

## 1/ CONSIGNES GENERALES

Le sujet de chimie 2 de la session 2013 comportait deux parties A et B, dans un rapport d'importance de 60/40.

La partie A, intitulée "**l'électron en chimie, de l'atome au métal**", couvrait des domaines variés du programme. Si certains points ont été globalement bien traités (configurations électroniques, cristallographie, diagramme binaire), d'autres l'ont été beaucoup moins (diagramme d'orbitales moléculaires, thermodynamique de base). Enfin, une partie était consacrée à la cinétique et nécessitait un peu plus de réflexion. Si les premières questions (plus basiques) ont souvent été abordées, la suite de cette partie a ensuite été vite délaissée.

La partie B qui concernait **la synthèse de la citréoviridine** a été abordée par quasiment tous les étudiants, leur permettant d'obtenir une bonne partie de leurs points. Il est cependant utile de rappeler qu'un problème basé sur l'étude d'une synthèse totale nécessite de la part du candidat une analyse approfondie de tout l'énoncé avant de répondre aux questions. Beaucoup d'indications pour répondre à une question peuvent être trouvées dans les questions suivantes. La lecture des copies montre que très peu de candidats ont pris le temps de faire cette analyse qui aurait pu néanmoins leur apporter une aide non négligeable et des points précieux.

Parmi les erreurs récurrentes, il est navrant de constater que le principe de la CCM (pourtant demandé pour la troisième année consécutive) est toujours aussi mal connu des candidats. Cette année, de grandes difficultés avec la représentation des molécules dans l'espace ont été constatées. La représentation de Cram est ainsi parfois très mal utilisée, quand elle n'est pas confondue avec la représentation de Newman.

Autre problème majeur, la confusion dans les propriétés acido-basiques des alcools, amines et dérivés provenant d'une méconnaissance des ordres de grandeur des pKa utiles en chimie organique. Ainsi, pour la majorité des candidats, une amine est-elle une base capable de déprotoner un alcool.

Des efforts louables de la part des candidats sont à noter pour se plier au formalisme d'écriture d'un mécanisme réactionnel même si cela reste perfectible. Il manque en effet encore régulièrement des flèches de réaction, et souvent des flèches d'équilibre sont remplacées par des flèches simples.

## 2/ REMARQUES SPECIFIQUES

### PARTIE A : L'ELECTRON EN CHIMIE, DE L'ATOME AU METAL

#### A1. De l'atome à la molécule

Les candidats savent généralement écrire correctement les configurations électroniques demandées. Par contre la position dans la classification périodique de l'atome de phosphore et de soufre est souvent erronée (5<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> colonne pour de nombreux candidats qui ont oublié la présence du bloc d). En revanche, la définition de l'énergie d'ionisation (il était important de préciser que cette réaction a lieu en phase gazeuse) est souvent incomplète.

Les questions relatives à la construction d'un diagramme d'orbitales moléculaires ont généralement été traitées, lorsque ce fut le cas, de manière catastrophique. Les règles de construction d'un tel diagramme sont très souvent inconnues, voire confondues avec les règles de remplissage des orbitales atomiques permettant la détermination de la configuration électronique des atomes. Les énergies des différentes orbitales atomiques des atomes d'hydrogène et de fluor ont trop souvent été mal positionnées, alors que leurs valeurs étaient données en début d'énoncé... ce qui est hautement anormal pour de futurs ingénieurs. Par ailleurs, les diagrammes tracés ont souvent été de type « diatomique homonucléaire », alors qu'il fallait réfléchir au tracé d'un diagramme d'une molécule diatomique hétéronucléaire. Notons également que les orbitales non-liantes ont généralement été traitées comme des orbitales liantes.

Enfin, la représentation de Lewis de la molécule HF est généralement correcte mais il n'y a pas toujours de cohérence entre cette représentation et l'indice de liaison calculé, sans pour autant que le candidat en fasse la remarque.

## A2. L'électron solvaté dans l'ammoniac

Cette sous-partie, qui était probablement la plus difficile du sujet, n'a pas eu beaucoup de succès. De nombreux élèves se sont arrêtés après la troisième question.

