

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Concours d'admission session 2022 Filière universitaire :
Second concours

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche, à alimentation autonome, non imprimante et sans document d'accompagnement, est autorisé.

Les parties et sous-parties sont souvent largement indépendantes. Il est conseillé de lire attentivement l'énoncé dans sa globalité et de choisir pertinemment les questions à traiter.

Toutes les réponses devront être justifiées.

L'oxygène

L'élément oxygène se trouvait à la naissance de la Terre, mais la molécule de dioxygène était absente d'une atmosphère riche en dioxyde de carbone et méthane. Produit il y a 3,5 milliards d'années par des cyanobactéries photosynthétiques comme un sous-produit toxique dans un monde anaérobique, le dioxygène est devenu indispensable à l'évolution de la Terre ainsi qu'au développement de la vie.

A. L'oxygène

A1. Étude de l'élément

Dans la classification périodique des éléments, l'oxygène se situe dans la 4^e colonne du bloc *p* et dans la 2^e période.

1. Donner le numéro atomique ainsi que la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome d'oxygène.
2. Les 5 premières orbitales atomiques de l'oxygène ont pour énergie $-562,42$ eV, $-33,859$ eV et $-17,195$ eV. Les représenter sur un diagramme (sans se soucier de l'échelle), les nommer, et répartir les électrons de cœur et de valence sur les différentes orbitales atomiques.
3. Donner l'état de spin de l'atome d'oxygène à l'état fondamental. En déduire si l'oxygène a des propriétés magnétiques dans cet état.
4. À l'aide de la question 2, justifier que le principal degré d'oxydation de l'oxygène soit $-II$, et comparer son électronégativité par rapport à celle de l'atome de carbone.

L'affinité électronique de l'oxygène est de $141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, et l'énergie de première ionisation est de $1313,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5. Après avoir rappelé la définition de l'énergie de première ionisation et de l'affinité électronique, justifier l'appétence de l'oxygène à capter un électron.

6. L'oxygène possède trois isotopes principaux. L'oxygène 16 présent naturellement à 99,759 %, l'oxygène 17 présent à 0,0374 % et l'oxygène 18 présent à 0,2039 %. Donner la composition du noyau de chacun de ces isotopes.

A2. L'oxygène dans un oxyde de manganèse

L'oxygène est présent partout sur notre planète, et il est notamment piégé dans des minerais tels que ceux utilisés à la Préhistoire pour les peintures pariétales comme l'hématite, la goethite ou des oxydes de manganèse.

Sur les murs, des fresques ont été faites au Paléolithique supérieur dans les grottes des Merveilles et du Pergousset qui se trouvent dans le Lot. Des études ont montré que la couleur noire n'était pas due uniquement à l'emploi de charbon végétal ou animal, mais également à l'utilisation d'un oxyde de manganèse, la bixbyite Mn_2O_3 .

La bixbyite cristallise pour une température supérieure à $29^\circ C$ selon une structure cubique dont la paramètre de maille est de $9,411 \text{ \AA}$.

