

3.1. B - CHIMIE - filière PC

I) REMARQUES GENERALES

Le sujet de l'épreuve de chimie 2011 de la filière PC comportait deux parties totalement indépendantes :

La première partie était consacrée à l'étude de deux électrosynthèses industrielles de l'hydroxylamine (synthèse par électrolyse et synthèse par pile à combustible) et à l'étude de la réaction de réduction du diiode (utilisée pour piéger le diiode des effluents gazeux issus du traitement des combustibles nucléaires usés). Cette partie permettait aux candidats d'aborder, entre autre, les caractéristiques cinétiques et thermodynamiques des réactions électrochimiques, les mécanismes réactionnels en cinétique homogène et les équilibres chimiques (réactions acido-basiques en solution aqueuse).

La deuxième partie était consacrée à l'étude de la synthèse de la dihydroclérodine. Les 4 sous-parties largement indépendantes permettaient aux candidats d'aborder, entre autre, les spectroscopies IR et RMN ¹H, la stéréochimie des molécules organiques, la réactivité des alcools, des alcènes, des composés carbonylés (aldéhydes, cétones, α -étones), des acides carboxyliques et des esters.

Dans l'ensemble, les candidats ont moins bien réussi cette épreuve que les épreuves de chimie de la filière PC des années précédentes. Pourtant de nombreuses questions étaient des applications directes du cours et très accessibles.

Toutefois, comme les années précédentes, le jury a particulièrement apprécié la maîtrise des phénomènes chimiques, le soin des raisonnements et la grande qualité de rédaction de certain(e)s candidat(e)s. Que ces brillant(e)s candidat(e)s soient ici félicité(e)s.

De manière générale, nous rappelons aux candidats que lorsqu'il est clairement demandé une justification dans une question, toute réponse sans justification ne rapporte aucun point.

Cette année, le jury a constaté qu'il reste encore des efforts à faire dans l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique (tous les doublets non-liants écrits pour la partie réactive). De nombreux mécanismes aberrants écrits par les candidats montrent la méconnaissance profonde des principes de base de la réactivité des molécules organiques. Ceci est d'autant plus dommage que même une partie correcte d'un mécanisme peut rapporter des points.

De plus, l'écriture de certaines étapes des mécanismes doit être soigneusement justifiée, par exemple par l'écriture des structures mésomères des intermédiaires réactionnels intervenant dans le mécanisme proposé.

Le jury réitère son conseil d'utiliser de la couleur (pour les flèches réactionnelles) pour rendre les mécanismes réactionnels plus lisibles.

La présentation des copies est toujours globalement correcte. Nous rappelons que la numérotation des questions selon l'ordre indiqué sur le sujet doit être systématique.

II) REMARQUES PARTICULIERES ET CONSEILS AUX CANDIDATS

Nous espérons que ces quelques remarques pourront être utiles aux futurs candidats.

Chimie Générale

Question 1 : Le montage à trois électrodes est incorrectement dessiné dans plus de 80% des cas :

- * le générateur n'est pas dessiné dans la grande majorité des copies !
- * presque la moitié des candidats dessinent un montage avec seulement deux électrodes (souvent dans deux béchers reliés par un pont salin voire non reliés électriquement) ce qui n'est pas admissible.
- * l'ampèremètre et le voltmètre sont souvent mal branchés ou inversés (notions au programme de quatrième).

De nombreux candidats utilisent le verbe « calculer » au lieu de « mesurer » (expérimentalement).

Question 2 : 50% des candidats confondent la notion de « palier » (portion de courbe où $j \neq 0$ et $dj/dE_{ESH} \approx 0$) avec celle de « mur du solvant » (où $|dj/dE_{ESH}|$ est très grand).

Question 3-4 : L'équation de la dismutation de NO_2 en milieu basique a été très rarement trouvée. Pourtant les candidats étaient guidés dans la question 4 par la donnée des deux couples $\text{NO}_2/\text{NO}_2^-$ et $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$ qui indiquait la possibilité pour NO_2 d'être oxydant et réducteur. D'autre part, le potentiel standard apparent d'un couple pouvant s'écrire : $E^\circ_{\text{app}}(\text{pH}) = E^\circ(\text{pH}=0) + a \cdot \text{pH}$, on ne devait pas faire des hypothèses sur les activités des espèces chimiques autre que H^+ . Certaines espèces dissoutes sont considérées comme gazeuses à tort. Sans calculatrice, l'opération $0,83 - 0,12 \times 14$ pose problème à la majorité des candidats.

