

EPREUVE ECRITE DE CHIMIE 2

par Claude ANIES, Professeur Agrégé
en CPGE au Lycée Albert Schweitzer du Raincy

Gérard COTE, Professeur
à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Monique SAVIGNAC, Professeur
à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

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

La partie inorganique abordait le comportement à long terme du verre, dans l'eau et à une température maximale de 363 K. Dans la seconde partie, la synthèse multi-étapes de spongianes à partir de (+)-limonène, produit naturel extrait par entraînement à la vapeur des écorces d'oranges était étudiée.

Il est rappelé que l'épreuve de Chimie 2 fait appel aux connaissances acquises en première et deuxième années des classes préparatoires mais aussi à la faculté de réflexion des candidats.

Des remarques d'ordre général identiques encore une fois aux années précédentes peuvent être formulées :

- 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 ; cela permet de s'apercevoir que certaines questions sont indépendantes les unes des autres et qu'il est possible de les traiter intégralement ;
- les notions de base sont mal maîtrisées : définition du rayon covalent, électronégativité, structure cristallographique, hydrohalogénéation, C-alkylation en α d'une fonction carbonyle... d'où les difficultés éprouvées par les candidats lorsqu'il s'agit de raisonner par analogie ;
- Les copies doivent être **correctement rédigées, bien présentées**. Il en est tenu compte dans la notation.

Partie A

Les déchets ultimes et non valorisables provenant des résidus d'épuration des fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères contiennent une part importante d'oxydes de silicium, d'aluminium, de calcium..., oxydes qui entrent dans la composition du verre. D'où l'idée de les vitrifier afin de les stabiliser et pouvoir les stocker en limitant les risques de pollution sur l'environnement.

La première partie intitulée « **Étude préliminaire : le silicium** », très classique, portait sur le silicium et son obtention par réduction de la silice SiO_2 par le carbone solide.

La configuration électronique de l'atome de silicium est établie sans difficulté. Les règles de construction de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental sont correctement nommées par la majorité des candidats. Malheureusement, leur énoncé et leur contenu ne sont que trop rarement exposés avec *précision et concision* ! La valence principale

du silicium de 4, comme pour le carbone, est rarement exploitée dans l'étude cristallographique (**I-1.1** : moyenne 3,56/6, 2% de copies sans réponse correcte).

Les notions de rayons covalents et d'électronégativité ainsi que la définition de cette dernière grandeur physique dans l'échelle de Mulliken sont généralement mal définies. Leur attribution au carbone se fait néanmoins sans difficulté en fonction de l'évolution générale de ces grandeurs dans une colonne de la classification périodique. Le modèle de Slater est rarement exploité pour justifier l'évolution du rayon covalent du silicium et du carbone par un calcul de charge effective puis de rayon d'une orbitale atomique occupée par des électrons de valence, (**I-1.2** : moyenne 3,41/10, 14% de copies sans réponse correcte).

La cohésion du cristal s'explique à partir des liaisons covalentes entre ces atomes (à noter qu'un nombre considérable de candidats invoquent des interactions métalliques alors que c'est un semi-conducteur, dipôle-dipôle alors que l'atome est apolaire, électrostatiques alors que l'atome est électriquement neutre...). Le lien n'est pas fait entre la valence du silicium (question **I-1.1**), l'analogie avec le carbone (question **I-1.1** et **I-1.2**), la nature des liaisons inter atomiques dans le solide (question **I-2.1**) et la structure cristallographique à maille cubique de type carbone diamant (question **I-2.2**). La majorité des candidats qui abordent cette question et les suivantes à partir d'une structure CFC, de coordinence 12, sont donc pénalisés (question **I-2.2** : moyenne 1,80/13, 40% de copies sans réponse correcte).

L'étude des diagrammes d'Ellingham des oxydes de carbone et de silicium permet de prévoir l'obtention du silicium. A noter que pour cette question, l'approximation d'Ellingham (valable tant qu'il n'y a pas de changement d'état) n'est pas formulée de manière complète. L'attribution de chacune des droites pouvait se faire à partir du calcul de $\Delta_r S^\circ$ ou mieux *qualitativement* à partir du signe de $\Delta_r S^\circ$! Il y a des erreurs fréquentes dans l'attribution des domaines d'existence ou de prédominance. Le diagramme complet, avec en remarque la dismutation du monoxyde de carbone pour $T < 900$ K, est rarement présenté (questions **I-3.1** et **I.3.2** : moyenne 4,51/9, 10% de copies sans réponse correcte). La détermination des segments de droites d'Ellingham pour le silicium dans le domaine de température [0-2000 K] devait clairement faire apparaître deux domaines, correspondant aux deux états physiques possibles du silicium : solide de 0 à 1683 K, liquide au-delà de 1683 K. L'exploitation (lecture) du diagramme permettait finalement de conclure sur l'obtention de silicium à l'état liquide (pour une température supérieure à 1883 K !) par du carbone solide. Un certain nombre de candidats font intervenir CO dans la réduction pour obtenir du silicium (questions **I-3.3-4** : moyenne 4,16/8, 18% de copies sans réponse correcte).