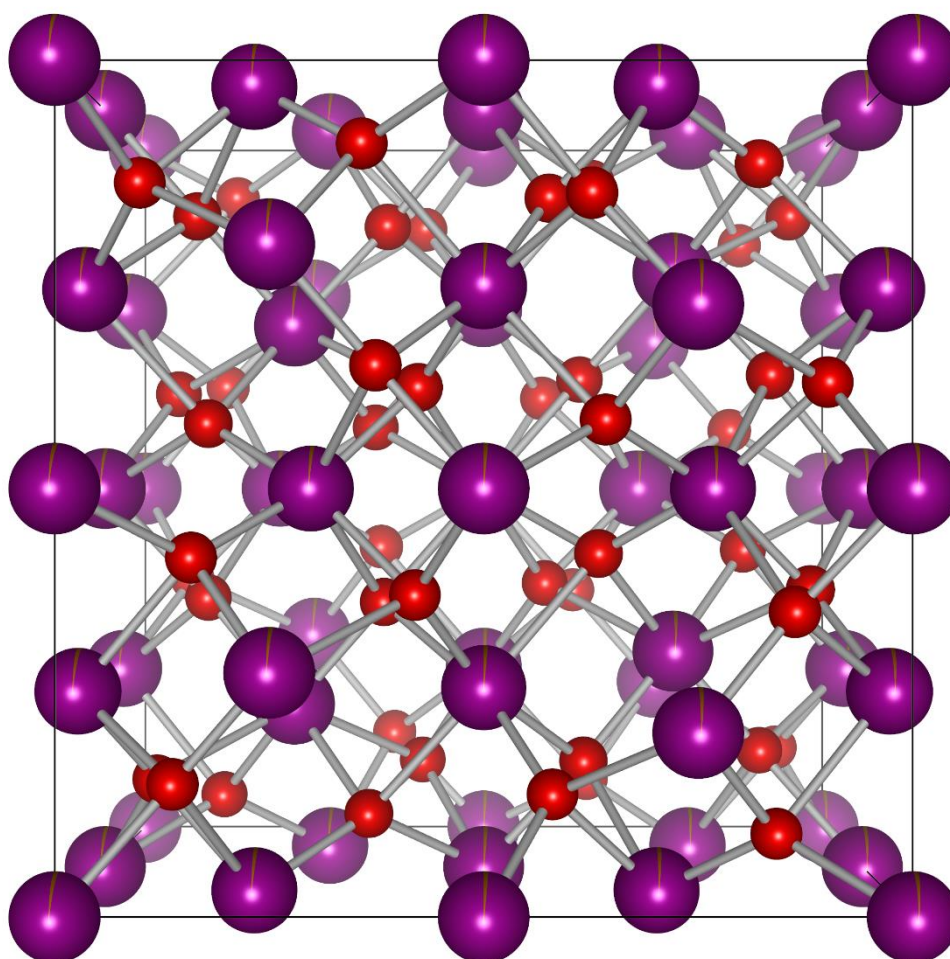


Figure 1 : Maille élémentaire de la bixbyite Mn_2O_3 selon l'axe a. Représentation des atomes : manganèse en violet et oxygène en rouge.

7. Donner les degrés d'oxydation du manganèse et de l'oxygène dans ce solide.

8. En vous appuyant sur les électronégativités données en annexe, donner la nature des interactions à l'origine de la cohésion à l'état solide de ce cristal.
9. À partir de la maille représentée en figure 1, dire combien d'atomes d'oxygène et de manganèse sont présents dans cette maille.
10. Calculer la masse volumique du solide cristallin.

B. Le dioxygène

L'oxygène se trouve également dans notre atmosphère, et se trouve sous forme diatomique O_2 dans l'air que l'on trouve au niveau de la mer.

B1. Étude de la molécule

11. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires pour la molécule de dioxygène ; ne prendre en compte que les orbitales atomiques de valence.
12. En déduire sa configuration électronique dans son état fondamental.
13. Calculer l'indice de liaison de la molécule de dioxygène et pour les ions moléculaires O_2^- , O_2^{2-} et O_2^+ , sachant que l'indice de liaison, dans le cas d'une molécule homonucléaire diatomique, est défini par

$$I = \frac{N_{\text{liant}} - N_{\text{antiliant}}}{2}$$

où N_{liant} et $N_{\text{antiliant}}$ correspondent au nombre d'électrons peuplant les orbitales moléculaires liantes et antiliantes respectivement.

14. Justifier l'évolution des valeurs expérimentales des longueurs de liaisons données ci-dessous :

espèce chimique	O_2^{2-}	O_2^-	O_2	O_2^+
d (en pm)	149	126	121	112

15. Le dioxygène est souvent qualifié de « biradical ». Indiquer si la molécule est paramagnétique ou diamagnétique.
16. Donner le schéma de Lewis le plus approprié rendant compte de ce caractère.
17. Prévoir la réactivité électrophile ou nucléophile de la molécule de dioxygène à partir des orbitales frontalières.
- La combustion du méthane en dioxyde de carbone et eau liquide est une réaction dont l'enthalpie standard de réaction est $\Delta_r H^\circ = - 891 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
18. Écrire l'équation de la réaction de combustion du méthane.
19. Préciser si la réaction est endothermique ou exothermique.
20. La réaction est très lente. Proposer un diagramme d'énergie potentielle qui explique le contrôle cinétique de cette réaction.

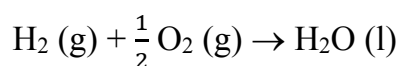
B2. Une alternative aux combustions aux ressources fossiles

S'affranchir de la dépendance aux sources d'énergie fossiles est une nécessité. La pile à hydrogène fait partie des nouvelles technologies explorées comme méthode de production d'énergie électrique. Cette méthode se base sur des sources d'énergie renouvelables.

L'énergie stockée dans la molécule de dihydrogène peut être restituée par conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une pile à combustible.

La pile à hydrogène est constituée de deux électrodes de platines poreuses, séparées par une membrane électrolyte polymère permettant le passage des protons (Figure 2, page suivante).

Le bilan réactionnel global de la pile à hydrogène est le même que celui de la réaction de combustion du dihydrogène en présence de dioxygène :



Équation (1)

21. Définir les termes cathode et anode.

22. En considérant que la pile décrite ci-dessus fonctionne en mode générateur, écrire les deux demi-équations rédox décrivant les phénomènes observés dans chacun des compartiments anodiques et cathodiques.

