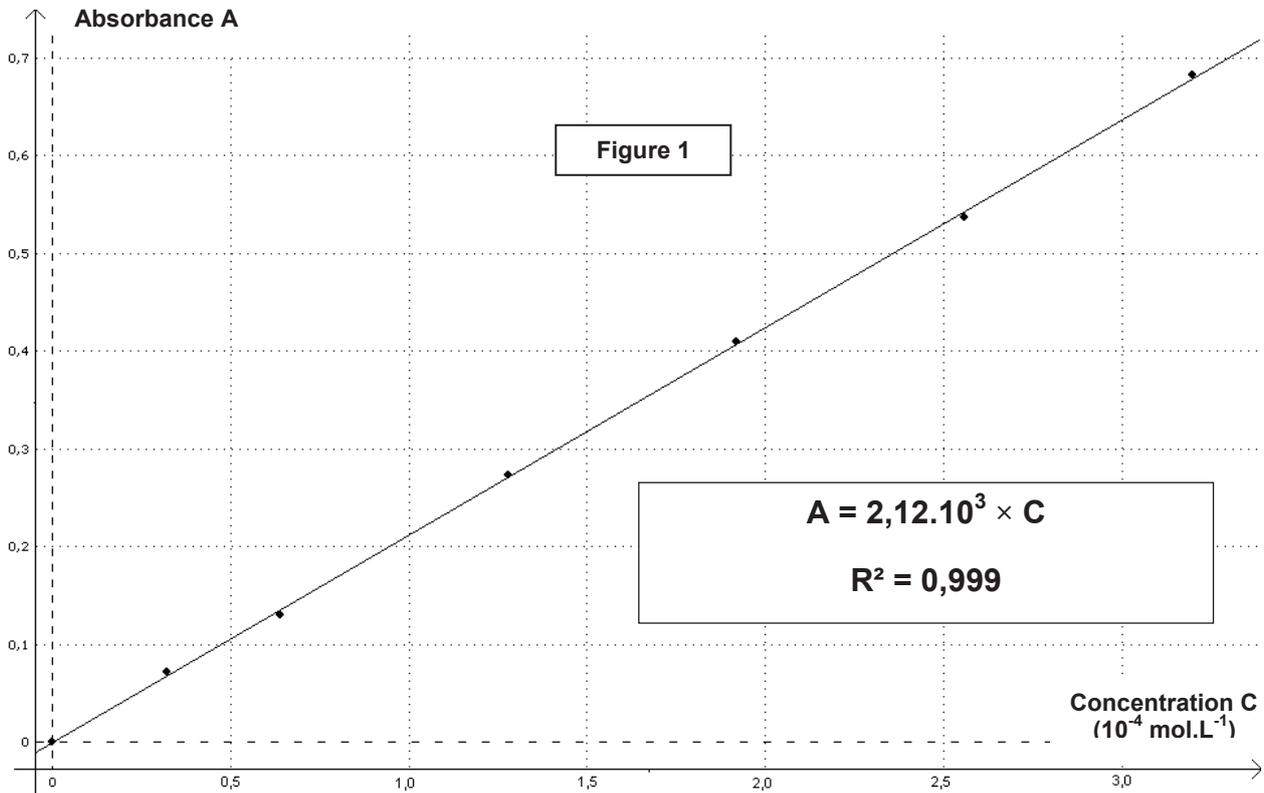
- *On chauffe à reflux, dans un volume de solution aqueuse d'acide nitrique en large excès, l'échantillon de ciment de sorte que l'élément manganèse soit exclusivement sous la forme d'ions Mn^{2+} .*
- *Après filtration du mélange réactionnel, on réalise l'oxydation à chaud des ions Mn^{2+} par un large excès d'un oxydant puissant, le periodate de potassium (KIO_4) sous forme solide, selon l'équation :*