La première question a généralement été bien traitée, sauf dans de rares cas où les candidats confondent, dans la loi de Beer-Lambert, le coefficient d'absorption molaire avec la longueur d'onde de travail.

La première partie de la cinétique (ordre 2) a souvent été faite correctement, mais pas la seconde dans laquelle il fallait traiter de la contribution simultanée d'un ordre 1 et d'un ordre 2. La calculatrice a généralement été utilisée correctement pour déterminer les coefficients de corrélation et les pentes. Malheureusement, la valeur finale de la constante de vitesse (question A2.3) s'est souvent avérée être fautive, à cause d'une confusion entre seconde et microseconde. A noter que dans certains cas, suite à une erreur d'intégration, des candidats obtiennent des constantes de vitesse négatives, sans que cela les étonne le moins du monde....

Le but de la question A2.4 était de réfléchir sur les unités, ce qui a rarement été le cas. Les valeurs données ont généralement été fautes, à cause de l'oubli du nombre d'Avogadro.

Les questions posées en A2.5 n'ont très souvent pas été abordées.

## A3. Réactions de transfert d'électrons : l'exemple des piles à combustible

L'aspect thermodynamique de cette partie n'a été traité que relativement rarement de manière rigoureuse.

Beaucoup d'erreurs ont ainsi été trouvées dans la question A3.1. Le résultat a souvent été parachuté, sans aucune justification. Dans d'autres copies, un terme manquait dans l'expression (la constante de Faraday).

La question suivante (A3.2) utilisait le résultat obtenu précédemment. Beaucoup d'erreurs ont été relevées dans l'énoncé même du premier principe où le travail des forces de pression est oublié et où la fonction énergie interne est confondue avec la fonction enthalpie. Les grandeurs macroscopiques, les variations infinitésimales et les différentielles totales sont trop souvent confondues, ce qui témoigne d'un manque de rigueur préoccupant à ce niveau. Enfin, certains candidats, connaissant le résultat donné par l'énoncé, parviennent à faire disparaître discrètement les termes gênants pour finir le calcul et obtenir le bon résultat. Autant dire que ces tours de « passe-passe » sont assez peu du goût des correcteurs....

En revanche, la question A 3.3 relative au calcul de l'entropie et de l'enthalpie de la réaction a été bien mieux traitée.

Dans la question A3.4, l'avantage de ne pas avoir à recharger et le caractère non polluant du réducteur, de l'oxydant et du produit ont souvent été soulignés. En revanche, bien souvent les candidats évoquent comme avantage la grande disponibilité de H<sub>2</sub> dans l'atmosphère...

La question A3.5 a souvent été abordée avec succès par les candidats. Le seul bémol est que la majorité d'entre eux ont omis d'indiquer le déplacement des ions H<sup>+</sup> dans le document-réponse. Par ailleurs, certains candidats écrivent l'équation bilan en partant de l'eau pour former du dihydrogène et du dioxygène.

Enfin, les dernières questions de cette partie (de A3.6 à A3.11) qui impliquaient le calcul du rendement, de la fém et de la masse de dihydrogène consommée n'ont que rarement été traitées correctement. En particulier, la masse de dihydrogène nécessaire pour faire fonctionner des piles en série s'est généralement avérée fautive, lorsque la question a été abordée.

#### A4. Les métaux

Cette partie a été traitée par un grand nombre d'étudiants, de façon globalement satisfaisante.

La question A4.1 a souvent été abordée, mais rarement plus d'une propriété caractéristique des métaux est donnée. Par ailleurs, un nombre trop important de candidats ne semble pas savoir que les électrons sont libres dans un métal ...

Le calcul de la masse volumique de l'argent a été généralement correct, sauf dans quelques cas où les candidats trouvent des valeurs ou bien trop grandes ou bien trop faibles, sans que cela suscite le moindre commentaire de leur part...

La question A4.3 a généralement donné lieu à des réponses satisfaisantes.