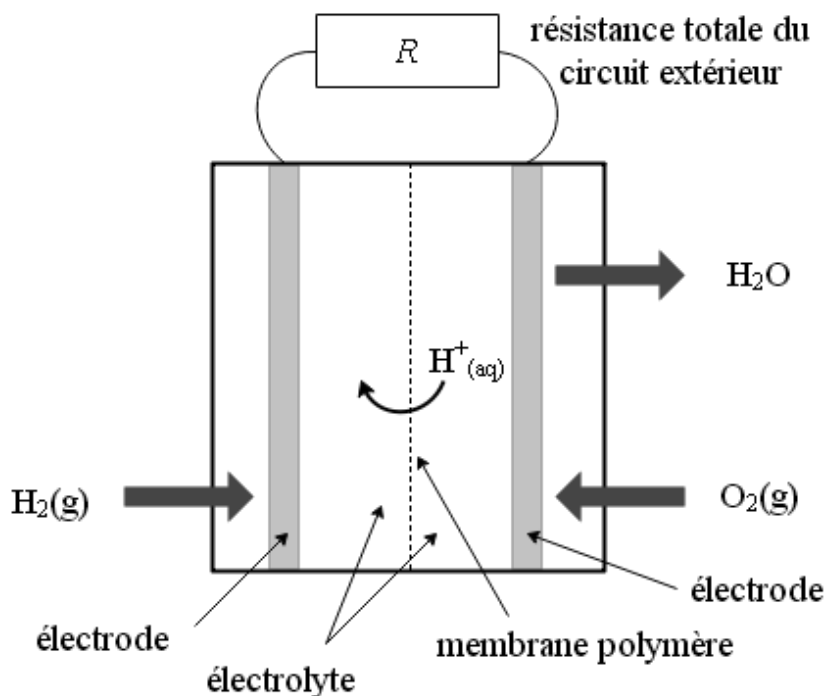


Figure 2: Schéma de la pile à hydrogène

23. Reproduire un schéma analogue à la figure (2) puis indiquer le nom des électrodes, le sens du courant, le sens de déplacement des protons responsables du passage du courant au sein de l'électrolyte, et celui des électrons. Indiquer également le pôle positif et le pôle négatif de la pile.
24. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ à 298 K de la réaction de combustion du dihydrogène (équation (1)).
25. Pour une évolution isobare, en l'absence de travail utile et pour une réaction dont l'avancement est noté ξ , donner la grandeur de transfert d'énergie avec le milieu à laquelle est associé $\Delta_r H^\circ \times \xi$.
26. Pour une électrode, donner le lien entre le potentiel standard d'électrode et l'enthalpie libre standard de la réaction associée à la demi-équation rédox correspondante. Commenter la valeur trouvée.

27. À l'aide de la question 26, donner le lien entre la force électromotrice (ou tension à vide) standard de la pile à hydrogène e° et l'enthalpie libre standard de la réaction de combustion du dihydrogène.
28. Donner la formule permettant de relier l'enthalpie libre standard de réaction aux enthalpie et entropie de réaction.
29. Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K. En déduire l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K.
30. Calculer la valeur de la force électromotrice standard de la pile à hydrogène à 298 K. On appelle cette force électromotrice le potentiel théorique de la pile à combustible.
31. Dans le cas d'une pile fonctionnant en mode générateur et dans les conditions standard, le travail utile récupéré par le milieu extérieur sous la forme de travail électrique ($W_{\text{él}}$, fonctionnement isotherme et isobare) est lié à l'enthalpie libre de réaction de combustion du dihydrogène par la relation suivante : $W_{\text{él}} \leq -\Delta_r G^\circ \times \xi$ (ξ désigne l'avancement de la réaction de combustion). Justifier cette relation.
32. Donner la condition pour qu'il y ait égalité entre les deux termes.
33. On appelle efficacité théorique de la pile à combustible le rapport $\Delta_r G^\circ / \Delta_r H^\circ$. Donner le sens physique de cette expression et calculer l'efficacité théorique à 298 K.

C. Synthèse de la ritterazine B, utilisation du dioxygène moléculaire

La ritterazine B a été isolée en 1995 d'un organisme marin, le tunicier, présent dans la péninsule d'Izu, au Japon. Cette molécule a été décrite comme étant « parmi les plus puissants inhibiteurs de croissance jamais testés » par l'institut national du cancer des USA. L'équipe de S. E. Reisman a proposé en 2021, la synthèse totale, à partir d'un stéroïde disponible dans le commerce, et peu coûteux.

Le schéma rétrosynthétique est présenté Figure 3 page suivante.