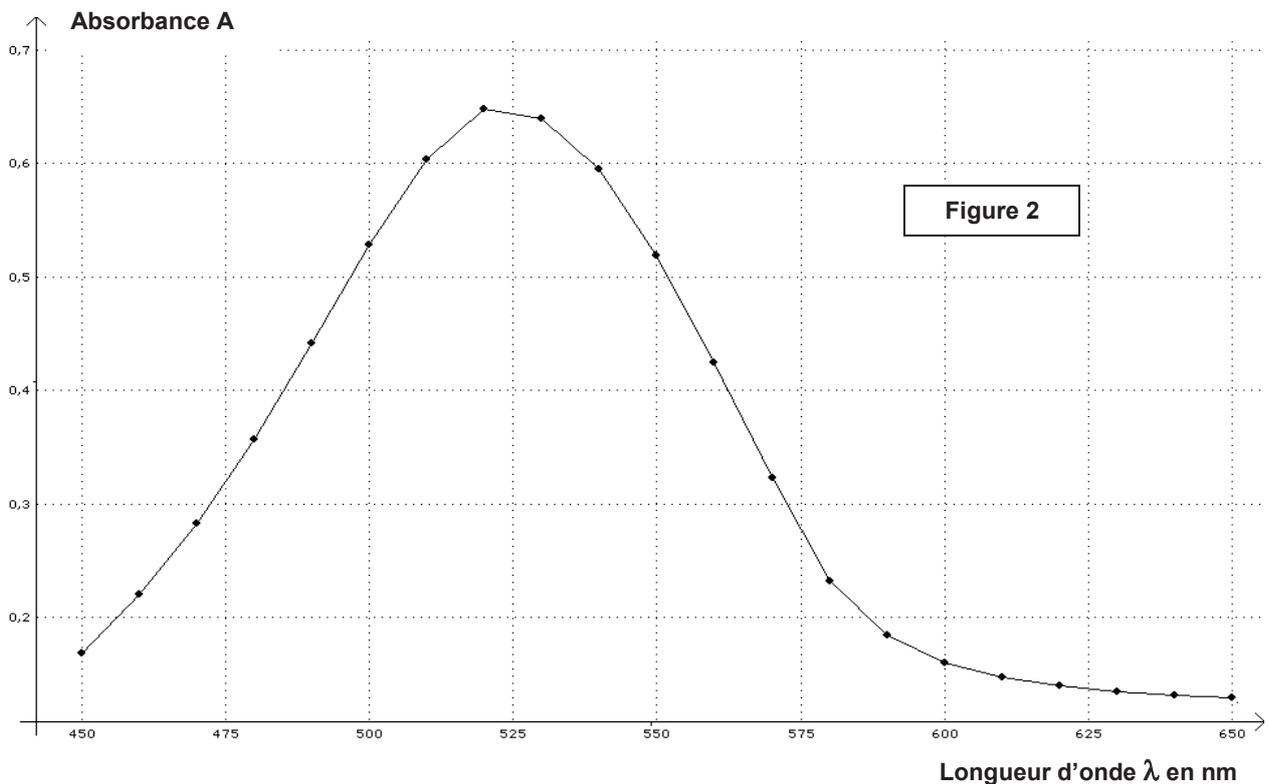
- *Le mélange réactionnel est filtré puis introduit dans une fiole jaugée de volume $V_S = 200,0$ mL complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Soit S la solution obtenue.*
- *On mesure enfin la valeur de l'absorbance, due à l'ion permanganate, de la solution S à l'aide d'un spectrophotomètre réglé sur la longueur d'onde $\lambda = 520$ nm ; on obtient $A_S = 0,151$.*

Parallèlement une gamme de solutions diluées est préparée à partir d'une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire $C_0 = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour chaque solution diluée, on mesure la valeur de l'absorbance et on trace la courbe $A = f(C)$.

C ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)	0	0,32	0,64	1,28	1,92	2,56	3,20
A	0,000	0,072	0,130	0,274	0,410	0,537	0,682



On donne ci-dessous le spectre d'absorption obtenu pour une solution aqueuse de permanganate de potassium.



- B1.** Justifier le choix et l'intérêt de travailler à la longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$ pour réaliser les mesures d'absorbance.
- B2.** Que signifie « faire le blanc » en spectrophotométrie ?
- B3.** Donner, en justifiant, la liste de matériel nécessaire pour préparer un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ de la solution diluée de permanganate de potassium à la concentration $C = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

- B4.** Quelle loi permet d'illustrer la courbe représentée figure 1 ? Cette loi est-elle toujours vérifiée ?
- B5.** Justifier la filtration effectuée au cours du traitement de l'échantillon de ciment.
- B6.** Déterminer la masse en élément manganèse présent dans la masse de ciment analysé.

PARTIE C : TITRAGE MANGANIMETRIQUE

La manganimétrie regroupe l'ensemble des titrages mettant en jeu des réactions d'oxydo-réduction au cours desquelles l'oxydant est l'ion permanganate en milieu acide. Une utilisation fréquente consiste à réaliser le titrage d'une solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (ou eau oxygénée).

On souhaite vérifier la concentration d'une solution dite officinale d'eau oxygénée à une concentration C_{com} environ égale à $0,9 \text{ mol.L}^{-1}$.

On dilue 10 fois la solution officinale d'eau oxygénée, puis on titre une prise d'essai de cette solution diluée $V_0 = (10,00 \pm 0,02) \text{ mL}$ à l'aide d'une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium à la concentration $C = (2,43 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

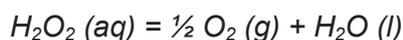
Le volume de la solution de permanganate versé à l'équivalence est : $V_E = (14,8 \pm 0,1) \text{ mL}$.

Toutes les solutions sont incolores à l'exception de la solution de permanganate qui est rose-violet.

- C1.** Ecrire l'équation chimique de la réaction de titrage entre l'ion MnO_4^- et H_2O_2 après avoir écrit les demi-équations associées aux couples MnO_4^- / Mn^{2+} et O_2 / H_2O_2 .
- C2.** Préciser l'intérêt de réaliser le titrage en milieu acide. À l'aide des données fournies en annexe, expliquer pourquoi ne peut-on pas utiliser l'acide chlorhydrique pour acidifier les solutions aqueuses de permanganate de potassium ?
- C3.** Lors d'un titrage manganimétrique, on place la solution de permanganate dans la burette graduée pour éviter notamment une réaction parasite. Donner son équation chimique à l'aide des données fournies en annexe.
- C4.** Comment repère-t-on précisément ici l'équivalence ?
- C5.** Déterminer la concentration C_{com} de la solution officinale d'eau oxygénée avec son incertitude.

PARTIE D : ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'EAU OXYGENEE

On s'intéresse désormais à la réaction spontanée de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) selon l'équation :



Cette réaction est quantitative mais très lente.

Elle peut être accélérée par le dioxyde de manganèse MnO_2 .

Le dioxyde de manganèse solide a des applications aussi bien ancestrales (les peintures rupestres de Lascaux) que contemporaines car utilisé comme oxydant dans la pile Leclanché (pile alcaline). Lorsqu'une pincée de ce solide est utilisée pour la décomposition de l'eau oxygénée concentrée, une réaction assez vive, avec dégagement de dioxygène accompagné de fortes vapeurs, se produit et sert d'effet de scène dans les films fantastiques.