Question 5 : Les formules de Lewis de N_2O proposées par les candidats ne respectent pas la règle de l'octet dans 60 % des cas, avec un atome d'oxygène pouvant compter jusqu'à 6 liaisons sans aucune charge formelle.

Question 6 : On observait deux bandes d'absorption (2250 cm^{-1} et 1200 cm^{-1}), le gaz formé ne pouvait être donc que N_2O .

Question 9 : Lorsqu'on impose, à l'électrode de travail, $j = -3,6 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{NO}(\text{g})$ est réduit en $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ - d'après Q 6 -, $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ et $^+\text{NH}_3\text{OH}(\text{aq})$.

Question 10 : Le premier saut de pH correspondait au titrage des ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ et des ions $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$.

Question 11 : Très peu de bonnes réponses pour cette question abordable. Il fallait calculer la proportion en hydroxylamine en prenant en compte les espèces formées par électrolyse ($\text{NH}_4^+(\text{aq})$ et $^+\text{NH}_3\text{OH}(\text{aq})$), alors que certains ont fait intervenir la concentration en hydronium, ou bien ont calculé cette proportion en hydroxylamine non protonée.

Question 12 : Cette question a été très peu abordée et souvent avec un succès mitigé. Les approximations faites sont souvent mal vérifiées.

Question 13 : Les candidats oublient de préciser qu'il faut une réaction thermodynamiquement favorisée pour faire fonctionner une pile. Il fallait donc choisir $\text{NO}(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$. Cette question a été très discriminante, des gaz comme l'argon ayant même été proposé.

Question 14 : A la cathode, $\text{NO}(\text{g})$ peut *a priori* être réduit en $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ et $^+\text{NH}_3\text{OH}(\text{aq})$.

Question 15 : Peu de candidats ont vu que l'intérêt d'une pile à combustible est de produire de l'énergie électrique (alors que l'électrolyse en consomme). Parmi les inconvénients, on pouvait penser aux multiples réactions possibles à la cathode qui impliquent certainement une séparation des produits et une baisse de rendement, à la manipulation de $\text{H}_2(\text{g})$ potentiellement dangereux, au coût élevé de $\text{Pt}(\text{s})$, etc.

Question 16 : Le balayage d'argon permet de débarrasser l'électrolyte de $\text{O}_2(\text{g})$, gaz électro actif, pouvant être réduit à la cathode (réactions parasites) et pouvant oxyder $\text{NO}(\text{g})$ en $\text{NO}_2(\text{g})$ (cf. page 3 de l'énoncé).

Question 17 : La séparation des deux compartiments avec une membrane sélective aux ions $\text{H}^+(\text{aq})$ permet d'éviter l'oxydation des produits formés à la cathode et de maintenir l'électro neutralité des deux compartiments (10% de réponses correctes).

Question 18 : A l'anode, on produit du $\text{H}_2(\text{g})$, d'après la Fig. A1, le potentiel de l'anode¹ « est voisin » de 0V. Pour un voltage aux bornes de la pile de 0,2V, le potentiel de la cathode est donc « voisin » de 0,2V ce qui correspond au deuxième palier ($j \approx -3,6 \text{ mA cm}^{-2}$) où l'ion $^+\text{NH}_3\text{OH}(\text{aq})$ est formé avec une sélectivité de 80% (cf. Q11). Cette réponse n'était pas évidente.

Question 20 : Beaucoup d'erreurs pour cette question : il s'agit d'un mécanisme en séquence ouverte (= par stade) car les intermédiaires réactionnels INHOH et HNO sont produits et consommés sans être régénérés. Les réponses à cette question prouvent la méconnaissance du terme "séquence ouverte" utilisé dans l'énoncé.

Question 22 : Dans l'expression de $v = v_a - v_c + v_e$, la majorité des candidats s'est contentée d'exprimer

1 L'électrolyte de départ était le même dans l'électrolyse et dans la pile à combustible

v_a , v_{-a} et v_c , sans simplifier l'expression finale à l'aide d'approximations type AEQS: on obtenait alors $v_{disp} = 2v_c$, ce qui rendait la tâche assez facile, voire indispensable pour les modèles suivants. Les candidats ont souvent écrit des pages d'équations qui aboutissaient rarement à l'expression correcte de v . Les plus grosses erreurs consistaient à « négliger » les espèces non détectables en les égalisant à 1, (ce qui n'est pas vraiment « négliger »...), et à indiquer que comme les équilibres acido-basiques étaient établis, [espèce acide] = [espèce basique].

Question 23 : Une exploitation de la Fig. A4 ou des concentrations initiales fournies en légende permettait de répondre honnêtement. Certains ont fait justement remarquer qu'une réaction impliquant trois espèces avait de bonnes raisons d'être plus lente.

Question 26 : « Les ions H^+ catalysent la réaction » a été une réponse très courante, alors qu'ils l'inhibent justement (moins de 5% de réponses correctes).

Question 29 : Le mécanisme du deuxième modèle n'est plus valable lorsque l'espèce H_2OI^+ est non-négligeable *ie* pour $pH \leq pK_a$. Sur la Fig. A5, on a déviation pour $1/[H^+]_0 < 40 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ soit :
 $pK_a \approx \log 40 = 1 + \log 4 \approx 1,6$.

Question 30 : Il fallait voir, comme pour la Q27 que les concentrations des espèces non détectables pouvaient se déduire très rapidement de la Q22, et ne surtout pas se lancer dans des calculs sans fin.

Question 31 : L'utilisation de la droite à $pH = 1$ était la plus appropriée.

Question 32 : Si $[I^-]$ augmente, on favorise les étapes -1 et -2 : les ions I^- ont donc un effet inhibiteur. Cet effet est renforcé pour $pH \leq 1,6$ à cause de l'étape 7.

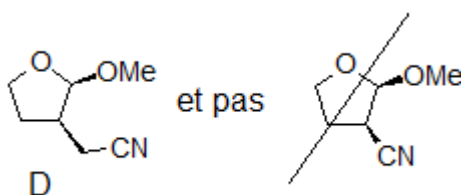
Question 33 : On pouvait par exemple tamponner le milieu à un pH supérieur à $pK_a (^+NH_3OH/NH_2OH) = 6$, pour que l'espèce majoritaire du couple précédent soit NH_2OH (espèce la plus nucléophile, cf Q28).

Chimie Organique

Question 35 : Le mécanisme comporte une étape d'addition suivie d'une étape d'élimination : ces deux étapes doivent donc être explicitement écrites et non « condensées » en une seule étape. La plus grosse (et fréquente) erreur était d'écrire la déprotonation de l'alcool de **B** par la pyridine.

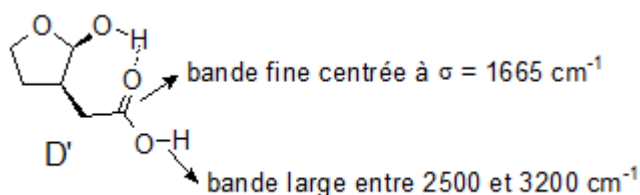
Question 36 : La pyridine ne « piège » pas $HCl(g)$ mais évite sa formation. Certains candidats ont fort justement remarqué qu'on forme alors du chlorure de pyridinium qui précipite en milieu organique. Le rôle de la pyridine comme catalyseur nucléophile a rarement été mentionné.

Question 37 : Les candidats ont fréquemment oublié un atome de carbone dans la représentation de **D**



Question 38 : On peut penser à un mécanisme type S_N2 car TsO^- est un excellent nucléofuge *et* CN^- est un excellent nucléophile *et* le carbocation primaire que l'on formerait par une S_N1 serait très instable. Cette question de cours n'a pas du tout eu le succès mérité.

Question 41 : Une bande large entre 2500 et 3200 cm^{-1} et un abaissement de $\sigma_{C=O}$ laissaient subodorer une liaison hydrogène intramoléculaire. La conjugaison n'est pas la réponse à tout.

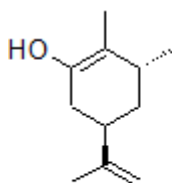


Question 42 : Le mécanisme de l'estérification-hydrolyse (ici intramoléculaire) est une question de cours : il est pourtant incorrect dans plus de 80% des copies.

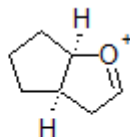
Question 46 : Moins de 40 % de bonnes réponses, l'énol n'étant pas la forme majoritaire.

Question 47 : La confusion entre la *stéréosélectivité* (face privilégiée d'attaque de $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$) et sa *régiosélectivité* (attaque 1,2 ou 1,4) a été très fréquente. La sélectivité n'a pas de lien avec la stabilité d'une conformation chaise du produit final.

Question 48 : Les structures du nucléophile et de l'électrophile (cf. ci-dessous) ont été rarement données.



nucléophile



électrophile

Question 49 : Le travail sous atmosphère inerte est souvent incomplètement justifié. Il permet d'éviter la réaction de l'organomagnésien avec $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ (et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$). L'écriture d'équations de réactions était attendue avec le terme « justifier ».

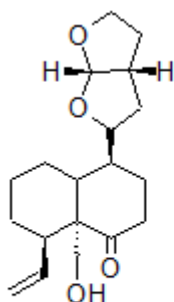
Question 51 : Alors que la question était de savoir quelles orbitales il fallait prendre en compte lors de la réaction de la pent-3-èn-2-one avec un nucléophile, les candidats ne mentionnent le plus souvent que la BV de l' α -énone.

Question 52 : L'attaque nucléophile se fait préférentiellement sur l'atome qui possède le plus grand coefficient *en valeur absolue* dans la BV de l'électrophile.

Question 53 : La même erreur qu'en Q46 a été ici immédiatement sanctionnée dans l'étape suivante avec l'ozonolyse induite de la forme énolique. La formule brute de M indiquait que les conditions permettaient la crotonisation.

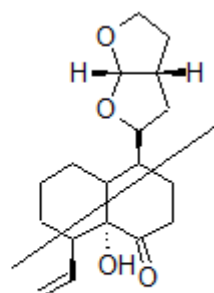
Question 54 : Le mécanisme d'aldolisation intramoléculaire suivi d'une déshydratation (formation de α,β -énone M) était demandé en milieu acide et non en milieu basique.

Question 56 : Les candidats ont fréquemment écrit la structure de N avec un atome de carbone en moins (cf ci-dessous), pourtant, ils pouvaient s'aider de la structure de Q qui était donnée.



N

et pas



Question 57 : Les erreurs les plus fréquentes pour cette question ont été l'utilisation des symboles \rightarrow et \Rightarrow au lieu de \rightleftharpoons pour chaque étape du mécanisme et l'écriture d'un mécanisme type S_N2 pour l'attaque de la deuxième fonction alcool sur l'hémi acétal pro tonné. Quelques additions sur la double liaison ont été données à tort.

Question 58 : L'utilisation d'un Dean-Stark n'a été recommandée que dans 20% des copies.

Question 59 : L'hydrolyse acide qui suivait la réduction de **Q** était modérée, mais certains n'ont pas dû lire ou comprendre la signification de ce passage, et ont obtenu **R** déprotégé.

Question 60 : Le passage de **R** à **S** correspondait à la transformation d'un substituant $-CH_2OH$ en une double liaison exo cyclique. La plupart des candidats ont proposé une déshydratation intramoléculaire en milieu acide sans préciser que dans ces conditions, il y avait risque d'ouverture de l'acétal cyclique et donc déshydratation d'autres fonctions alcools. D'autres candidats ont proposé le passage à un dérivé halogéné (avec, par exemple, PCl_3 , PBr_5 ou $SOCl_2$) suivi d'une élimination, ou bien une réaction de Wittig à partir du composé **Q**. Il ne fallait donc sûrement pas travailler en milieu acide pour obtenir de bons rendements, ce qui est impératif en fin de synthèse.

Question 62 : Le rôle de la DMAP (catalyseur nucléophile) est rarement décrit dans les mécanismes proposés.

Question 63 : Ceux qui sont parvenus à cette ultime question ont en général bien écrit la structure du MCPBA qui permettait de faire une époxy dation comme le suggérait la formule semi-développée de la dihydroclérodine donnée en page 11.