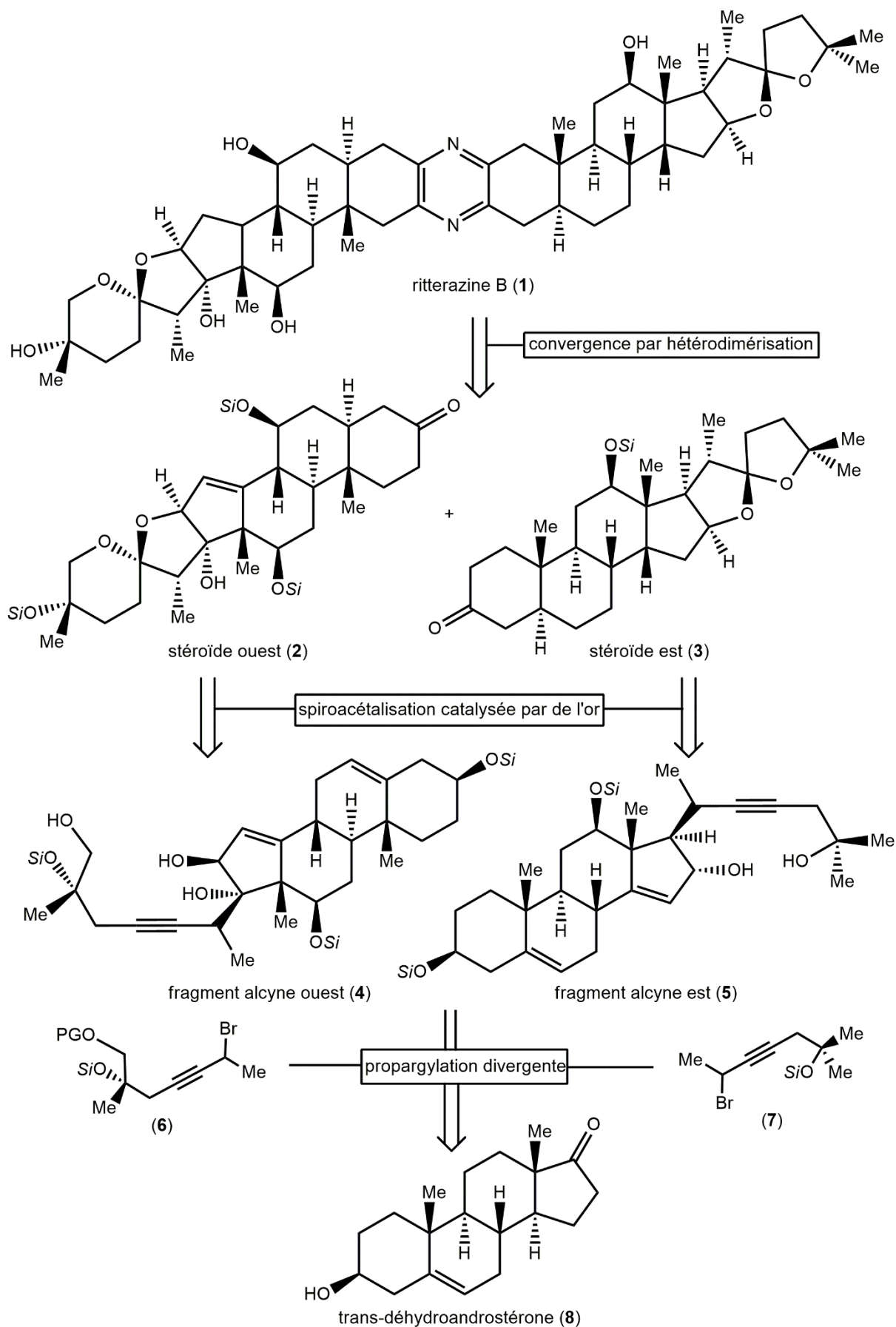


Figure 3 : Schéma rétrosynthétique de la Ritterazine B. [Les groupes notés **SiO** correspondent à des groupes protecteurs, qui ne sont pas détaillés ici]

34. Préciser le nombre de centres stéréogènes présents dans la ritterazine B (Figure 3).

La première étape de la synthèse est la formation du composé (9) à partir de la *trans*-déhydrostérone (8) en deux étapes.