On réalise la décomposition catalysée d'une quantité connue de H_2O_2 dans un calorimètre pour obtenir expérimentalement la valeur de l'enthalpie standard de la réaction.

Dans un premier temps, on détermine expérimentalement la capacité thermique du calorimètre, grâce à la méthode des mélanges :

- une masse $m_1 = 300$ g d'eau est placée dans le calorimètre, et après équilibre thermique, on mesure une température $T_1 = 20,8$ °C ;
- on ajoute alors une masse $m_2 = 200$ g d'eau à $T_2 = 28,9$ °C et on mesure, après agitation une température finale $T_3 = 23,8$ °C.

D1. Déterminer la capacité thermique C_{cal} du calorimètre vide.

Dans un second temps, on verse dans le calorimètre, un volume $V = 500$ mL d'une solution aqueuse d'eau oxygénée à la concentration molaire $C = 9,55 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Après équilibre thermique on relève une température $T_i = 22,7$ °C.

On ajoute alors une masse $m = 20,0$ g de dioxyde de manganèse MnO_2 (pris à la même température) à la date $t = 0$.

On relève la température toutes les minutes : celle-ci atteint une valeur maximale $T_f = 24,8$ °C avant de décroître lentement.

On supposera que la solution aqueuse d'eau oxygénée a une masse volumique et une capacité calorifique massique égales à celles de l'eau ; on négligera de plus les pertes thermiques dues au dégagement gazeux de dioxygène.

D2. À l'aide des résultats de l'expérience décrite ci-avant, déterminer la valeur expérimentale de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.

D3. Comparer à la valeur théorique calculée avec les valeurs des enthalpies standard de formation.

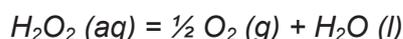
D4. Déterminer la valeur théorique de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction. Quelle justification donner au signe de cette variation ?

D5. Dédire des résultats précédents la valeur théorique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction à 298 K.

D6. En déduire la valeur à 298 K de la constante d'équilibre K° de la réaction. Le résultat justifie-t-il le terme "quantitative" utilisé en introduction ci-dessus.

PARTIE E : ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'EAU OXYGENEE

On s'intéresse à la décomposition de l'eau oxygénée à température ambiante, sans ajout de catalyseur, selon l'équation :



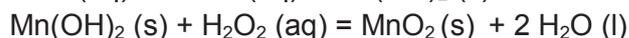
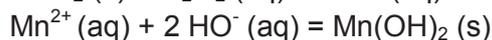
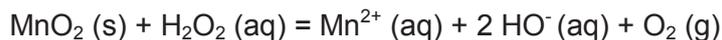
On détermine expérimentalement les valeurs de la concentration en H_2O_2 au cours du temps :

t (en h)	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
[H₂O₂] en mol.L⁻¹	1,000	0,794	0,629	0,396	0,156	0,062

E1. Montrer que la réaction est d'ordre un par rapport à H_2O_2 .

E2. En déduire la valeur de la constante de vitesse k et celle du temps de demi-réaction.

On s'intéresse désormais à la réaction de décomposition catalysée par le dioxyde de manganèse. L'un des mécanismes simplifiés proposés dans la littérature scientifique est :



L'énergie d'activation E_{A1} de la réaction de décomposition à température ambiante $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ sans catalyseur vaut $E_{A1} = 75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'énergie d'activation E_{A2} de la réaction en présence du catalyseur MnO_2 à température ambiante vaut $E_{A2} = 58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

E3. Rappeler qualitativement le rôle d'un catalyseur en vous appuyant sur le mécanisme proposé et les valeurs de E_A .

E4. Déterminer le rapport de la constante de vitesse k_{cat} de la réaction catalysée par celle de la réaction non catalysée notée k . On supposera que le facteur pré-exponentiel est une constante indépendante de la présence d'un catalyseur.

Comme le suggère le mécanisme détaillé précédemment, le pH du milieu a une influence sur la vitesse de la réaction de décomposition de H_2O_2 catalysée par MnO_2 : différentes études ont montré que cette réaction catalysée est favorisée par une augmentation du pH.

Des mesures effectuées permettent de donner à $\text{pH} = 6,5$ les valeurs de la constante de vitesse k_{cat} à différentes températures.

$k_{\text{cat}} (\text{min}^{-1})$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
$\theta (\text{ }^\circ\text{C})$	15	30

E5. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_{A3} à ce pH, en supposant que le facteur pré-exponentiel est indépendant du pH. En déduire si cette étude a été menée à un pH supérieur ou inférieur à celui choisi pour obtenir la valeur E_{A2} .

DEUXIEME PARTIE

UTILISATION DE L'ELEMENT MANGANESE EN CHIMIE ORGANIQUE

La chimie organométallique a apporté une importante contribution à la synthèse organique depuis plus d'un siècle. A partir de 1940, les travaux de recherche s'orientent vers l'utilisation des métaux de transition. Alors que le palladium et le nickel jouent un rôle industriel primordial, de nombreuses pistes se sont orientées vers d'autres métaux comme le fer et le manganèse dans une perspective de réduction du coût et de développement durable.

Depuis 1992, les sels de manganèse permettent d'orienter la sélectivité de certaines réactions. Par ailleurs, les oxydes de manganèse sont connus pour leurs propriétés oxydantes.

PARTIE F : LA SELECTIVITE GRACE A L'ELEMENT MANGANESE

I. Acylation de composés organomagnésiens : chimiosélectivité

La présence d'une quantité catalytique de chlorure de manganèse permet la formation de cétones à partir de chlorure d'acyle fonctionnalisés dans des conditions opératoires douces et avec de bons rendements. Deux exemples seront étudiés par la suite.