L'étude des oxydes de silicium et de la silice était la partie la plus délicate du sujet. Une partie des questions était néanmoins très abordable comme un certain nombre de candidats ont pu le montrer.

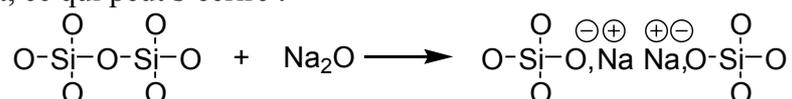
La structure de Lewis de l'anion silicate est correctement écrite. On trouve néanmoins quelques erreurs sur la géométrie autour de l'atome central de silicium. La stœchiométrie de $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ne pose pas de problème dès que les candidats remarquent le degré d'oxydation du calcium(II) et de l'aluminium(III). L'équation bilan d'oxydoréduction de l'action de l'eau (oxydant) sur le silicium (réducteur) avec formation d'anion silicate fait apparaître trop souvent des électrons, le couple de l'eau mis en jeu, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, n'est pas correctement exploité (questions **II-1** : moyenne 4,95/9, 6% de copies sans réponse correcte).

Quant à la formule de la silice, bien que le texte donne explicitement la stœchiométrie de 4 atomes d'oxygène pour deux unités, soit $4/2 = 2$ atomes par silicium, rares sont les candidats à donner la bonne réponse. Il est fréquent de lire dans les copies « 4 » voire « 7 atomes d'oxygène pour un silicium » ! La représentation du cycle à six unités $[\text{SiO}_{4/2}]$ est souvent

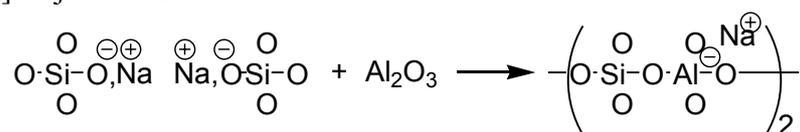
donnée correctement. Le terme *amorphe* qui caractérise un verre (par opposition au *crystal*) ne semble pas bien connu par les candidats. On lit le plus souvent « imparfait », « irrégulier »... et exceptionnellement « métallique » (questions **II-2 1-2-3**: moyenne 1,32/5, 47% de copies sans réponse).

La suite du problème faisait appel à une bonne lecture du texte et un peu de logique dans le raisonnement. Elle présentait le rôle des oxydes modificateurs et intermédiaires dans la stabilité du verre vis-à-vis de l'eau (questions **II-3 1-2**: moyenne 1,20/14, 64% de copies sans réponse correcte).

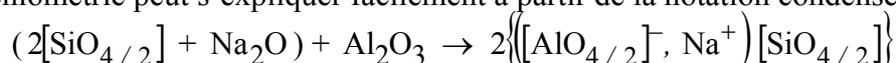
L'oxyde de sodium Na_2O s'inclut dans la structure du verre entraînant la suppression d'un oxygène pontant, ce qui peut s'écrire :



La liaison entre deux unités tétraédriques passe de covalente à ionique, ce qui fragilise la structure du verre dans l'eau qui solvate et donc dissout bien les composés ioniques, d'où la grande vitesse de dissolution du verre en présence d'oxyde modificateur. Au contraire l'aluminium pouvant être tétravalent (il est alors chargé négativement) forme des unités tétraédriques, du type $[\text{AlO}_{4/2}]^-$, par analogie avec l'écriture d'une unité tétraédrique de silicium $[\text{SiO}_{4/2}]$. Il joue ainsi un rôle de formateur de réseau selon la réaction suivante :



dont la stœchiométrie peut s'expliquer facilement à partir de la notation condensée :



Le caractère des liaisons entre les unités, ionique en présence d'oxyde de sodium, devient à nouveau covalent en présence d'aluminium, d'où la résistance du verre dans l'eau et sa faible vitesse de dissolution en présence d'oxyde intermédiaire.

L'étude thermodynamique de la transition vitreuse montre les limites de compréhension du cours dans ce domaine. La plupart des candidats sont déconcertés par les questions, d'où des allures de courbes assez farfelues pour les différentes grandeurs molaires. Certains n'ont pas compris la question et décrivent l'allure des courbes représentées ! Même la continuité du potentiel chimique ne paraît pas être une évidence pour la majorité des étudiants abordant cette question ! Rares sont les justifications (questions **II-4** : moyenne 0,77/10, 74% de copies sans réponse).