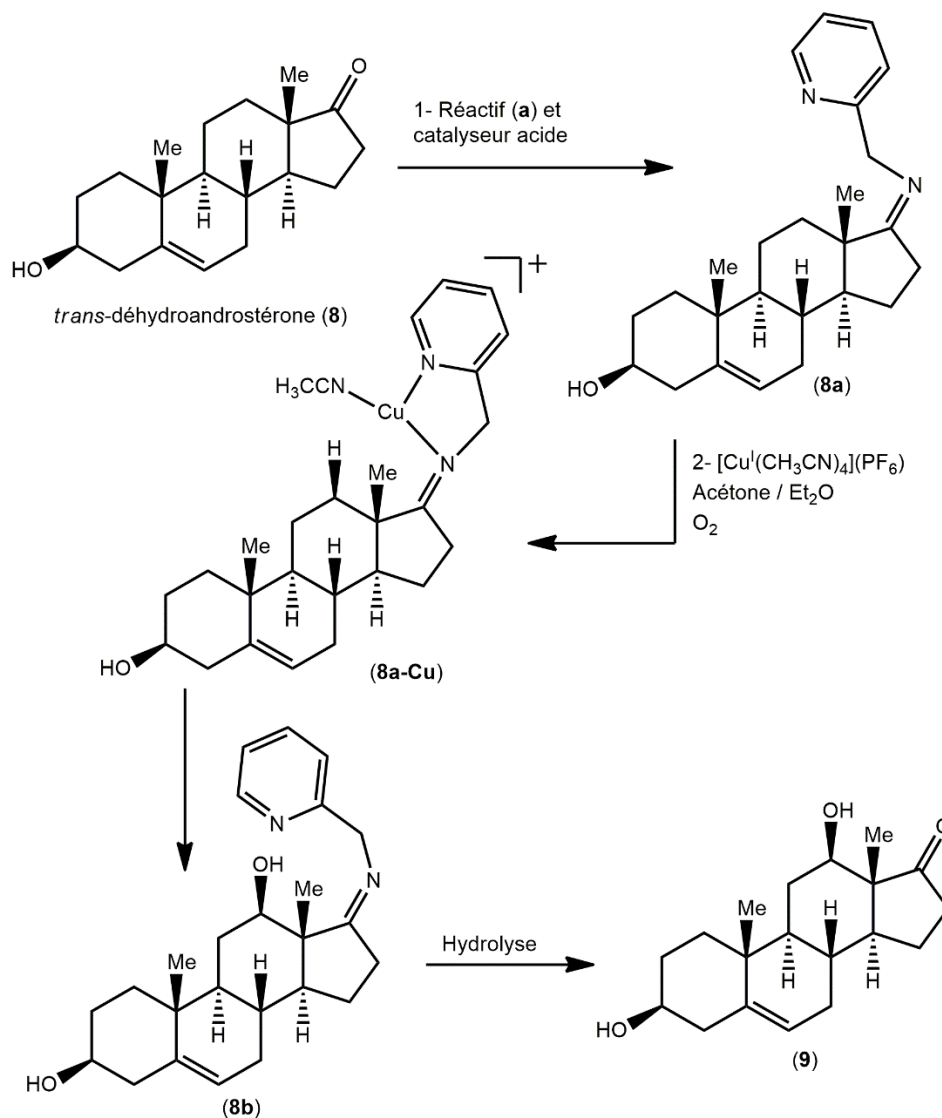


Figure 4 : Premières étapes de la synthèse de la ritterazine B

La formation de la molécule (9) se fait en 2 étapes suivie d'une hydrolyse. Lors de la première étape, il y a formation de l'imine (8a).

35. Donner la structure du réactif (a) et proposer un mécanisme de formation de l'imine (8a).

L'étape (2) de la Figure 4 correspond à la réaction chimiosélective de l'alcool catalysée par un complexe de cuivre en présence de dioxygène, par biomimétisme de métalloenzymes de cuivre.

36. Donner le degré d'oxydation du cuivre dans l'intermédiaire (8a-Cu).

37. Proposer des conditions opératoires qui permettent d'obtenir (9) à partir de l'espèce (8b).

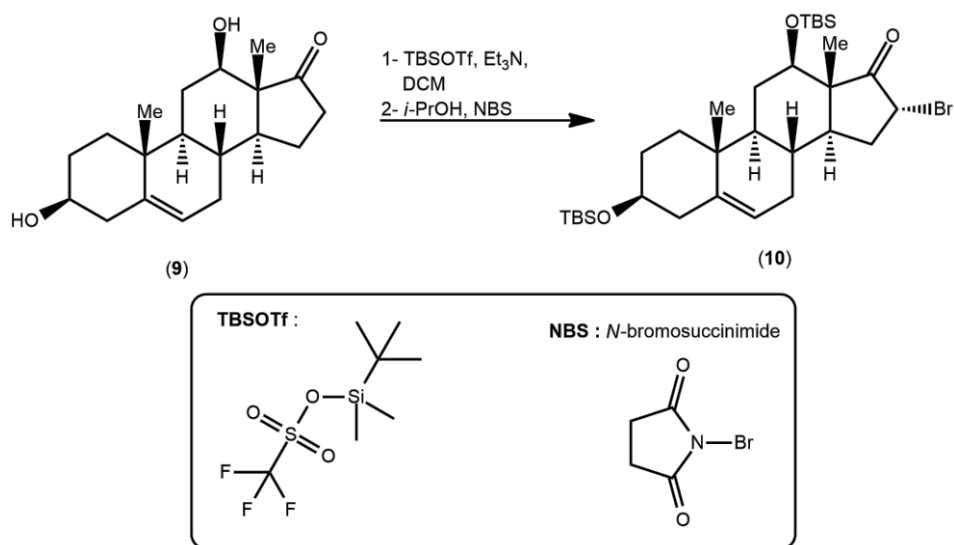


Figure 5 : Étape de bromation du composé (9)

38. Le NBS a des propriétés oxydantes. Justifier la première étape de la synthèse de la molécule (10) en utilisant les degrés d'oxydation des atomes de carbone portant les fonctions alcools de la molécule (9). Proposer la structure de la molécule qui pourrait être obtenue sans cette étape de protection.