Premier exemple : mode opératoire de la synthèse de la dodécan-5-one

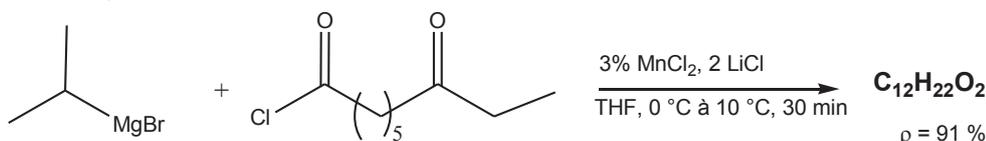
On introduit dans un ballon 50 mmol de chlorure de pentanoyle en présence de 1,5 mmol de chlorure de manganèse anhydre dans 50 mL de THF (tétrahydrofurane) anhydre. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à dissolution complète des sels. 40 mmol de chlorure d'heptylmagnésium dans du THF sont additionnés en 30 min en maintenant la température entre 0 et 10 °C. Après hydrolyse du milieu réactionnel, la cétone est isolée par distillation fractionnée avec un rendement de 87%.

F1. Ecrire l'équation bilan de cette réaction à l'aide des formules topologiques. Quelle quantité de matière de cétone se forme-t-il ?
Quel est le rôle de l'hydrolyse du milieu réactionnel ?

F2. Schématiser et légénder le montage de la distillation fractionnée.

F3. Donner la formule topologique du produit que l'on aurait obtenu en l'absence du chlorure de manganèse.

Deuxième exemple : bilan réactionnel



Le spectre RMN du proton du composé obtenu présente les signaux suivants :

- un doublet intégrant pour 6H à $\delta = 1,3$ ppm
- un septuplet intégrant pour 1H à $\delta = 2,2$ ppm
- un massif intégrant pour 10H à $\delta \approx 1,5$ ppm
- un quadruplet intégrant pour 2H à $\delta = 2,3$ ppm
- un triplet intégrant pour 3H à $\delta = 1,2$ ppm

F4. Donner la représentation topologique de la molécule synthétisée. Attribuer les déplacements chimiques aux différents protons en justifiant succinctement la réponse.

F5. Quel est le rôle du chlorure de manganèse dans cette réaction ? Expliquer. Vous pourrez vous aider de l'ANNEXE 1.

II. Réaction de couplage de réactifs de Grignard

L'ion manganèse sous la forme $MnCl_2 \bullet 2LiCl$ en présence de dioxygène permet également de réaliser des couplages entre deux réactifs de Grignard. Un schéma mécanistique est proposé en **ANNEXE 2**. En conditions anhydres, $MnCl_2 \bullet 2LiCl$ forme le complexe Li_2MnCl_4 .

- F6.** Donner le nombre d'oxydation du manganèse dans le complexe Li_2MnCl_4 et dans les composés **4** et **7**. A quelles familles de réactions appartiennent les étapes **4** \rightarrow **7** et **7** \rightarrow **10** ?
- F7.** Proposer une explication justifiant les faibles pourcentages obtenus pour les composés **9** et **11**.

III. Régiosélectivité des monoalkylations de cétones

La 2-méthylcyclohexanone est placée pendant 30 min à -78 °C en présence de LDA (diisopropylamide de lithium). Le bromure de benzyle ($Ph-CH_2-Br$) dans du THF est ensuite additionné pendant 2 h. La même expérience est réalisée en présence de l'ion manganèse sous la forme $MnCl_2 \bullet 2LiCl$.

On observe les résultats suivants :

Absence d'ion manganèse :	produit cinétique : 76%	produit thermodynamique : 24%
Présence d'ion manganèse :	produit cinétique : 95%	produit thermodynamique : 5%

- F8.** Préciser si les conditions opératoires favorisent le produit cinétique ou thermodynamique.
- F9.** Donner les représentations topologiques des deux énolates obtenus dans les conditions cinétiques et thermodynamiques en justifiant la réponse. Quel rôle peut jouer l'ion manganèse ?

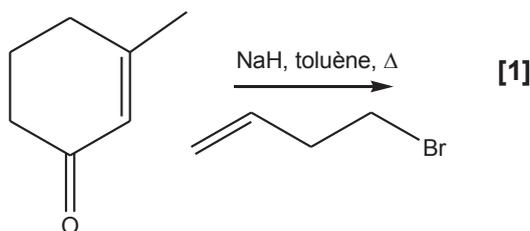
PARTIE G : L'OXYDATION PAR L'ELEMENT MANGANESE

Le dioxyde de manganèse, la pyrolusite (MnO_2), est connu depuis l'Antiquité pour « blanchir » les coulées de verre en oxydant les ions ferreux en ions ferriques. Ces propriétés oxydantes sont également couramment utilisées en chimie organique sur les fonctions alcools en particulier. L'oxydation de MnO_2 à l'air en présence de potasse suivie d'une électrolyse conduit à la formation de l'ion permanganate (MnO_4^-), oxydant très puissant mais moins sélectif. Il va s'agir d'étudier leur rôle lors des synthèses de l'alantolactone et du citréoviral.

