

EPREUVE ECRITE DE CHIMIE 2

Par Claude Anies, Professeur Agrégé
En CPGE au Lycée Albert Schweitzer du Raincy

Pierre Letellier, Professeur
à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Véronique Bellosta
Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie

Karine Lebarch
Maître de Conférences à

Le sujet de l'épreuve de Chimie 2 comportait comme les années précédentes deux parties de même valeur.

Le problème de chimie inorganique abordait quelques propriétés physico-chimiques remarquables de l'eau ainsi que l'influence de la tension superficielle sur ces mêmes propriétés. A noter deux erreurs d'énoncés qui n'ont pas pénalisé les candidats pour la poursuite du sujet. Le jury en a bien sûr tenu compte dans la notation globale. Le problème de chimie organique étudiait la préparation de l'impéranène, composé présentant des propriétés anti inflammatoires et diurétiques.

Des remarques d'ordre général et identiques encore une fois aux années précédentes peuvent être formulées afin d'améliorer la préparation des candidats :

- il est ***absolument impératif*** de lire attentivement chacune des parties dans son entier afin de répondre correctement aux questions et de voir leur éventuel enchaînement logique ;
- certaines questions sont indépendantes les unes des autres, il est donc possible de les traiter intégralement ;
- les copies doivent être correctement rédigées, bien présentées. Il en est tenu compte dans la notation. Une amélioration a été observée cette année.

Partie A

La première partie du sujet abordait quelques propriétés physico-chimiques remarquables de l'eau des plus classiques. Quant à la seconde, elle montrait l'influence des tensions interfaciales et se terminait par une étude de la solubilité de la gibbsite. Bien que hors programme, elle a été traitée par un certain nombre de candidats, guidés par l'énoncé. La plupart des questions abordaient des sujets, de première ou de seconde année, très simples amenant dans certaines copies des réponses très farfelues.

I- Etude de l'eau

I-1 Structure de l'eau

Beaucoup de candidats confondent numéro atomique et nombre de masse, d'où des erreurs dans la détermination de la configuration électronique de l'atome d'oxygène notamment. Le schéma de Lewis d'un atome est très souvent mal maîtrisé alors qu'il s'agit de notions abordées dès le pré-bac (I-1a moyenne 3,13/4, 1% de copies sans réponse correcte). La structure de Lewis de l'eau ne pose pas de problème malgré les erreurs sur le décompte des électrons de valence (I-1b,c moyenne 2,1/3, 2% de copies sans réponse correcte).

I-2 Moment dipolaire

Cette question est souvent mal traitée. La polarité de la liaison H-O est bien maîtrisée mais la détermination du moment dipolaire ainsi que celle de la charge partielle portée par chacun des atomes (simple calcul vectoriel) ne sont pratiquement pas abordées ou alors avec des erreurs (I-2 moyenne 1,23/5, 38% de copies sans réponse correcte).

I-3 Potentiel chimique

Les réponses à cette question sont correctes. Il est cependant dommageable que certaines relations différentielles ainsi que leur démonstration laissent à désirer alors qu'il s'agit directement de questions de cours (I-3 moyenne 2,34/6, 28% de copies sans réponse correcte).

I-4 Etude de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau

Il y a des erreurs dans l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait. La démonstration de la relation (1) ne pose pas de problème dès lors que la question précédente a été correctement traitée. D'autres démonstrations ont été acceptées même si elles n'étaient pas dans la logique de l'énoncé (I-4 a,b,c moyenne 2,76/6, 17% de copies sans réponse correcte). De nombreuses erreurs sont relevées dans l'intégration de (1) (le plus souvent oubli des constantes d'intégration). Très peu de candidats parviennent à la détermination de la valeur numérique de l'enthalpie molaire standard de vaporisation (I-4 d moyenne 1,07/4, 67% de copies sans réponse correcte).

I-5 Etude cristallographique

Les interactions moléculaires responsables de la cohésion de la glace ne sont pas citées dans leur intégralité (polarité et liaison H). La structure de type diamant est confondue avec d'autres structures de type cc ou cfc, d'où des erreurs dans le calcul des paramètres de maille et du nombre d'atomes appartenant en propre à cette même maille. La détermination de l'ordre de grandeur des liaisons H n'est pratiquement pas abordée. (I-5 a,b,c moyenne 2,38/5, 15% de copies sans réponse correcte) et (I-5d,e moyenne 1,24/5, 46% de copies sans réponse correcte).

I-6 Etude thermodynamique de la réaction de formation de l'eau

Cette question de thermodynamique de première année est très mal traitée. La réaction chimique associée à la définition de l'enthalpie molaire standard de liaison est souvent écrite dans le « mauvais sens », d'où une erreur de signe, sanctionnée, pour l'enthalpie molaire standard de formation de l'eau (I-6 a,b moyenne 0,52/3, 65% de copies sans réponse correcte).

L'étude thermodynamique à partir de l'enthalpie libre de réaction de la formation d'eau n'est pas bien appréhendée. Beaucoup de candidats concluent que la réaction est thermodynamiquement impossible ! (I-6 c,d moyenne 0,24/3, 82% de copies sans réponse correcte).

La plupart des candidats ignorent les expériences menées dans les « petites classes » et la nécessité d'amorcer cette réaction....

I-7 Etude cinétique de la réaction de formation de l'eau

De nombreux candidats confondent un « point », représentant un électron désapparié et une charge. D'où de nombreuses erreurs dans la charge des radicaux (neutres). L'AEQS appliquée à ces mêmes radicaux est correctement utilisée, l'expression de la vitesse étant alors correctement démontrée malgré l'erreur d'énoncé.

A noter que de nombreux candidats ne font pas le lien avec leur cours de chimie organique citant les métaux de la colonne du nickel comme catalyseur la réaction d'hydrogénation (de part leur affinité à « fixer » le dihydrogène) et la notion de chaîne ramifiée non maîtrisée (I-7 a,b,c moyenne 1,41/4, 25% de copies sans réponse correcte).

La notion d'ordre dans la loi de vitesse précédemment démontrée est rarement évoquée, l'expression du dénominateur de cette même loi, encore plus rarement... (I-7 d moyenne 2,66/6, 25% de copies sans réponse correcte).

I-8 Etude de la réaction d'électrolyse de l'eau

Ce type de questions pose toujours autant de problèmes aux candidats, des erreurs étant commises sur les réactions ayant lieu aux électrodes, ainsi que sur leur sens de déroulement. Trop de candidats évoquent à tort le rôle catalytique de l'acide et non la nécessité d'avoir un électrolyte ! (I-8 a,b, moyenne 1,19/4, 42% de copies sans réponse correcte).

Les notions de surtension anodique et cathodique sont mal maîtrisées. Rares sont les candidats qui évaluent ensuite les quantités de dihydrogène et de dioxygène formées lors de l'électrolyse de l'eau (I-8 c,d moyenne 0,49/5, 73% de copies sans réponse correcte).. L'utilisation de dihydrogène au niveau industriel est connue. Quant à la production de ce gaz selon une réaction autre que l'électrolyse de l'eau, les rares réponses sont souvent erronées ou l'équation bilan mettant en jeu l'eau non équilibrée (I-8 e moyenne 0,1/2, 90% de copies sans réponse correcte).

II- tension interfaciale

II-1 Pression de vapeur à l'équilibre dans le cas d'une goutte d'eau sphérique

Cette question qui se résume à des applications numériques permet aux candidats « courageux » de gagner facilement des points (II-1 a moyenne 1,8/4, 33% de copies sans réponse correcte).

La suite de la question, très qualitative, laisse néanmoins perplexe la grande majorité des candidats (II-1 b moyenne 0,3/5, 79% de copies sans réponse correcte).