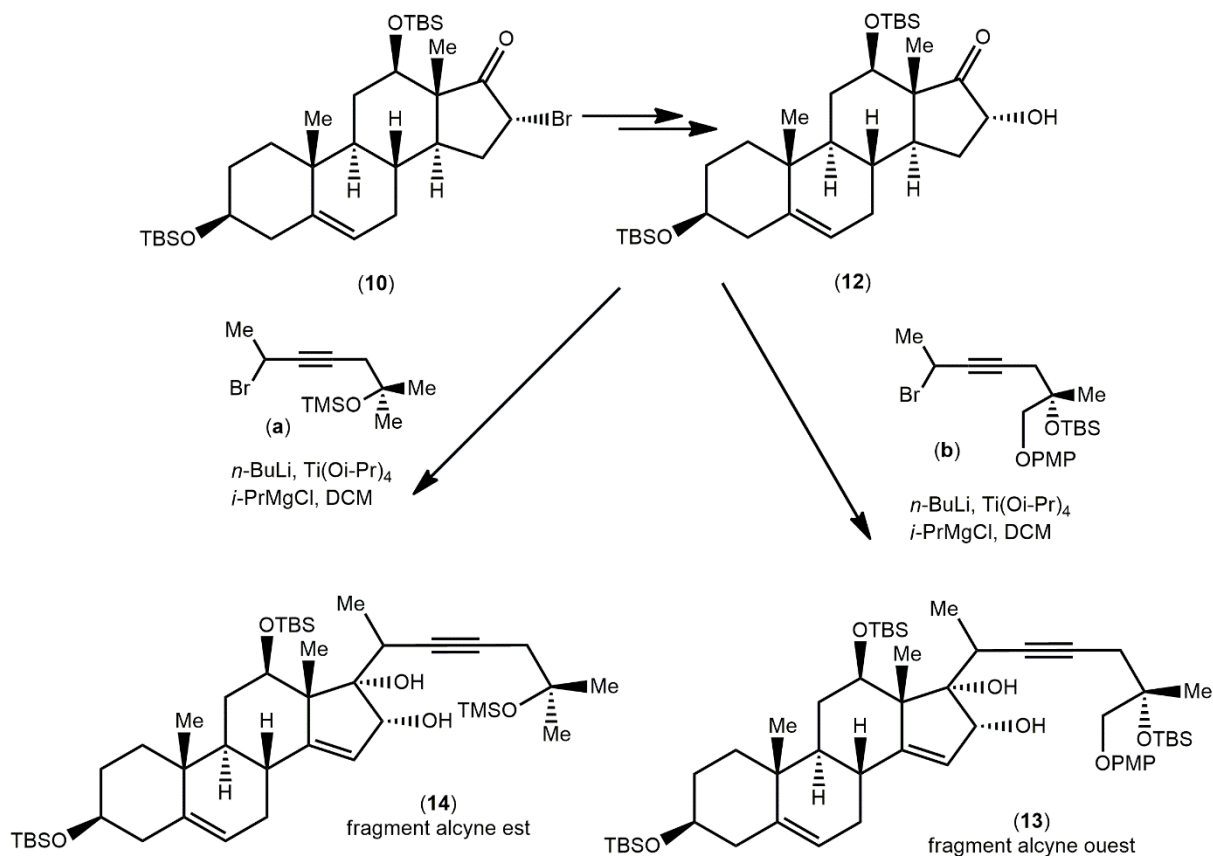


Figure 6 : Préparation des alcynes est et ouest

La préparation des deux fragments est et ouest par allongement de la chaîne carbonée proposée Figure 6 se fait en deux étapes.

39. Parmi les trois composés organométalliques, donner celui qui est appelé le réactif de Grignard.

40. Dans cette étape de synthèse des deux fragments (13) et (14), le *n*-butyllithium est utilisé en tant que base forte ($\text{p}K_{\text{a}} = 50$). Proposer le mécanisme de déprotonation du composé (12) par cette base.

41. Pour l'étape (12) \rightarrow (14), proposer un mécanisme de création de la liaison carbone-carbone entre le composé bromé (a) et l'intermédiaire réactionnel proposé à la question 36.

42. Préciser les précautions à prendre lors de ce type de synthèse.

43. Justifier l'utilisation d'isopropylate de titane et d'un organomagnésien encombré comme le chlorure d'isopropylmagnésium lors des étapes **12**→ **13** et **12**→ **14**.

Afin de préparer les fragments alcynes est (**14**) et ouest (**13**) pour la spiroacétalisation, une stéréoinversion de l'énone (**13**) a été effectuée, puis une déprotection sélective sur les fragments est et ouest a été menée (Figure 7).