I. Synthèse de l'alantolactone

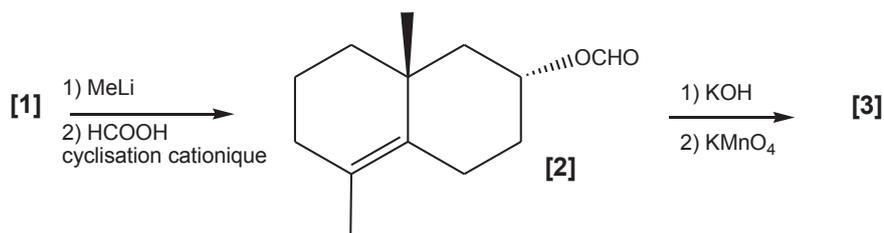
La molécule d'alantolactone est l'un des constituants d'une plante, l'élécampane, et fait partie de la famille des lactones (esters cycliques) sesquiterpéniques connues entre autres pour leurs propriétés anti-inflammatoires et pour leurs activités anticancéreuses. Le sujet présente la synthèse de l'alantolactone racémique mais seul l'un des énantiomères sera représenté lors des différentes étapes.

La première étape met en jeu une réaction d'alkylation selon le schéma réactionnel suivant :



G1. La molécule **[1]** a pour formule brute $C_{11}H_{16}O$. Sachant que l'hydrure réagit avec le H éthylénique en α de la fonction carbonyle, donner la formule topologique de **[1]** en explicitant les étapes du mécanisme.

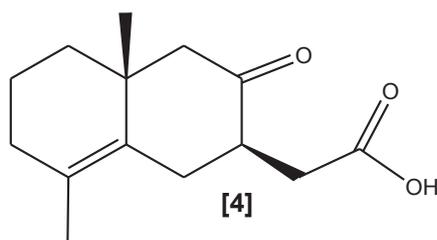
Le composé **[1]** est ensuite soumis au traitement suivant :



Le composé **[3]** présente en spectroscopie IR une bande intense à 1715 cm^{-1} .

G2. Donner les fonctions présentes dans le composé **[2]**. Donner la formule topologique de **[3]** en justifiant les rôles successifs de la potasse, KOH, et du permanganate de potassium, $KMnO_4$. Donner le mécanisme de la réaction de la potasse sur le composé **[2]** (on pourra utiliser une représentation simplifiée du composé **[2]**).

Le composé **[3]** est ensuite mis en présence de pyrrolidine, puis de 2-bromoéthanoate d'éthyle. La pyrrolidine est une amine utilisée comme base pour activer une cétone en vue d'une addition nucléophile en α du carbonyle. Le composé est ensuite traité à chaud par une solution de potasse alcoolique. Après neutralisation du milieu, le produit **[4]** a la structure suivante :



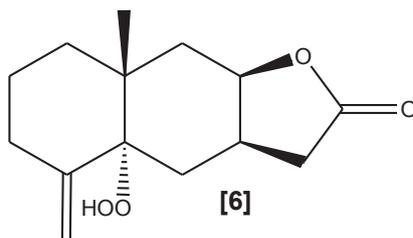
G3. Donner les étapes du mécanisme de la réaction entre le composé **[3]**, la pyrrolidine (que l'on pourra noter B) et l'ester.

L'action du diazométhane, CH_2N_2 , transforme la fonction acide carboxylique en ester méthylique. Puis un traitement au tétrahydruroborate de sodium permet la formation d'une lactone (ester cyclique) **[5]**.

G4. Donner une représentation de Lewis du diazométhane. Donner les conditions opératoires permettant la synthèse d'un ester à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique. Quel peut-être l'intérêt de l'utilisation du diazométhane au lieu de l'alcool ? Donner dans chacun des deux cas le sous produit formé. On pourra s'aider de l'écriture de l'équation bilan.

G5. Donner la formule topologique du composé obtenu après l'action du tétrahydruroborate de sodium. Sachant qu'il se produit une réaction de transestérification, quelle est la formule topologique du composé **[5]** ?

L'ester cyclique est ensuite soumis à une réaction de photo-oxygénation selon la procédure de Nickon et Bagli. Une fonction hydroperoxyde sur un centre asymétrique est ainsi créée sur le composé nommé **[6]** représentée ci-après. La photo-oxygénation met en jeu le dioxygène dans un état singulet. Il s'agit d'un état excité diamagnétique correspondant à un état où tous les électrons sont appariés.

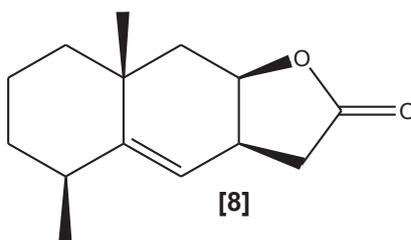


G6. Construire en le justifiant le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène. Donner la configuration électronique correspondant à l'état fondamental. Proposer une répartition électronique possible dans les orbitales moléculaires correspondant à un état singulet excité en justifiant la réponse à l'aide des propriétés magnétiques.

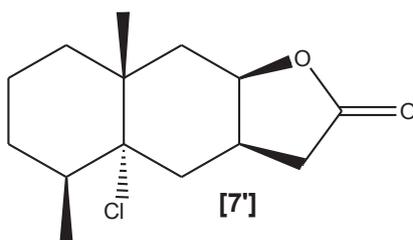
Le dihydrogène en présence de palladium transforme entre autre la fonction hydroperoxyde en alcool tertiaire.

G7. Quelle autre fonction réagit ? Donner la formule topologique du composé **[7]**.