La partie A4.4 a conduit à des réponses plus fantaisistes. Ainsi, dans la question A4.4.1, certains candidats ont vu un diagramme binaire liquide-vapeur avec une courbe de rosée et une courbe d'ébullition, ce qui prouve que l'énoncé peut être lu de manière trop rapide et superficielle par certains étudiants. Dans la question A4.4.3, l'allure de la courbe de refroidissement est souvent proposée et juste. Cependant, les températures d'intérêt ne sont pas toujours précisées et l'allure de la courbe n'est globalement pas suffisamment justifiée (pente plus faible dans le domaine diphasé à cause du changement d'état exothermique). Enfin, dans la dernière question de cette partie, l'utilisation du théorème des moments chimiques est souvent évoquée, mais sans autre justification. Des valeurs numériques sortant « de nulle part » ont ainsi été trop souvent relevées dans les copies. Trop de confusions existent dans les grandeurs intervenant dans le théorème des moments chimiques (fraction molaire, quantité de matière totale ou d'un élément dans un état physique donné...), ce qui fait que les calculs ont rarement donné lieu à des réponses exactes.

### PARTIE B : SYNTHÈSE DE LA CITREOVIRIDINE

**B1.1** La question a été assez bien traitée, même si la représentation de Cram est souvent très mal utilisée, un nombre non négligeable de candidats n'arrivant pas à donner une représentation spatiale correcte d'un carbone tétraédrique. L'erreur la plus fréquente a été de voir une relation d'énantiométrie entre les deux produits formés alors que le centre stéréogène présent sur 1 n'est pas modifié dans la réaction.

**B1.2** La question a souvent été traitée avec succès. Les règles CIP sont bien maîtrisées même si l'arborescence n'est pas souvent présentée pour justifier la configuration absolue.

**B1.3** Le produit a souvent été correctement identifié. En revanche le rôle de la diisopropyléthylamine (capture de HCl) n'a que trop peu souvent été évoqué. La plupart des candidats ont proposé une déprotonation de l'alcool pour former un alcoolate ce qui semble indiquer une méconnaissance des ordres de grandeur classiques des pKa utiles en chimie organique.

Le type de mécanisme réactionnel n'a pas souvent été donné, les candidats confondant le « nom de la réaction » (synthèse de Williamson très souvent évoquée) avec le « type de mécanisme » (S<sub>N</sub>2). De plus, de nombreux candidats ont écrit un mécanisme réactionnel alors que seule l'équation de réaction était demandée. L'équation correcte n'a ainsi été donnée que très rarement.

**B1.4** La réaction d'ozonolyse est bien connue des candidats.

**B1.5** Les précautions opératoires pour la synthèse de l'organomagnésien sont assez bien explicitées même si il est rare de trouver une réponse complète. Les candidats semblent bien sensibilisés aux difficultés expérimentales associées à la synthèse magnésienne et aux précautions qui en découlent. Cependant, même si ils sont capables de citer le couplage de Würtz et la réaction d'hydrolyse comme réactions secondaires à éviter, de nombreux candidats se sont révélés incapables d'écrire correctement les équations de ces réactions.

**B1.6** Le mécanisme d'addition d'un réactif de Grignard sur un aldéhyde est généralement correct. En revanche, assez peu de candidats ont vu que deux diastéréoisomères sont obtenus et que la chromatographie sur silice permet de les séparer.

**B1.7** Les fonctions sont assez bien identifiées dans l'ensemble.

**B1.8** La question, bien que plus difficile que les précédentes, a été finalement assez bien traitée dans nombre de copies. L'erreur la plus fréquente a été de proposer la formation d'un carbocation plutôt que celle d'un ion ponté iodonium. Certains arrivent néanmoins à envisager des mécanismes assez déroutants, dénotant une incompréhension complète des principes de réactivité en chimie organique.

**B2.1** La question a été bien traitée en général. Les erreurs les plus courantes ont été la déprotonation de l'alcool par la triéthylamine (ce qui rejoint les remarques faites à la question B1.3), la substitution directe de l'atome de chlore dans une réaction de type SN<sub>2</sub>, ou encore la formation initiale d'un ion acylium à partir du chlorure de benzyloxyméthanoyle.