II-2 Solubilité dans l'eau de la gibbsite

Cette question d'étude de solubilité classique d'un sel d'aluminium, hors programme des classes de première année, n'est que très rarement traitée, l'expression de la solubilité du sel étant le plus souvent incomplète (des concentrations de solide $\text{Al}(\text{OH})_3$ sans grande signification apparaissant même dans certaines copies !) (II-2 a,b,c moyenne 0,52/5, 79% de copies sans réponse correcte, II-2 d,e moyenne 0,2/5, 91% de copies sans réponse correcte).

II-3 Influence de la taille des cristaux de gibbsite

Là encore, les premières questions concernant le potentiel chimique d'un soluté, en solution idéale, doivent faire partie des connaissances de cours. Les expressions du potentiel chimique sont mal maîtrisées, ainsi que les conventions utilisées.

Les questions *b* et *c* ne sont pas traitées dans la grande majorité des copies. Seule l'application numérique de la question *d* est réalisée. L'interprétation d'observations expérimentales menées en TP sur l'étude de la recristallisation n'est malheureusement pas faite.

PARTIE B

Dans le problème de chimie organique, on se proposait d'étudier la synthèse énantiosélective de l'impéranène à partir de l'eugénol publiée en 2001 (*Organic Letters* **2001**, 3, 3021). Cette synthèse faisait appel à des réactions étudiées en classe préparatoire mais aussi à des réactions hors programme comme la silylation d'un alcool suivie de sa déprotection par action d'ions fluorure ou la préparation d'un ester méthylé par le diazométhane. Les mécanismes de ces réactions pouvaient être logiquement proposés compte-tenu des indications de l'énoncé et des connaissances de base exigibles de la part des candidats.

La partie I-1 portait sur la protection d'un alcool par silylation, puis sur sa déprotection par les ions fluorure. La question sur la polarisation de la liaison Si-Cl est bien traitée. Si le type de réaction est bien reconnu pour la formation de l'éther silylé, il n'en est pas de même pour le sous-produit obtenu. La plupart des candidats proposent HCl alors que la réaction a lieu en présence d'un équivalent de triéthylamine dont le rôle n'a pas été compris (beaucoup d'élèves ont évoqué un rôle de solvant ou de catalyseur). Le caractère de base de la triéthylamine est connu, mais très souvent les candidats ont prétendu qu'elle permettait de déprotoner un alcool alors que les pKa des couples mis en jeu étaient rappelés dans les données. Cela révèle un manque de recul de la part des élèves pour appliquer les concepts de la thermodynamique à des réactions organiques (questions I-1-a,b,c moyenne 4,9/10, 6% de copies sans réponse correcte). La formule du DMAP est souvent bien écrite mais la comparaison de sa basicité avec celle de la pyridine est mal traitée. Assez souvent, on trouve l'écriture de bonnes formes mésomères limites mais la conclusion est inverse par rapport à celle attendue. Par contre, bien que n'ayant pas été étudié en cours, le mécanisme de la déprotection ($\text{S}_{\text{N}}2$) est bien écrit en général. Quelques rares candidats ont proposé un

mécanisme de type SN1 non accepté en raison du caractère de mauvais groupe partant du nucléofuge (questions I-1-d,e moyenne 4,5/10, 24% de copies sans réponse correcte).

La question I-2 a permis aux meilleurs candidats seulement de montrer leur compétence en proposant une séquence réactionnelle correcte pour le passage du composé **1** au composé **2**. L'obtention régiosélective (par hydroboration ou par addition radicalaire de HBr suivie d'une substitution nucléophile par OH⁻) de l'intermédiaire alcool primaire a souvent posé problème ! Par contre son oxydation contrôlée par la méthode de Sarrett est bien connue. Un nombre important de candidats n'ont pas remarqué que les composés **1** et **2** présentaient le même nombre d'atomes de carbone et ont tout simplement proposé une ozonolyse (question I-2 moyenne 3/10, 54% de copies sans réponse correcte).

La partie I-3 décrivait la séquence réactionnelle permettant d'obtenir les auxiliaires chiraux SAMP et RAMP à partir de la L-proline et de l'acide glutamique respectivement. La détermination et la justification de la configuration absolue de la L-proline ainsi que la réduction de l'acide carboxylique en alcool primaire n'ont pas posé de problème. Trop de candidats ont cependant mal lu l'énoncé et ont étudié la stéréochimie du composé **5** (questions I-3-1-a,b moyenne 7,75/10, 10% de copies sans réponse correcte). Le schéma de Lewis du nitrite d'éthyle est bien écrit, ainsi que le mécanisme d'addition - élimination permettant de passer du composé **3** au **4**. Un certain nombre de candidats ont proposé un mécanisme impliquant une catalyse acide, non acceptée compte-tenu des conditions opératoires. Les conditions de la synthèse de Williamson sont trop imprécises dans la mesure où le milieu basique est souvent omis (questions I-3-1-c,d moyenne 4,7/10, 19% de copies sans réponse correcte). La représentation de Cram de l'acide R-glutamique a été bien traitée, bien qu'il y ait encore des candidats qui confondent cette représentation avec la projection de Newman. L'écriture de la structure de **6** n'est pas toujours correcte. On relève un manque de rigueur concernant l'exploitation des données IR. De plus, les élèves ne reconnaissent pas toujours la fonction amide cyclique et la confondent avec une fonction cétone. Beaucoup ont mentionné tous les sites électrophiles et nucléophiles de l'acide glutamique, ils n'ont donc pas obtenu les points à cette question. C'est encore un problème de lecture d'énoncé. Bien que régulièrement demandé au concours, la structure du diazométhane est généralement fautive (cyclique ou ne respectant pas la règle de l'octet) (questions I-3-2-a,b,c,d moyenne 4,2/10, 24% de copies sans réponse correcte). Le mécanisme d'estérification a été très peu abordé, et quand il l'a été, il est pratiquement toujours faux malgré les indications de l'énoncé. La structure pour le composé **7** est généralement correcte mais là encore la fonction amide cyclique et sa réduction en amine ne sont pas reconnues (questions I-3-2-e,f moyenne 2/10, 56% de copies sans réponse correcte).

La partie I-4 décrivait l'obtention de l'hydrazone chirale **8** suivie de son alkylation diastéréosélective. L'énoncé suggérait d'écrire le mécanisme de formation de l'hydrazone sans catalyse. Beaucoup de candidats ont alors fait intervenir des intermédiaires de type amidure très improbables. Les élèves ayant proposé un mécanisme par catalyse acide, en accord avec le programme, s'en sont mieux sortis et n'ont pas été sanctionnés bien que cela n'était pas en accord avec l'énoncé. Le rôle du LDA est bien connu, la structure du carbanion obtenu par action de cette base sur **8** ainsi que la justification de sa stabilité relative n'ont pas posé de problème. Un nombre trop important de candidats ont cependant vu une conjugaison (qui n'existait pas) avec le groupement phényle (question I-4-a,b moyenne 4/10, 38% de copies sans réponse correcte). Le mécanisme SN2 permettant d'obtenir **10** et **10'** est bien écrit, mais il y a beaucoup de fautes d'étourderie dans le recopiage du squelette de **10'**, ce qui a pénalisé certains candidats. Enfin, peu ont expliqué correctement pourquoi **10** et **10'** étaient séparables par chromatographie. Certains ont même invoqué une relation d'énantiomérisation (questions I-4-c,d moyenne 3,8/10, 42% de copies sans réponse correcte).

La partie I-5, qui décrivait l'ozonolyse de la liaison C=N, a été assez bien traitée mais on constate plus d'erreurs dans la détermination de la configuration absolue de **11** qu'en début de problème. Ceci est sans doute dû à la précipitation des candidats (question I-5 moyenne 5,85/10, 32% de copies sans réponse correcte).

La question I-6 décrivait une suite réactionnelle impliquant des réactions très classiques. L'écriture des structures de **13** et **14** n'a pas posé de problème aux élèves qui ne s'étaient pas

trompés dans celle de **12**, c'est à dire qui connaissaient les règles de nomenclature. Beaucoup de candidats ne connaissent pas la signification du préfixe méthoxy (début de la question I-6 moyenne 4,7/10, 49% de copies sans réponse correcte). La réaction de Wittig est assez bien connue par les candidats, ce qui leur a permis de proposer des structures globalement convenables pour les composés **15**, **16** et **16'**. Beaucoup oublient cependant la charge + au niveau du phosphore du phosphonium **15** ou proposent directement l'ylure correspondant ; d'autres oublient un CH₂ dans le squelette de **16** et **16'** (fin de la question I-6 moyenne 3,4/10, 56% de copies sans réponse correcte).

La question I-7 traitait de la débenzylation de **16**, suivie de la déprotection des fonctions éther silylé. On note beaucoup trop d'erreurs d'étourderie (oubli d'une déprotection, d'un CH₂) bien que l'énoncé précisait que le composé **17** attendu était un énantiomère de l'impéranène. Peu d'étudiants proposent la mesure du pouvoir rotatoire comme technique physique de reconnaissance. Encore moins de candidats suggèrent une méthode pertinente pour obtenir le bon énantiomère de l'impéranène (question I-7 moyenne 2/10, 63% de copies sans réponse correcte).

La deuxième partie, totalement indépendante de la première, concernait l'obtention de la vanilline et son utilisation en synthèse.

La question II-1 a été très mal traitée. L'entraînement à la vapeur est une technique méconnue de la grande majorité des élèves. Parfois, les termes d'hydrodistillation ou d'entraînement à la vapeur sont cités mais la mise en œuvre expérimentale correspond en fait à la distillation fractionnée conduisant directement à l'huile essentielle. La notion d'hétéroazéotropie n'est pratiquement jamais évoquée (question II-1 moyenne 1,37/10, 70% de copies sans réponse correcte).

L'isomérisation de l'eugénol en isoeugénol a été peu abordée. Cependant pour les candidats s'y étant risqué, la structure du composé **18** et la justification du caractère favorable de l'isomérisation n'ont pas posé de problème. Le mécanisme est, quant à lui, pratiquement toujours faux (catalyse acide alors que le réactif est la potasse, addition de OH⁻ sur la double liaison...) (question II-2 moyenne 1,7/10, 71% de copies sans réponse correcte).

Les questions II-3 et II-4 sont également peu traitées. L'écriture des composés **19** et **20** n'a pas posé de problème aux candidats ayant réussi à trouver la structure de l'isoeugénol à la question précédente (question II-3 moyenne 1,7/10, 82% de copies sans réponse correcte). La notion de protection de fonction est connue mais les élèves précisent rarement pour quelle raison elle était ici nécessaire (question II-4 moyenne 1,7/10, 83% de copies sans réponse correcte)..

La question II-5, bien que dernière du problème mais totalement indépendante, a été très souvent abordée et généralement bien traitée. La structure de chlorure d'acide pour le composé **22** est correcte généralement. La plupart des candidats reconnaissent et nomment convenablement l'acylation de Friedel et Crafts (les candidats s'étant contentés d'écrire SEAr n'ont pas été sanctionnés). L'écriture du mécanisme est plus approximative dans la mesure où l'intervention d'un intermédiaire acylium ne semble pas évidente pour tous (question II-5 moyenne 3/10, 53% de copies sans réponse correcte).

En conclusion sur cette partie de chimie organique, trop de points ont été perdus par les candidats par manque de rigueur (mécanisme, écriture de structure...) mais aussi à cause d'une mauvaise lecture de l'énoncé.