*Le chlorure de thionyle, SOCl₂, en présence de pyridine à chaud, permet la synthèse de **[8]** représenté ci-dessous :*

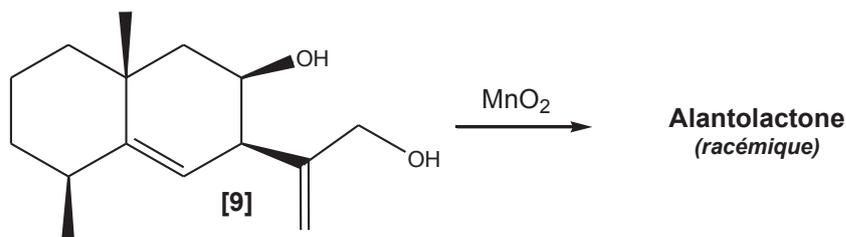


L'action du chlorure de thionyle est similaire à celle du chlorure d'hydrogène mais il permet une rétention de configuration au niveau du carbone électrophile. Il se forme le composé intermédiaire **[7']**, ci-après :



G8. Proposer un mécanisme expliquant la formation du composé **[7']** en utilisant le chlorure d'hydrogène puis celle de la formation de **[8]**. Justifier la régiosélectivité observée dans la réaction **[7']** → **[8]**. On supposera que la cinétique est d'ordre 2. La règle de Zaitsev est-elle vérifiée ?

Par des étapes non étudiées, la molécule [9] est synthétisée à partir de la molécule [8]. Elle est ensuite soumise au traitement ci-dessous :



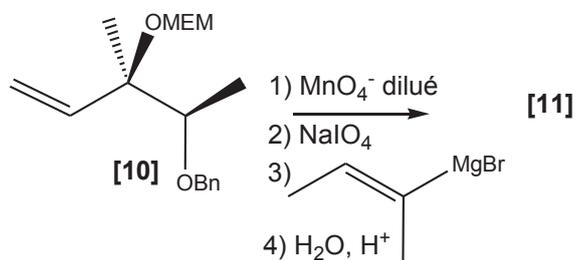
Le spectre IR montre seulement la disparition d'une bande large située autour de 3300 cm^{-1} et l'apparition d'une bande fine et intense à 1750 cm^{-1} .

G9. Sachant que le dioxyde de manganèse va oxyder uniquement l'alcool primaire, donner la formule topologique du produit intermédiaire obtenu. Ce produit réagit ensuite de façon intramoléculaire pour donner l'alantolactone. Donner la formule topologique de l'alantolactone. Que signifie le terme « racémique » ? Expliquer les données spectroscopiques.

II. Synthèse du citréoviral

Le citréoviral est reconnu comme inhibiteur spécifique de la partie F1 de l'ATP synthase contenue dans les crêtes mitochondriales. Seules certaines étapes de cette synthèse seront étudiées.

Le composé [10] est soumis à une solution de tétraoxyde d'osmium suivi d'un traitement au periodate de sodium, NaIO_4 . Il se forme le composé [11]. Le tétraoxyde d'osmium est ici remplacé par une solution de permanganate de potassium dilué.



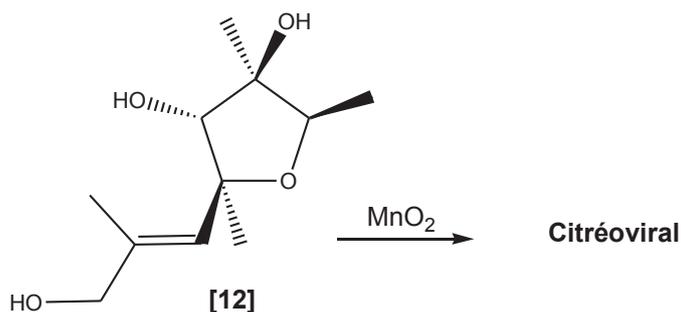
Bn est le benzyle et *MEM* le 2-méthoxyéthoxyméthyle et servent de groupes protecteurs des fonctions alcools.

G10. Que peut-on dire de la stéréochimie de la réaction d'addition du permanganate de potassium dilué (ou tétraoxyde d'osmium) lors de l'étape 1) ? Donner les représentations en convention de Cram du(es) produit(s) formé(s). Donner la relation stéréochimique éventuelle entre ces produits.

G11. Donner la représentation topologique du produit principal obtenu par l'action du periodate de sodium lors de l'étape 2). Qu'aurait-on obtenu en faisant réagir le permanganate de potassium concentré à chaud sur le composé [10] ? Donner sa représentation topologique.

G12. Donner le mécanisme des étapes 3) et 4) et la formule du composé [11]. Vous pourrez utiliser des représentations simplifiées pour les molécules. Pourquoi les fonctions alcools ont-elles été protégées ?

Par des étapes non étudiées, la molécule [12] est synthétisée à partir de la molécule [11]. Elle est ensuite traitée par du dioxyde de manganèse.



Le spectre IR du citréoviral montre la présence d'une bande large située autour de 3300 cm^{-1} et l'apparition d'une bande fine et intense à 1705 cm^{-1} . Le spectre RMN du proton présente entre autres un signal à $\delta = 9,9\text{ ppm}$ en RMN. Le citréoviral possède par ailleurs quatre carbones asymétriques.

G13. Donner la formule topologique du citréoviral en justifiant les données spectroscopiques. Donner et justifier les configurations absolues des carbones asymétriques de la molécule.

G14. Comparer la réactivité du dioxyde de manganèse sur les composés [9] et [12]. Proposer une hypothèse permettant de justifier cette différence.

ANNEXE 1

(Actualité chimique - juin-juillet-août 2011 - n° 353-354)

Avant nos travaux, qui ont commencé en 1970, les dérivés organomanganeux n'avaient jamais été utilisés en synthèse organique. Les premières réactions que nous avons développées utilisaient ces composés en quantités stœchiométriques. Ainsi, nous avons tout d'abord montré que les composés organomanganeux sont sans doute les réactifs organométalliques réunissant le plus grand nombre de qualités pour la préparation de cétones à partir de chlorures d'acides carboxyliques (conditions douces, rendements élevés, étendue de la réaction...).

En 1992, nos études ont abouti à la première réaction d'acylation de composés organomagnésiens catalysée par des sels de manganèse. Ainsi, en présence de 3 % de chlorure de manganèse, les composés organomagnésiens sont acylés très rapidement et dans des conditions douces.

Des cétones très diverses sont ainsi obtenues avec de bons rendements :

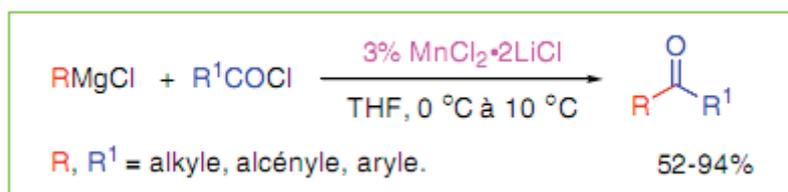


Figure 1

Cette réaction est très chimiosélective et permet d'accéder de façon très simple et efficace à de nombreuses cétones fonctionnalisées (figure 2).

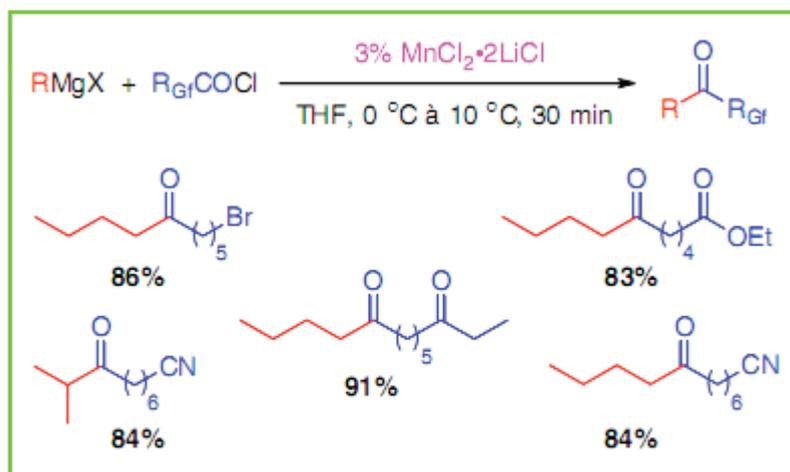
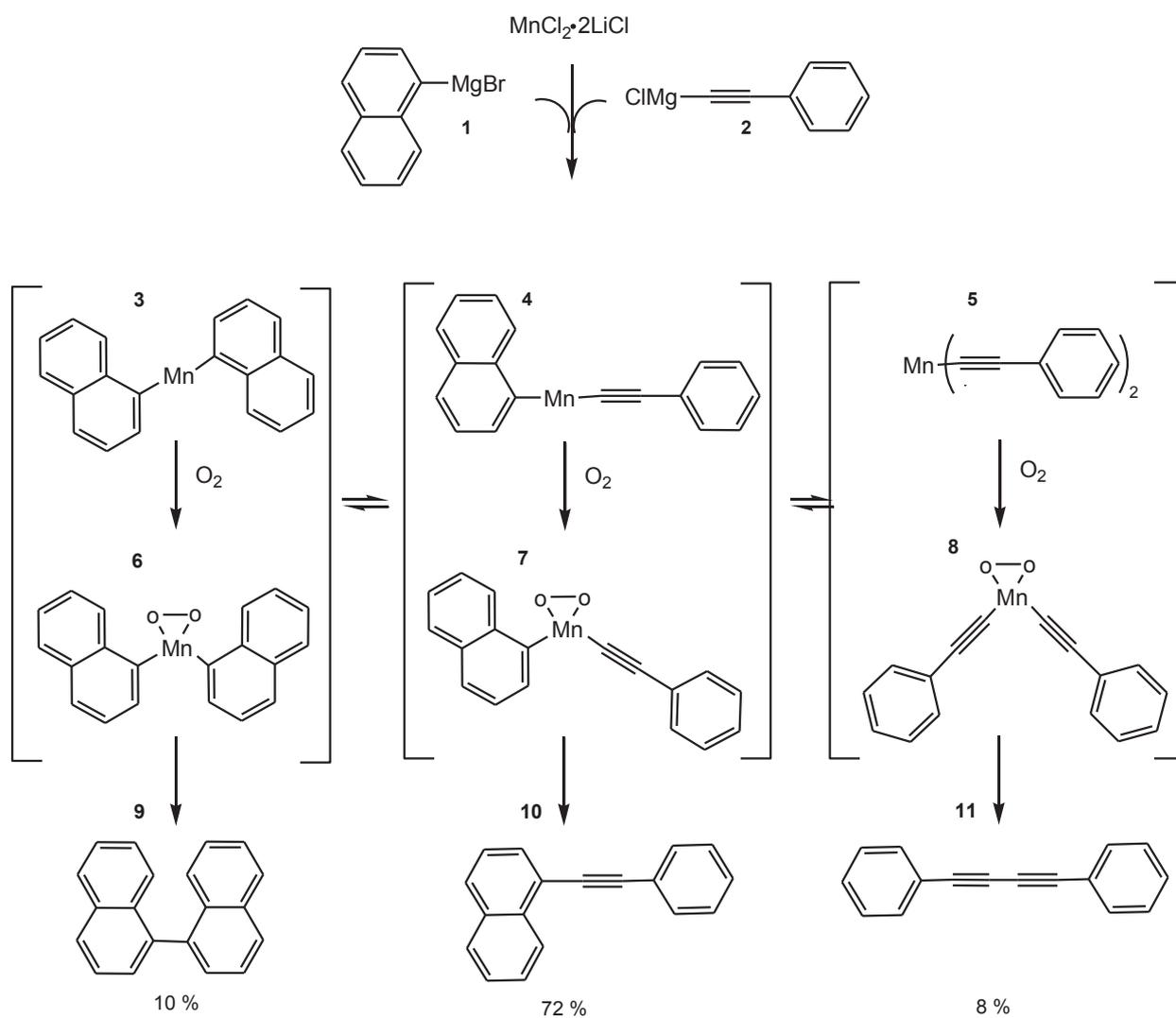


