

I) REMARQUES GÉNÉRALES

Le sujet de l'épreuve de chimie 2013 de la filière PC était composé de deux parties totalement indépendantes. La première partie permettait d'étudier le ruthénium (étude de l'élément ruthénium, structure et corrosion sèche du ruthénium métal, étude des alliages métalliques Ru-Os et Ru-Al, étude de la corrosion de l'alliage Ru-Al à haute température) et certains de ses dérivés (étude cinétique d'une réaction de substitution de ligand sur un complexe de ruthénium). La deuxième partie était consacrée à la synthèse de deux antidépresseurs : la sertraline (W.M. Welch et al., US 4536518, 1985) et la paroxétine (J.A. Christensen; R.F. Squires, US 4007196, 1977).

Cette année, les candidats ont nettement mieux réussi cette épreuve que celles de 2011 et 2012. Certain(e)s candidat(e)s se sont d'ailleurs nettement distingués par leur solide maîtrise du contenu des programmes de chimie des classes de PCSI et PC, par la grande rigueur de leur raisonnement, par une rédaction particulièrement soignée, ainsi que des remarques souvent très pertinentes. Que ces brillant(e)s candidat(e)s soient ici félicité(e)s. Ceci reflète également une excellente préparation.

Comme les autres années, nous rappelons aux candidats que lorsqu'il est clairement demandé une justification dans une question, toute réponse non justifiée ne rapporte aucun point.

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.

On peut noter, parmi les erreurs récurrentes vues dans les copies des candidats, la tendance à ne pas simplifier l'expression finale d'une vitesse de réaction en cinétique chimique. Tendance aussi à ne pas représenter les doublets électroniques non liants dans les mécanismes réactionnels en chimie organique. Ce n'est pas une perte de temps que de les représenter, car ils font partie intégrante d'une formule de Lewis.

On rappelle d'ailleurs que lorsqu'il est demandé de dessiner une représentation de Lewis (ou des formules mésomères) d'une molécule, *tous* les doublets non liants, *toutes* les lacunes électroniques et *toutes* les charges formelles doivent être précisés sur *tous* les atomes.

Pour alléger l'écriture d'un mécanisme réactionnel, les candidats peuvent ne dessiner les doublets non liants et/ou les lacunes électroniques *que* sur la « partie réactive » de la molécule, « partie réactive » qui englobe généralement *tous* les atomes concernés par une réorganisation de la densité électronique de valence *dans au moins une étape du mécanisme*. En particulier, il est tout à fait incorrect de ne dessiner qu'un seul doublet non liant sur un atome qui en possède en réalité deux ou trois. De même, il est incorrect de préciser les doublets non-liants sur un atome dans une étape, et de ne rien préciser pour ce même atome dans les étapes suivantes (ou précédentes).

Les correcteurs réitèrent leur conseil d'utiliser de la couleur (pour les flèches réactionnelles) pour rendre les mécanismes réactionnels plus lisibles et déconseillent très fortement d'écrire ces mécanismes au crayon à papier ou au critérium.

II) REMARQUES PARTICULIÈRES

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

Étude de quelques composés du ruthénium

Q1 : De manière très étonnante, plus de 50% des candidats ne font pas le lien entre la masse molaire relative à un isotope AX et son nombre de masse A ($M({}^AX) \approx A$ en g mol^{-1}). Ainsi, les

masses molaires $101,904 \text{ g mol}^{-1}$ et $103,905 \text{ g mol}^{-1}$ correspondaient respectivement - et de manière évidente - aux isotopes ^{102}Ru et ^{104}Ru .

Q2 : Comme ces dernières années, nous rappelons que doit apparaître *explicitement* dans les règles de remplissage le fait qu'on remplit les *sous-couches* électroniques *par ordre d'énergie croissante*¹. D'autre part, le principe d'exclusion de Pauli ne saurait se limiter à un énoncé général tel que « deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique ». On doit préciser sa traduction dans le cas de l'atome isolé². De plus, il était inutile ici d'énoncer la règle de Hund. Les candidats se limitent souvent à donner le nom des différentes règles et principes alors qu'il était demandé de les *énoncer*. Enfin, de nombreux candidats ont encore rempli de manière erronée la sous-couche 4d avant la sous-couche 5s.