La dernière partie, « **Étude du comportement à long terme** », n'a été que trop rarement abordée alors qu'elle comportait, elle aussi, des questions très classiques sur les connaissances de chimie des solutions aqueuses, de cinétique avec la loi d'Arrhenius et enfin de thermodynamique avec l'affinité chimique.

L'altération du verre par le phénomène d'inter diffusion s'explique à partir des interactions intermoléculaires eau-silice. L'équation bilan de cette étape faisant apparaître la formation de soude devait permettre de conclure à une légère augmentation du pH de la solution.

La condensation est une transformation réversible par analogie avec l'hydrolyse d'un ester.

Enfin l'étude de la dissolution de la silice en acide silicique devait conduire le candidat à la distinction de trois domaines de pH, délimitant les espèces majoritaires, l'acide silicique pour

pH < 9,2, H_3SiO_4^- pour $9,2 < \text{pH} < 10,7$ et enfin $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ pour $\text{pH} > 10,7$. L'expression de $\log(C_{\text{Si}}^{\text{total}})$ devenait très simple ! (questions **III-1** : moyenne 1,42/15, 52% de copies sans réponse correcte).

L'étude cinétique et la détermination de l'énergie d'activation ne sont que trop rarement traitées même de la part des candidats qui citent la loi d'Arrhenius. L'influence du pH et de la composition du verre sur la vitesse initiale de dissolution est néanmoins perçue par les candidats ayant traité les questions précédentes (questions **III-2** : moyenne 0,43/12, 87% de copies sans réponse correcte).

L'étude de la relation entre la vitesse et l'affinité chimique de la réaction de dissolution selon une modélisation valable pour un système fermé (ce qui n'est pas le cas dans la réalité !) n'inspire guère les candidats. Les rares courageux qui s'y risquent parviennent alors sans grande difficulté à donner des réponses correctes dès que l'expression de l'affinité chimique est donnée ! (questions **III-3** : moyenne 1,01/9, 54% de copies sans réponse correcte).

En **conclusion** sur cette partie, les candidats ont montré de grandes difficultés à traiter un problème concret lié à notre environnement et à exploiter leur connaissance dans différents domaines de la chimie présentée dès la première année des classes préparatoires.

Partie B

Cette partie faisant appel à des notions de base de la chimie organique, bien que courte, n'est pas mieux traitée que la précédente. Les connaissances approximatives, le manque de rigueur dans l'écriture des mécanismes, notamment l'absence des doubles flèches lorsqu'il y a équilibre, dans la représentation des formules, ont été fortement pénalisants.

La première partie est la synthèse de la carvone à partir de l'extraction du limonène des écorces d'oranges.

Le principe de l'entraînement à la vapeur (distillation hétéroazéotrope eau-limonène) ainsi que l'intérêt de la méthode (extraire de la matière naturelle organique à une température inférieure à 100°C, non miscible dans l'eau) sont rarement présentés de façon correcte.

Nombreux sont les candidats qui écrivent un mécanisme pour la formation du nitrite d'éthyle faisant intervenir la réaction d'un anion nitrite sur de l'éthanol protoné en milieu acide ! (**I.1-2** moyenne 2,10/10, 15% de copies sans réponse correcte).

Trop de candidats écrivent des formes mésomères improbables pour le cation nitrosyle.

Le mécanisme de l'hydrohalogénéation, avec la formation du carbocation le plus stable, est confondu avec celui de la dibromation, faisant intervenir la formation d'un ion ponté. Un nombre important de candidats a su expliquer la régiosélectivité de l'addition. Par contre la chimiosélectivité n'est pas connue (**I.3-4** moyenne 3,23/8, 17% de copies sans réponse correcte).

La non stéréospécificité de l'addition de NOCl a été proposée par un grand nombre de candidats, cependant la justification n'est pas toujours rigoureuse. La représentation des stéréoisomères est généralement correcte. L'équilibre entre **1** et **2** est identifié comme un équilibre de tautomérie, apparenté à l'équilibre céto-énolique mais peu de candidats justifient convenablement le fait qu'il soit déplacé vers la droite (plus forte stabilité d'une liaison $\text{C}=\text{N}$ par rapport à une liaison $\text{N}=\text{O}$). (**I.5-6** moyenne 2,98/8, 20% de copies sans réponse correcte).

La question suivante traitait de l'élimination de HCl par la pyridine. Malheureusement peu de candidats connaissaient la formule de cette base. Le bilan de la réaction est très souvent incomplet même en acceptant B⁻ à la place de la pyridine. Il s'agit d'une réaction d'élimination, dont l'ordre n'est que trop rarement précisé (bimoléculaire en raison du solvant utilisé, l'acétone, aprotique et faiblement polaire). Peu nombreux sont les candidats qui observent que la pyridine, amine de classe tertiaire, est faiblement nucléophile alors qu'une amine secondaire ou primaire conduirait à une compétition E2 (favorisée à haute température) et SN2 (alkylation d'Hoffmann) (**I.7** moyenne 1,56/6, 31% de copies sans réponse correcte).

Les mécanismes proposés pour l'hydrolyse de l'oxime **3** en carvone **4**, catalysée par l'acide oxalique, sont très souvent fantaisistes ; ils mettent en jeu soit la nucléophilie de l'acide, acide organique dont le rôle est d'« apporter » au milieu des protons H⁺, soit un départ prématuré d'eau (**I.8** moyenne 0,54/4, 78% de copies sans réponse correcte).

La question sur l'évolution des pKa des différents acides présentés a été traitée de façon très inégale. Très peu de candidats discutent du rôle essentiel de l'effet inductif, certains étudient la stabilité de la base conjuguée, beaucoup ont fait intervenir des liaisons hydrogène intramoléculaires, mais rares sont les explications complètes sur cette question. Des perles ont été trouvées comme la déprotonation de la double liaison plutôt que de la fonction acide carboxylique (**I.9** moyenne 1,76/8, 39% de copies sans réponse correcte).

L'analyse du spectre RMN ¹H n'est que trop souvent partielle : confusion entre deux singulets et un doublet pour les deux méthyle non couplés, multiplicité du signal fortement déblindé du proton vinylique. Dans le spectre IR, trois bandes caractéristiques des fonctions C=C, non conjugué, C=C et C=O conjugués doivent être observées. On note dans les copies de nombreux oublis sur l'une de ces bandes (**I.10** moyenne 2,18/10, 39% de copies sans réponse correcte).

La partie II est relative à la formation du bicyclic à partir de la carvone.

La préparation du LDA (à partir de BuLi et de l'amine secondaire correspondante) est très rarement donnée. Les ordres de grandeur des pKa des couples RNH₃⁺/RNH₂ et RNH₂/RNH⁻ sont souvent ignorés. La représentation des énolates fait souvent apparaître la forme carbanionique la moins probable de la représentation. Le mécanisme complet de la C-alkylation est en général correctement écrit, mais il manque les double flèches dans les équilibres acido-basiques. La régiosélectivité de la SN sur le dibromopropène est mal justifiée alors que plusieurs raisons peuvent être exposées : stabilité du carbocation par mésomérie, carbone de la double liaison C=C peu électrophile en raison de la forte densité électronique due à la présence de cette même double liaison (**II.1-2** moyenne 2,99/12, 34% de copies sans réponse correcte).

Les structures des carbocations sont généralement bien représentées, mais l'étude comparée de leur stabilité est très mal explicitée. Trop de candidats ne considèrent que l'effet mésomère du brome et pas son effet inductif attracteur. Le produit de cyclisation était donné, un raisonnement simple, fait par quelques candidats, montre qu'un seul carbocation était possible. Le mécanisme de la cyclisation est rarement écrit correctement, le produit obtenu ne porte pas de charge positive. Il s'ensuit que la structure des régioisomères possibles de **7** est fautive (absence dans la plupart des copies de la double liaison C=C !) (**II.3** moyenne 1,59/8, 54% de copies sans réponse correcte).

La dernière partie est consacrée à la synthèse d'une dorisénone.

L'action d'acide peroxocarboxylique sur un alcène est connue, même si l'équation bilan n'est pas toujours correctement écrite.

La détermination du nombre de centres asymétriques du composé **8** ainsi que de la configuration absolue n'a en général pas posé de problème (**III.1-2** moyenne 3,91/8, 27% de copies sans réponse correcte).

Peu de candidats envisagent une réaction de Wittig pour la transformation **8** → **9**. Dans le cas contraire, les réactifs proposés sont justes. L'ouverture d'un époxyde en milieu acide est ignorée par un grand nombre (**III.3-4** moyenne 1,06/8, 63% de copies sans réponse correcte). Les deux dernières questions sont rarement abordées, sans doute à cause de la longueur du sujet. On attend, comme le précise *clairement* l'énoncé, une réaction de Diels-Alder *intramoléculaire* pour la formation du composé **12**. Or les candidats proposent une réaction intermoléculaire avec un diénophile présentant une triple liaison, le produit proposé n'est donc pas le bon. Enfin la structure de **13** est donnée de façon complètement arbitraire malgré les données spectrales IR et la formule brute. (**III.5-6** moyenne 0,55/8, 82% de copies sans réponse correcte).

En conclusion sur cette deuxième partie, beaucoup de points ont été perdus par les candidats par manque de rigueur tant au niveau des raisonnements que de l'écriture des mécanismes.