Figure 2 - Chimiosélectivité de l'acylation de composés organomagnésiens.

ANNEXE 2

(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6731–6734)



DONNEES NUMERIQUES

Données numériques générales

Numéros atomiques : Z (Mn) = 25 ; Z(O) : 8

Masses molaires atomiques (g.mol⁻¹) : M(Mn) : 54,9 ; M(O) : 16,0

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹

Données électrochimiques : Potentiels standard

E° (MnO₂ / Mn²⁺) = 1,23 V

E° (O₂ / H₂O₂) = 0,69 V

E° (MnO₄⁻ / Mn²⁺) = 1,51 V

E° (H₂O₂ / H₂O) = 1,77 V

E° (MnO₄⁻ / MnO₂) = 1,68 V

E° (Cl₂ / Cl⁻) = 1,36 V

Données thermodynamiques

	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298K en kJ.mol ⁻¹	Entropie molaire standard absolue S° à 298K en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
H ₂ O (l)	- 285,8	69,9
H ₂ O ₂ (l)	-187,4	109,6
O ₂ (g)	0	205

Capacités thermiques massiques à pression constante en J.K⁻¹.g⁻¹ :

c_p (H₂O(l)) : 4,18

c_p (MnO₂(s)) : 0,75

Calculs d'incertitude

L'incertitude absolue U(A) (encore notée ΔA) sur une grandeur A peut se calculer à l'aide des formules :

$$U(A) = A \times \sqrt{\left(\frac{U(X)}{X}\right)^2 + \left(\frac{U(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{U(Z)}{Z}\right)^2} \quad \text{si } A = \frac{X \times Y}{Z}$$

$$U(A) = \sqrt{U(X)^2 + U(Y)^2} \quad \text{si } A = X + Y$$

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation

C_{tet} : C tétragonal

C_{tri} : C trigonal >C=

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
			F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F ; large
C _{tet} -H	Élongation	2850-2990	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde- cétone	Élongation	1700-1740	F
C=C	Élongation	1620-1690	m

Spectroscopie de RMN du proton

**Domaines de déplacements chimiques des protons
des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthyne CH)
en α ou en β de groupes caractéristiques.
(Ar : cycle benzénique ; R : chaîne alkyle)**

Type de proton	δ en ppm	Type de proton	δ en ppm
M-CH ₂ -R	0,8-1,6	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-R	2,1-2,6	R-CHO	9,9

Remarque : l'influence de groupements voisins peut éventuellement élargir certains domaines.

FIN DE L'EPREUVE

Académie : _____ Session : _____ Modèle EN.

Examen ou Concours : _____ Série* : _____

Spécialité/option : _____ Repère de l'épreuve : _____

Épreuve/sous-épreuve : _____

NOM : _____

(en majuscules, suivi, s'il y a lieu, du nom d'épouse)

Prénoms : _____ N° du candidat

Né(e) le _____ (le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

DANS CE CADRE
NE RIEN ÉCRIRE

154

L'usage de calculatrice est autorisé.

Cahier réponses

Épreuve de Chimie PC

Concours e3a – 2017

Toutes les réponses seront portées sur ce cahier de réponses à l'exclusion de toute autre copie

NE PAS DÉGRAFER

Tournez la page S.V.P.

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

B

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

**PREMIERE PARTIE : UTILISATION DE L'ELEMENT MANGANESE
EN CHIMIE GENERALE**

PARTIE A : LE MANGANESE ET SES NOMBRES D'OXYDATION

A1.

A2.

A3.

A4.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

PARTIE B : DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE L'ÉLÉMENT MANGANESE

B1.

B2.

B3.

B4.

B5.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

B6.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

PARTIE C : TITRAGE MANGANIMETRIQUE

C1.

C2.

C3.

C4.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

C5.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

PARTIE D : ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'EAU OXYGENEE

D1.

D2.

D3.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

D4.

D5.

D6.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

PARTIE E : ETUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'EAU OXYGÉNÉE

E1.

E2.

E3.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

E4.

E5.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

**DEUXIEME PARTIE : UTILISATION DE L'ELEMENT
MANGANESE EN CHIMIE ORGANIQUE**

PARTIE F : LA SELECTIVITE GRACE A L'ELEMENT MANGANESE

F1.

F2.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

F3.

F4.

F5.

F6.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

F7.

F8.

F9.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

PARTIE G : L'OXYDATION PAR L'ÉLÉMENT MANGANESE

G1.

G2.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

G3.

G4.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

G5.

G6.

G7.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

G8.

G9.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

G10.

G11.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

G12.

G13.

NE RIEN ÉCRIRE

DANS CE CADRE

G14.

FIN DE L'ÉPREUVE