Q3 : Connaissant les positions relatives de Fe, Ru et Os dans la colonne 8 du tableau périodique, on en déduisait que $Z(\text{Fe}) = 44 - 18 = 26$ et $Z(\text{Os}) = 44 + 32 = 76$. L'erreur la plus fréquente a été de considérer que la 6^e période comprend 18 éléments comme la 5^e période, alors qu'elle en comprend 32³.

Q8 : On avait $c/a = 1,58 < 2 \cdot (2/3)^{1/2} \approx 80 / 49 \approx 1,63$ (il suffisait de poser une division faite en moins d'une minute), donc la structure étudiée n'est pas une structure compacte *idéale* : elle est légèrement aplatie selon *c*. Plus de 75% des candidats ont pourtant conclu, au contraire, que les atomes « n'étaient pas en contact »...

Q10 : Le diagramme d'existence demandé était à *une* dimension, qui était donnée dans l'énoncé : $\log(P(\text{O}_2(\text{g}))/P^\circ)$. Environ 30% des candidats (qui ont traité cette question) ont fait un diagramme à deux dimensions, alors que la température était fixée à $T = 1100^\circ\text{C}$.

Q11 : On pouvait ici comparer les grandeurs standard ($\Delta_f H^\circ$ et $\Delta_f S^\circ$) relatives aux équations de réactions $R_1 : \text{Ru}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{RuO}_2(\text{s})$ et $R'_1 : 4/3 \text{ Al}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ pour conclure qu'à 1100°C , $\text{Al}(\text{l})$ est bien plus réducteur que $\text{Ru}(\text{s})$. On remarquera que dans les deux équations de réactions précédentes, les états physiques doivent apparaître et dans les deux cas : $v(\text{O}_2(\text{g})) = -1$.

Q12 : Très peu de candidats ont vu que pour $\log(P(\text{O}_2(\text{g}))/P^\circ) > -3,2$, $\text{Ru}(\text{s})$ n'est pas stable (cf Q10), il fallait donc écrire les équivalents des équations R_2 , R_3 et R_4 , mais à partir de $\text{RuO}_2(\text{s})$ et les étudier pour $\log(P(\text{O}_2(\text{g}))/P^\circ) > -3,2$. Seuls quelques candidats ont donc réussi cette question.

Q13 : Lorsque $\log(P(\text{O}_2(\text{g}))/P^\circ) \rightarrow -7$, tout se passe comme si on n'avait que $\text{Ru}(\text{s})$: en effet $\log(P(\text{M}(\text{g}))/P^\circ) < -10$ pour $\text{M}(\text{g}) = \text{Ru}(\text{g})$, $\text{RuO}_4(\text{g})$ et $\text{RuO}_3(\text{g})$. Lorsque $\log(P(\text{O}_2(\text{g}))/P^\circ) \rightarrow 0$, la corrosion de $\text{RuO}_2(\text{s})$ n'est pas négligeable : en effet, si $P(\text{O}_2(\text{g})) = P^\circ$, $\log(P(\text{RuO}_4(\text{g}))/P^\circ) = -3,8$ et $\log(P(\text{RuO}_3(\text{g}))/P^\circ) = -3,4$.

Q14 : La miscibilité entre $\text{Ru}(\text{l})$ et $\text{Os}(\text{l})$ à l'état liquide est favorisée si les énergies d'interaction Ru-Os, Ru-Ru et Os-Os sont très voisines. La miscibilité à l'état solide (plus difficile qu'à l'état liquide) est favorisée si :

- les rayons métalliques⁴ sont voisins pour favoriser les alliages de substitution (on trouvait $r_m(\text{Ru}) = 135 \text{ pm}$ à la **Q6** et dans les données, on trouvait $r_m(\text{Os}) = 135 \text{ pm}$)
- $\text{Ru}(\text{s})$ et $\text{Os}(\text{s})$ ont mêmes structures cristallines

¹ Un exemple d'énoncé de la règle de Madelung-Klechkowski : les sous-couches (n,l) sont remplies *par ordre croissant d'énergie*, c'est-à-dire par (n+1) croissant, et par n croissant pour une même valeur de (n+1).