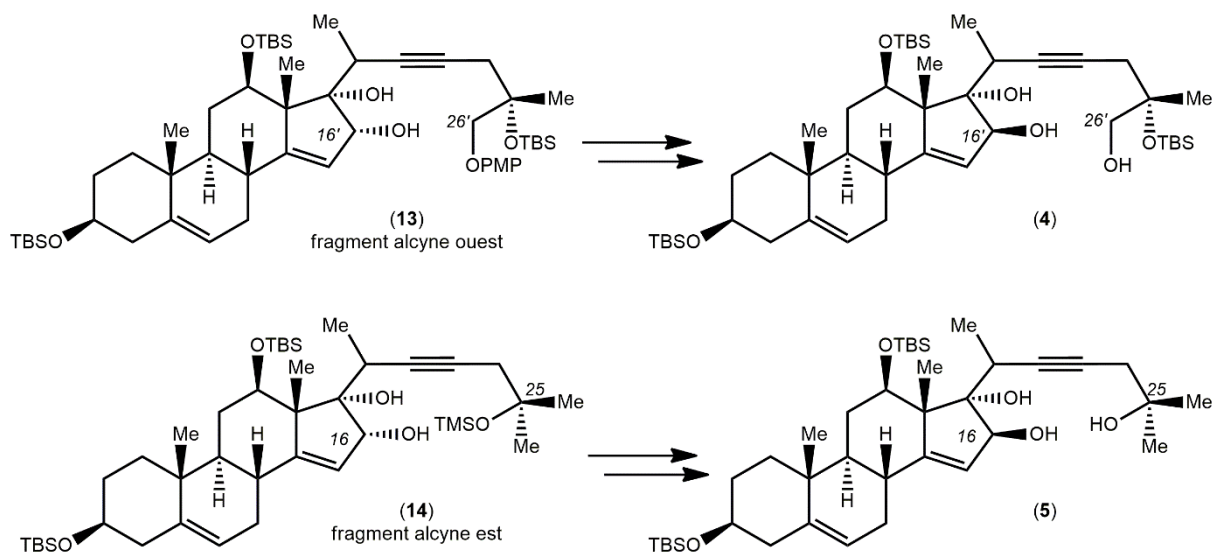


Figure 7 : Préparation des fragments pour la spiroacétalisation

44. Le réactif utilisé pour déprotéger l'alcool sur le carbone 26' du composé (**4**), est le triacétoxyborohydride de sodium $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$. Justifier l'emploi de cette molécule.

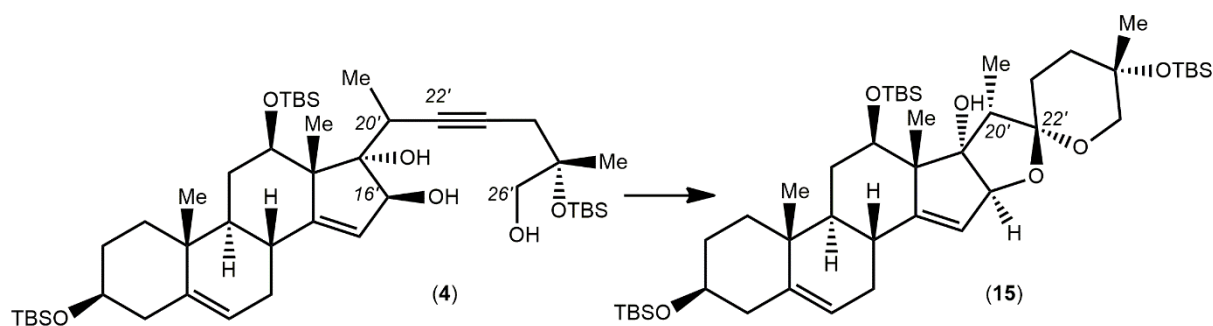


Figure 8 : Spiroacétalisation du fragment ouest

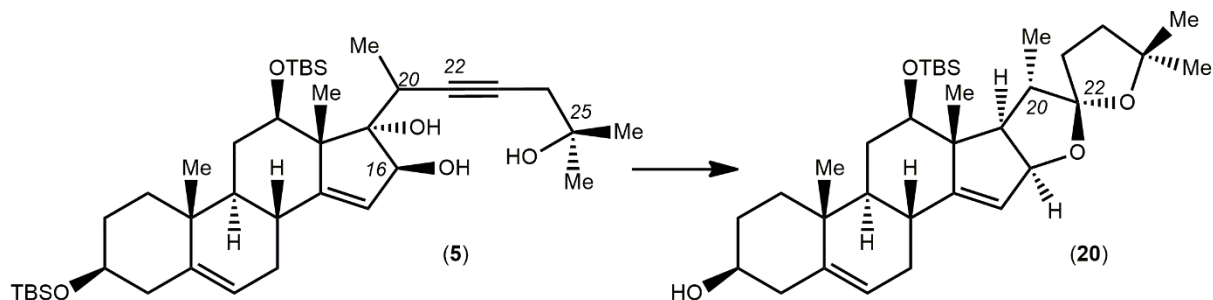


Figure 9 : Spiroacétalisation du fragment est

45. Lors des spiroacétalisations figures 8 et 9, commenter l'évolution du degré d'oxydation des atomes de carbones en positions 22 et 22'.