**B2.2** La question bien qu'assez facile en a dérouté plus d'un. Les candidats qui ont pensé à utiliser une base pour réaliser une β-élimination ont rarement pensé à utiliser une base encombrée (non nucléophile). Parmi les propositions de conditions opératoires incorrectes, le chauffage en milieu acide a souvent été proposé.

**B2.3** La question a été assez peu traitée dans l'ensemble. Quand elle l'a été, les conditions opératoires manquent souvent de précision. En particulier, les candidats qui ont proposé l'emploi du permanganate de potassium pour la dihydroxylation n'ont que rarement précisé « dilué et à froid ». Une erreur fréquente consistant à proposer une hydratation suivie d'une oxydation ménagée a été assez souvent proposée alors que cette méthode n'entraîne pas la perte d'un atome de carbone.

**B2.4** La réaction de Wittig est bien maîtrisée par la grande majorité des candidats.

**B2.5** Le réactif de Sarret (ou équivalent) est souvent bien identifié même si le nom est parfois mal orthographié. Il est en revanche plus difficile d'avoir sa composition correcte, avec le plus souvent Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ou CrO<sub>3</sub><sup>-</sup> comme proposition. Étonnamment, très peu de candidats ont réussi à identifier le sous-produit obtenu. Bon nombre d'entre eux ont proposé un produit où l'alcool secondaire a été oxydé sans que l'alcool primaire ne soit affecté. Tout cela en contradiction avec la formule brute donnée dans l'énoncé, preuve manifeste du manque d'analyse de l'énoncé par de nombreux candidats.

**B2.6** La question a été bien traitée.

**B2.7.1** Le principe de la CCM reste encore inconnu de la majorité des candidats alors que la question est posée pour la troisième année consécutive ! Les candidats traduisent souvent le terme « succinctement » par quelques vagues notions mises bout à bout. Pour une très grande majorité d'entre eux, la seule interaction à considérer est celle entre le substrat et l'éluant, la phase stationnaire n'ayant aucun rôle si ce n'est de servir de support pour la migration des espèces. Comme toujours, trop de candidats confondent « principe » et « protocole expérimental ».

**B2.7.2** La question ne présentait pas de difficultés et a été bien traitée.

**B2.7.3** La question a été bien traitée dans la mesure où l'attribution à un seul nom de fonction était acceptée alors même qu'il aurait fallu préciser la liaison responsable de l'absorption. L'erreur la plus courante a été d'oublier de préciser que la fonction aldéhyde est conjuguée.

**B3.1** Si la représentation du composé 18 est généralement correcte, la justification des configurations (E) est souvent absente ou incorrecte. Beaucoup trop de candidats se contentent d'évoquer des groupements « volumineux » ou encore « encombrants » et semblent ignorer que la priorité des substituants est donnée par les règles CIP.

**B3.2** La question a posé beaucoup de problèmes alors que la réduction des esters en alcools par l'aluminohydrure de lithium est explicitement au programme. De nombreux candidats se sont arrêtés à l'aldéhyde sans avoir remarqué l'étape d'oxydation suivante conduisant de 19 à 20.

**B3.3.1** La synthèse du LDA est souvent correcte et son caractère de base forte identifié. En revanche, le fait que ce composé soit peu nucléophile n'est que très rarement évoqué.

**B3.3.2** La question a été généralement bien traitée. Dans quelques copies, la protonation du LDA donne LDAH !

**B3.3.3** Dans de nombreux cas, les formes mésomères limites ne sont pas toutes écrites. Souvent, seule celle avec la charge négative sur l'atome d'oxygène apparaît. La justification du site de déprotonation est souvent erronée ou incomplète, trop de candidats évoquant une absence de formes mésomères limites pour l'autre carbanion.

**B3.4.1** La question a été bien traitée en général.

**B3.4.2** La stabilité de la citréoviridine par conjugaison est souvent citée, mais rares sont les candidats qui ont évoqué la labilité du proton en  $\beta$  du groupe tosylate et/ou précisé que le mécanisme mis en jeu était une élimination.