² À savoir que deux électrons ne peuvent pas être simultanément décrits par un même quadruplet de nombres quantiques (n, l, m, m_s).

³ Pour information, la n^{ième} période contient $2 \cdot [E(n/2)+1]^2$ éléments (où E(i) désigne la partie entière de i). On retrouve 18 éléments pour n=5 et 32 éléments pour n=6.

⁴ Souvent confondus avec les rayons atomiques.

- les atomes de Ru et Os ont des propriétés voisines (électronégativité, polarisabilité) ce qui doit être le cas car Ru (5^e période) est au dessus de Os (6^e période) dans la même colonne. Il était attendu que les candidats citent (au moins) deux des propriétés précédentes.

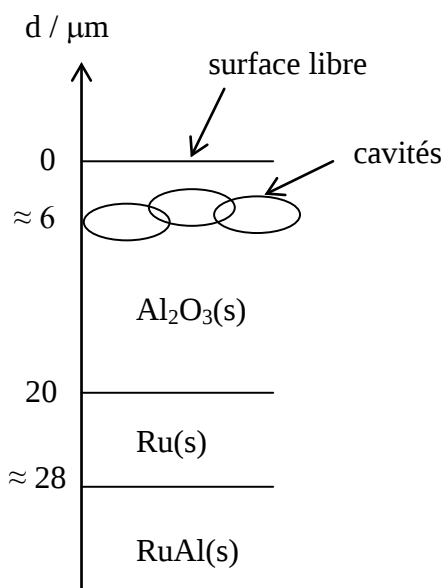
Q15 : Les réponses des candidats sont très souvent lacunaires. Les diagrammes binaires doivent faire apparaître les grandeurs en abscisse et en ordonnée, la nature des phases en présence dans les différents domaines ainsi que les températures de fusion des corps purs ($x = 0$ et $x = 1$).

Q16 : Identifier le composé défini ($x(\text{Ru})=0,5$) était nécessaire pour bien répondre à cette question.

Q17 : Pour $x(\text{Ru}) = 0,53$ et $T = 298 \text{ K}$, on est dans le domaine D, on a donc le composé défini $\text{Ru}_\alpha\text{Al}_\alpha(\text{s})$ et $\text{Ru}(\text{s})$. Le théorème des moments donne $0,06\alpha n(\text{Ru}_\alpha\text{Al}_\alpha(\text{s})) = 0,47 n(\text{Ru}(\text{s}))$. En prenant $\alpha = 1$, il y a donc environ 8 fois plus de $\text{RuAl}(\text{s})$ que de $\text{Ru}(\text{s})$. On pouvait en déduire que la zone claire = $\text{RuAl}(\text{s})$ et les zones foncées = la cocrystallisation $\text{Ru}(\text{s}) - \text{RuAl}(\text{s})$ (la réponse $\text{Ru}(\text{s})$ a été acceptée).⁵

Q19 : Le terme « température de fusion » pouvant porter à confusion pour un mélange binaire, les deux températures limites (température de début de fusion $\approx 1950^\circ\text{C}$ et température de fin de fusion $\approx 2050\text{-}2100^\circ\text{C}$) ont été acceptées.

Q20 : On pouvait proposer le dessin suivant :

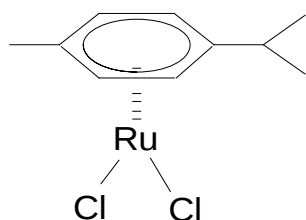


Q21: En début de transformation, l'alliage $\text{RuAl}(\text{s})$ démixe et comme il a été vu à la Q11, $\text{O}_2(\text{g})$ oxyde préférentiellement Al à 1100°C : $\text{RuAl}(\text{s}) + \frac{3}{4} \text{O}_2(\text{g}) = \text{Ru}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$. Ceci explique les périodes d'augmentation de la masse. Tant que l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ne forme pas une couche hermétique, l'oxydation de $\text{Ru}(\text{s})$ est possible notamment en $\text{RuO}_3(\text{g})$ et $\text{RuO}_4(\text{g})$ (cf les équations de réaction R₃ et R₄ données dans l'énoncé) ce qui explique les périodes de perte de masse et la formation des cavités. Il arrive un moment où $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ forme une couche suffisamment dense et épaisse pour passer la surface du solide, ce qui protège $\text{Ru}(\text{s})$ -s'il en reste- et ce qui explique qu'il puisse y avoir une couche de $\text{Ru}(\text{s})$ entre $\text{RuAl}(\text{s})$ et la couche de passivation de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$.

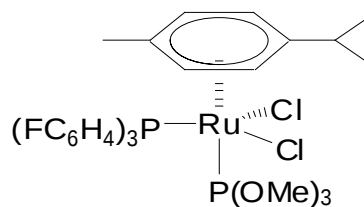
Q23 : Plus de 50% des candidats ont mis des charges partielles sur le ruthénium dans les intermédiaires **C** et **D**. Nous attirons l'attention des candidats sur le fait que les liaisons de coordination dans un complexe ne peuvent pas toutes être décrites par la théorie de Lewis, en

⁵ Bien-sûr, on suppose que la zone observée est représentative de l'échantillon, que le rapport des aires de la coupe 2D est très proche du rapport des fractions molaires. Il n'y avait pas d'ambiguïté ici car il y a beaucoup plus de $\text{RuAl}(\text{s})$ que de $\text{Ru}(\text{s})$.

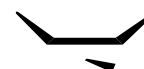
particulier l'interaction entre le p-cymène et le ruthénium. De plus, l'examen des deux mécanismes proposés (dissociatif et associatif) ainsi que la conservation de la charge permettait d'en déduire que **C** et **D** (représentés ci-après) sont des espèces neutres.



C



D



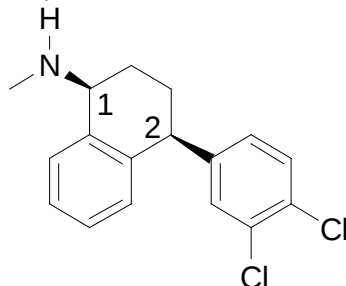
Q24 : Plus de 75% des candidats laissent l'expression de la vitesse de réaction sous la forme d'une somme (alors qu'il reste une seule étape de calcul pour réduire au même dénominateur...).

Q28 : Le plus simple est d'envisager le tracé de $\ln(k_{\text{exp}}/T) = f(1/T)$ et, si on obtient une droite, la pente permet de calculer la valeur de $\Delta^\ddagger H^\circ$ et l'ordonnée à l'origine permet de calculer la valeur de $\Delta^\ddagger S^\circ$.

Q29 : $\Delta^\ddagger S^\circ > 0$ est compatible avec une rupture de liaison (une augmentation du « désordre moléculaire ») dans l'étape cinétiquement déterminante, soit encore un argument en faveur du mécanisme dissociatif.

Synthèse d'antidépresseurs

Q31 : Pour répondre à cette question, il valait mieux déterminer le descripteur stéréochimique du centre stéréogène le plus simple (en l'occurrence l'atome de carbone 1). La configuration du second centre stéréogène (l'atome de carbone 2) s'en déduisait, le stéréoisomère le plus actif étant *cis*.



Q32 : Dans les conditions opératoires classiques de l'acylation de Friedel-Crafts étudiée, on pouvait citer :

- l'utilisation d'un solvant apolaire aprotique tel que le benzène⁶ ou CS₂.⁷
- l'utilisation d'un catalyseur acide de Lewis - tel que AlCl₃ - pour engendrer l'électrophile avec le chlorure d'acyle.
- un léger excès de catalyseur par rapport au chlorure d'acyle, typiquement 1,1 équivalent.⁸
- une hydrolyse en fin de réaction du complexe cétone-AlCl₃ ce qui permet de récupérer la cétone libre.
- une manipulation sous hotte car il se dégage HCl(g).

Il était attendu que les candidats citent (au moins) deux des conditions expérimentales précédentes. Contrairement à ce qu'affirment plus de 50% des candidats, il ne faut *surtout pas* utiliser de pyridine

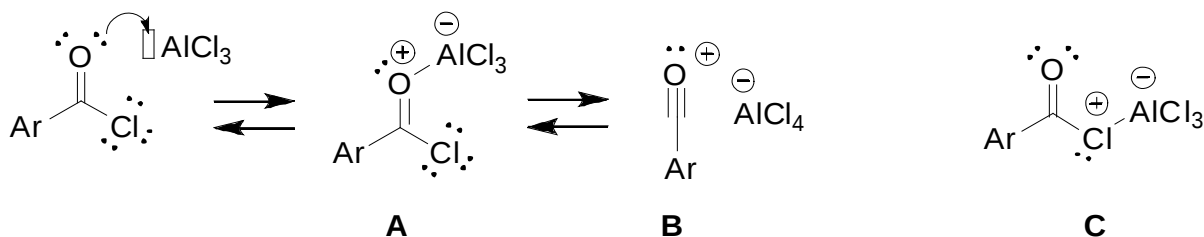
⁶ Lorsqu'on réalise une substitution sur le benzène.

⁷ Solvant inerte pour l'acylation de Friedel-Crafts et le plus utilisé pour ce type d'acylation sur un arène qui n'est pas le solvant, voir Friedel-Crafts Chemistry, George A. Olah, John Wiley & Sons, 1973, p. 313.

⁸ Friedel-Crafts Chemistry, George A. Olah, John Wiley & Sons, 1973, p. 306.

qui piègerait inévitablement le catalyseur AlCl_3 par la formation d'un complexe *très stable* pyridine- AlCl_3 . En raison de l'ambiguïté de l'énoncé, il a été accepté comme réponse pour la structure de **A** aussi bien la cétone libre que le complexe cétone- AlCl_3 .

Q33 : Le mécanisme de l'acylation de Friedel-Crafts pose problème à plus de 50% des candidats. Rappelons que dans les conditions classiques de l'acylation de Friedel-Crafts (décrites ci-dessus), il est généralement admis que le complexe majoritaire formé entre ces deux espèces est le complexe 1-1.⁹



Le mécanisme de l'acylation de Friedel-Crafts n'est certes pas encore entièrement compris, mais il est admis que les deux mécanismes les plus probables impliquent des intermédiaires tels que **A** et **B** (la délocalisation électronique qui existe dans ces espèces n'est pas représentée ici).¹⁰ Bien que l'intermédiaire **C** soit évoqué dans de très nombreux ouvrages, il n'existe aucune preuve expérimentale de son existence (cf. note 10). Quoi qu'il en soit, les intermédiaires **A**, **B** et même **C** sont bien sûr acceptés. La dernière étape du mécanisme - la réaromatisation de l'ion arénium - ne peut pas être écrite avec un « H^+ » qui part tout seul, il faut l'intervention d'une base (Cl^- dans le mécanisme avec **A**, et AlCl_4^- avec **B** ou **C**). Enfin, l'espèce finale attendue avant hydrolyse est le complexe cétone- AlCl_3 .

Q34 : Peu de candidats remarquent que le benzène est en excès car il joue *aussi* le rôle de solvant. Ainsi, de nombreux candidats ont expliqué que le benzène est mis en excès pour « déplacer l'équilibre » (sic) ce qui n'a pas de sens ici car l'activité du benzène, solvant de cette transformation, n'intervient pas dans le quotient de réaction.

Q37 : Il a été accepté les mécanismes en milieu acide ou basique.

Q39 : Le composé **D** est en fait un mélange racémique.

Q40 : Beaucoup de confusion entre *stéréosélectivité* et *stéréospécificité* : la réaction d'hydrogénation catalytique peut manifester une stéréospécificité *syn*, mais ici, on ne peut obtenir qu'un couple d'énantiomères (= **D**) dont la formation n'est pas énantiosélective.

Q41 : Dans la majorité des cas, les candidats oublient le doublet électronique non-liant sur l'atome de soufre dans la représentation de Lewis de SOCl_2 . De manière surprenante, plus de 50% des candidats ignorent que HCl et SO_2 sont gazeux à température ambiante et sous $P^\circ = 1$ bar.

Q42 : Beaucoup de candidats ont proposé une géométrie coudée pour CS_2 – qui est linéaire – d'où une conclusion fautive sur sa polarité. CS_2 est un solvant apolaire et inerte vis à vis de l'acylation de Friedel-Crafts, qui convient bien pour dissoudre un composé globalement peu polaire tel que **E**. Pour justifier la structure du produit final **F**, il faut étudier la différence de réactivité des deux cycles aromatiques de **E** avant d'envisager la régiosélectivité de la substitution sur le cycle le plus réactif (qui est ici le cycle phényle non substitué par les deux atomes de chlore).

⁹ Friedel-Crafts Chemistry, George A. Olah, John Wiley & Sons, 1973, p. 306 et p. 488

¹⁰ Advanced Organic Chemistry, M. B. Smith et J. March, John Wiley & Sons, 6th ed., 2007, p.722.
Advanced Organic Chemistry: Part B, F. A. Carey, R. J. Sundberg, Springer Verlag, 5th ed., 2007, p. 101
voir aussi *J. Org. Chem.* **2005**, 70, pp 4013-4021

Q45 : Si la structure finale de **H** a bien été identifiée par les candidats ayant abordé cette question (grâce à l'I.R.), le mécanisme a souvent consisté (à tort) en une addition du bromure de *p*-fluorophénylmagnésium en position 3,4 de l'ester insaturé **G**, alors qu'il s'agit d'une addition en position 1,4 de **G**, suivie d'une hydrolyse avec tautomérisation, permettant ainsi de retrouver la fonction ester préservée.

Q47 : Il fallait tenir compte ici des caractères cancérigènes du benzène et corrosif de CH₃ONa. Compte tenu de l'ambiguïté liée aux anciens ou aux nouveaux pictogrammes, toute réponse sensée a été acceptée.

Q50 : Les conditions de réaction permettant l'équilibration entre les composés *cis* et les composés *trans*, il fallait en déduire que l'évolution du système était sous contrôle thermodynamique et donc qu'on formait les produits les plus stables, ici les stéréoisomères *trans*, qui sont donc plus stables que leurs homologues *cis*.

Q52 : Très peu de candidats ont vu que la distillation permet de « déplacer l'équilibre » en éliminant le méthanol (qui ne forme pas d'azéotrope avec l'eau), et non pas l'eau qui permet l'hydrolyse de l'ester.

Q54 : Les constituants du liquide sont deux esters diastéréoisomères formés par réaction entre le chlorure d'acyle **I** (présent sous forme un mélange racémique) et le (-)-menthol.

Q57 : De manière surprenante cette question classique a été assez mal traitée : la réaction impliquant le (-)-menthol conduisait à deux diastéréoisomères plus facilement séparables que les énantiomères initialement obtenus, car des diastéréoisomères possèdent des propriétés physico-chimiques différentes.

Q58 : La solution la plus simple consistait à réduire **J** avec LiAlH₄ dans Et₂O *anhydre*, puis, après hydrolyse (étape très souvent oubliée), à faire réagir l'alcool obtenu avec SOCl₂. Bien des candidats ont fait de la « chimie fiction » en écrivant une hypothétique « réduction de Clemmensen sur un chlorure d'acyle » pour obtenir un dérivé chloré. On rappelle que dans une réduction de Clemmensen, on utilise de l'acide chlorhydrique dans lequel un chlorure d'acyle s'hydrolyse inévitablement en acide carboxylique.

Q61 : Une mauvaise numérotation de la molécule finale a conduit nombre de candidats à conclure de manière erronée en affirmant qu'il n'avait pas obtenu la paroxétine, alors qu'ils avaient pourtant écrit correctement sa formule semi-développée.