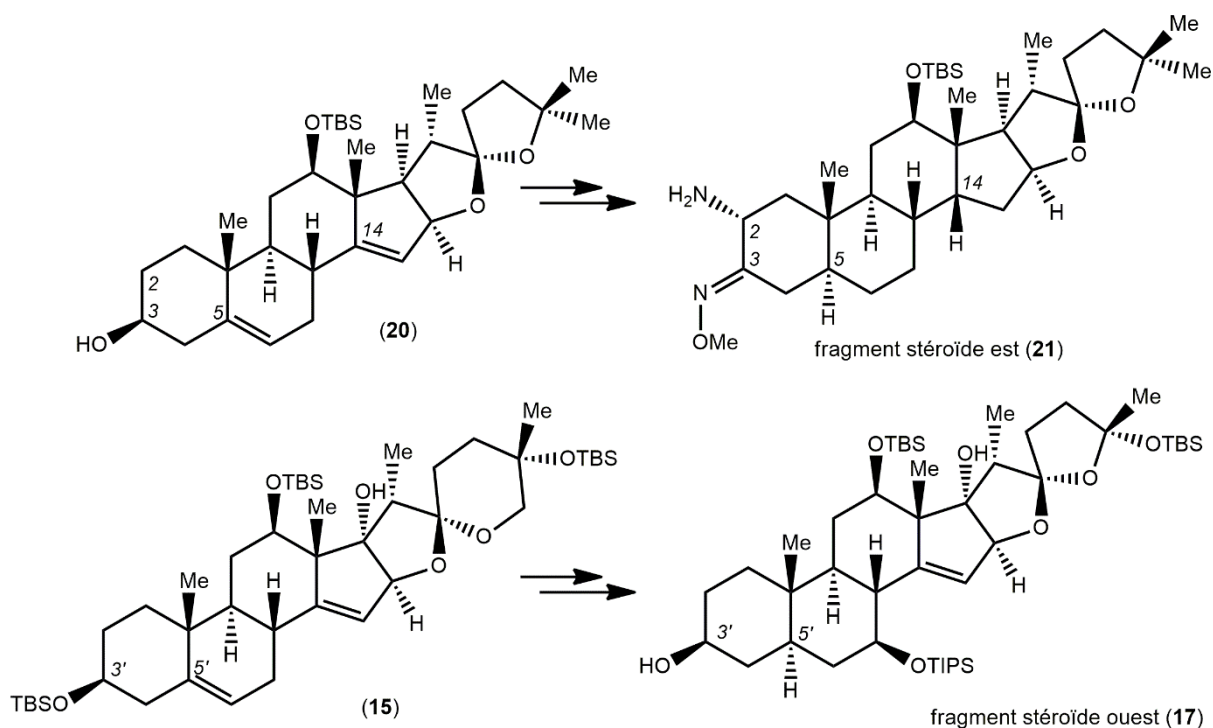


Figure 10 : Formation des deux fragments stéroïdes est et ouest

46. Indiquer le nom de la réaction qui a permis l'addition des atomes d'hydrogène en positions 5 et 14 sur le fragment est (21), ainsi qu'en position 5' sur le fragment ouest (17) et proposer des conditions opératoires.

Les deux prochaines questions concernent uniquement l'évolution de l'atome de carbone 3' du fragment ouest.

47. Le groupement protecteur TBS comporte une liaison Si-O. En vous appuyant sur la position de l'atome de silicium et sur l'évolution de l'électronégativité dans la classification périodique, donner la polarité de la liaison Si-O.

48. Donner les deux réactions nécessaires pour passer de (15) à (17) en se concentrant uniquement sur l'atome de carbone 3'.

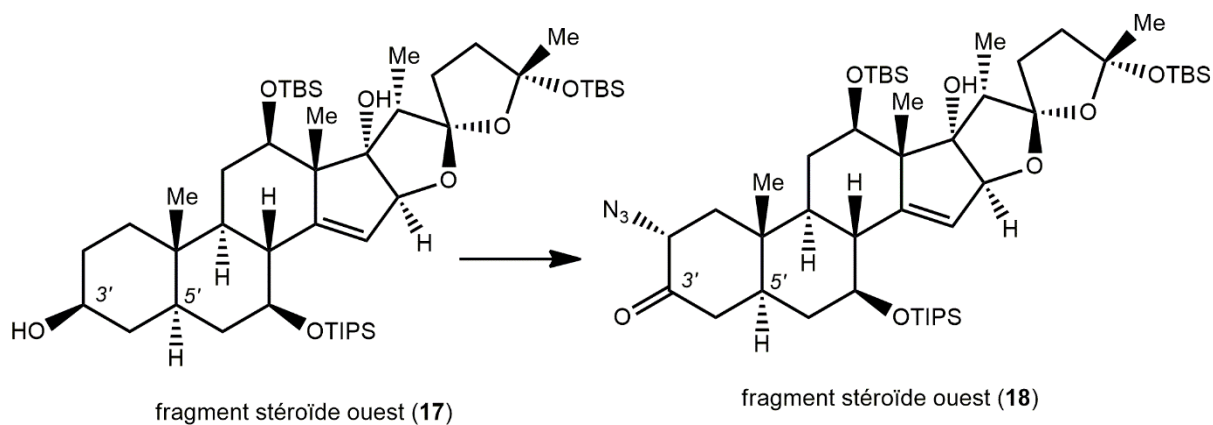


Figure 11 : Formation du fragment stéroïde ouest (18)

49. Proposer un réactif permettant de passer de l'intermédiaire (17) au fragment stéroïde ouest (18) en se concentrant encore uniquement sur l'atome de carbone 3'.

Les fragments (18) et (21) sont alors couplés permettant l'obtention de la ritterazine B. La toute dernière étape de cette synthèse est la déprotection des fonctions hydroxyles.

Annexes

Données à 298 K

Couple	O ₂ (g) / H ₂ O (l)	H ⁺ (aq) / H ₂ (g)
E° (V)	1,23	0,00

Composé	O ₂ (g)	H ₂ (g)	H ₂ O(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)			- 286
S°_m (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	205	131	70

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Masses molaires atomiques (g · mol⁻¹) : M(O) = 16,0 ; M(Mn) = 54,9

Électronégativité de quelques éléments chimiques sur l'échelle de Pauling

H 2,20																He -	
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O -	F 3,98	Ne -
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar -
K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr -