



## PARTIE A

### QUELQUES APPLICATIONS DE LA CHIMIE DES COMPLEXES DES MÉTAUX DE TRANSITION

#### 1/ REMARQUES GÉNÉRALES :

L'épreuve 2014 était d'un niveau abordable et d'une longueur permettant à une grande majorité de candidats d'aborder toutes les parties du sujet. Beaucoup de questions étaient indépendantes les unes des autres. Le sujet balayait le programme de chimie des deux années et permettait aux candidats de faire valoir leurs connaissances dans des domaines aussi variés que la chimie des solutions (complexation des ions des métaux de transition, oxydo-réduction, calculs de pH...), la thermodynamique et la cinétique (catalyse de l'hydroformylation) et bien sûr la chimie organique sous ses divers aspects (mécanismes, réactifs, structures, caractérisations spectroscopiques RMN et infrarouge...). Enfin, certaines questions demandaient un peu plus de réflexion.

Des points jugeant la qualité de la présentation, de la rédaction et de l'orthographe ont été attribués aussi bien pour la Partie A que la partie B du sujet. Globalement, la présentation des copies était satisfaisante et les candidats ont fait de réels efforts en ce sens.

#### 2/ REMARQUES SPÉCIFIQUES

##### A1 ETUDE DE QUELQUES COMPLEXES DU COBALT

- A1.1 Très (trop !) peu de candidats ont répondu correctement à cette première question relative à la définition d'un élément de transition. Ainsi, la plupart n'y ont inclus que les éléments à couche d incomplète sans penser aux éléments à couche f incomplète. De plus, bien plus grave et étonnant, des définitions extrêmement fantaisistes, dans lesquelles les candidats indiquaient par exemple que les éléments de transition étaient « des éléments en cours de transformation avant de se stabiliser » ou « des éléments très réactifs et qu'on ne pouvait pas observer.... », ont été relevées.
- A1.2 Les électrons de la sous-couche 4s sont rarement arrachés avant ceux de la sous-couche 3d lors de la formation des ions. Le calcul des électrons de valence est souvent correct.
- A1.3 Question relativement bien traitée quand les candidats connaissent le principe d'absorption – émission de la couleur complémentaire.
- A1.4 Beaucoup trop d'élèves ne savent pas reconnaître une géométrie octaédrique et ne savent pas représenter un octaèdre dans l'espace.
- A1.5 Les candidats dessinent en général beaucoup plus de complexes qu'attendu sans se rendre compte que ces derniers sont identiques, à une rotation près. La discussion sur la chiralité a posé quelques problèmes, avec des réponses contradictoires d'une structure à l'autre.

A1.6a et A1.6b - Les candidats ont trop souvent utilisé un seul site de fixation pour le ligand éthylènediamine, même s'ils avaient au préalable remarqué qu'il s'agissait d'un ligand bidentate.

A1.7 Quand l'indication sur les espèces fixées à la résine figure, la question est généralement bien traitée, même si certains candidats ne précisent qu'un seul équivalent d'ions H<sup>+</sup>.

A1.8 et 9 - Il est étonnant de constater que le calcul d'une masse molaire pose encore de gros soucis à certains candidats.

A1.10a et A1.10b - La question A1.10, qui était une question faisant appel directement à des notions de cours, n'a pas été très bien traitée. Ceci montre bien que les élèves ont du mal à appréhender et à bien comprendre les notions théoriques de la thermodynamique. En ce qui concerne l'influence de la température, de trop nombreuses copies n'ont pas su interpréter correctement le signe de l'enthalpie standard de la réaction avec le caractère endo- ou exothermique. Beaucoup ont trouvé rassurant de penser que la réaction était thermodynamiquement favorisée à haute température. Enfin, l'utilisation de l'affinité chimique a posé beaucoup de problèmes.

Globalement, on perçoit dans les copies de nombreuses confusions entre les aspects thermodynamiques et les aspects cinétiques d'une réaction chimique.

A1.11 Trop de formules de Lewis proposées ne respectent pas la règle de l'octet pour l'atome de carbone.

A1.12 L'expression de  $K^\circ$  est souvent correcte mais l'application numérique est généralement fautive. A noter quelques confusions entre enthalpie libre standard de réaction et enthalpie standard de réaction.

Dans l'ensemble (que ce soit dans ces questions ou pour celles relevant de la partie concernant la chimie des solutions aqueuses), les candidats ne savent pas écrire correctement un bilan de matière, ce qui est préoccupant à ce niveau. Ecrire une réaction chimique et faire un bilan de matière proprement est absolument indispensable pour quiconque étudie un minimum de chimie.

A1.13a Question relativement bien traitée même si l'absence de changement d'état est régulièrement omise.

A1.13b L'expression littérale de l'entropie standard de réaction et la conclusion sur la diminution du désordre sont souvent correctes. L'application numérique est souvent erronée du fait d'erreurs dans la question A1.12.

A1.14a et b - Ces questions ont été relativement bien traitées. Attention aux définitions peu précises du type « un catalyseur facilite / favorise la réaction » sans préciser la notion de cinétique. La contrainte de la réaction endothermique n'a pas toujours été respectée dans le profil énergétique de la réaction. Enfin, des confusions entre état de transition et intermédiaire réactionnel ont été relevées.

A1.14c De nombreuses copies évoquent le problème de la séparation du catalyseur du milieu réactionnel en catalyse homogène.

## A2 ETUDE DE COMPLEXES DU FER

Les questions A2.1 à A2.9 ont été souvent mal traitées alors que certaines d'entre elles reposent sur des notions indispensables dans beaucoup de domaines de la chimie.

A2.1 Question généralement très mal traitée car bon nombre de candidats n'ont pas compris qu'il ne s'agissait pas d'un montage à trois électrodes pour le tracé des courbes intensité-potentiel. Si le rôle de l'électrode au calomel saturé a généralement été bien perçu, le rôle des deux autres électrodes l'a été beaucoup moins. Certaines réponses laissent songeur sur l'attention des étudiants lors des séances de travaux pratiques ...

Répetons ici que ce qui est inquiétant est l'incapacité de la grande majorité des élèves à établir correctement des bilans de matière ou des tableaux d'avancement (questions A2.2 et A2.3), ce qui constitue la base indispensable à tout élève chimiste.

A2.2 et 3 - Ces questions ont été très rarement bien traitées. En effet, les ions sulfate provenaient de trois sources différentes. Les ions sulfate provenant de l'acide sulfurique ont été quasi systématiquement oubliés. La question suivante a été très peu abordée et a déstabilisé l'essentiel des candidats qui commençaient généralement avec une concentration initiale en ions sulfate erronée.

A2.4 et 5 Lorsque cette question a été traitée, la loi de Nernst a souvent été écrite correctement.

A2.6 Question globalement bien traitée et abordée par bon nombre de candidats.

A2.7 Cette question a été très mal traitée. La définition d'une solution tampon a posé beaucoup de problèmes, ce qui n'est pas normal à ce niveau et s'est avérée souvent vague, imprécise et incomplète (« solution qui sert à étalonner le pH-mètre » ; « solution dont le pH ne varie jamais ( !!! ) »). La question de la préparation de telles solutions est très rarement abordée ou alors de manière très vague (« mélange d'un acide et d'une base »). Enfin, il est préoccupant que des élèves veuillent utiliser un mélange acide fort/base forte pour préparer une solution tampon !

A2.8 Question globalement bien traitée et souvent abordée par les candidats.

A2.9 Cette question a été trop rarement bien traitée. Le bilan de matière s'est avéré être souvent faux, à cause d'erreurs de volume.

## PARTIE B

### APPROCHE SYNTHETIQUE DE L'ANDRASTINE C

#### 1/ REMARQUES GENERALES :

La partie B abordait de manière assez large le programme des deux années de CPGE. Elle a été traitée par quasiment tous les étudiants, leur permettant d'obtenir une bonne partie de leurs points.

Un nombre conséquent de mécanismes était demandé dans la partie B. La notion de mécanisme étant en général bien comprise, un grand nombre de candidats a été capable de proposer des mécanismes corrects pour des réactions hors programme. On a pu constater des efforts louables de la part des candidats pour se plier au formalisme d'écriture des mécanismes réactionnels mais cela reste encore perfectible. En particulier, les candidats doivent veiller à écrire toutes les flèches de mécanismes y compris lors des étapes acido-basiques. Dans ces étapes acido-basique, dans de nombreux cas, des sources protiques autres que celles présentes dans le milieu réactionnel (méthanol, éthanol, eau, etc) ont été utilisées, ce qui constitue bien entendu une erreur grossière. On a remarqué également une utilisation souvent systématique et inappropriée de la simplification de la structure des molécules lors de l'écriture des mécanismes. Cela a souvent été une source d'erreurs et/ou de confusion. Dans tous les cas, le recours à une telle simplification doit conserver son sens au mécanisme. Enfin, il est rappelé que les mécanismes réactionnels doivent être écrits au stylo sur la copie et non pas au crayon à papier comme vu à de nombreuses reprises.

La simplification de l'écriture des molécules a souvent été utilisée à mauvais escient pour la représentation des molécules. Lorsqu'il est demandé de représenter une molécule, issue d'une réaction ou d'une suite de réactions, aucune simplification de l'écriture de cette molécule n'est possible : les candidats doivent impérativement la représenter dans son intégralité, centres stéréogènes compris.

Un autre problème récurrent concerne les séquences réactionnelles proposées par les candidats. Dans une séquence réactionnelle, les candidats ne doivent pas se contenter de donner les noms des réactions mais doivent préciser les réactifs nécessaires, voire le cas échéant les conditions opératoires. Ils doivent, de plus, impérativement préciser l'ordre dans lequel sont utilisés ces réactifs afin que la réponse soit considérée comme correcte et donne ainsi la totalité des points. Par exemple, le produit formé en effectuant une ozonolyse en présence de zinc ( $O_3$ , Zn) n'est pas le même que celui formé en effectuant une ozonolyse puis en traitant, dans un 2<sup>e</sup> temps, l'intermédiaire réactionnel par du zinc (1.  $O_3$  ; 2. Zn).

Un autre problème majeur déjà rencontré les années précédentes, concerne la confusion dans les propriétés acido-basiques des alcools, amines et dérivés. Pour la majorité des candidats, une amine est une base forte capable de déprotoner un alcool. Cette méconnaissance de l'ordre de grandeur des  $pK_a$  des principales fonctions de la chimie organique a ainsi conduit les candidats à écrire des mécanismes réactionnels grossièrement faux.

#### 2/ REMARQUES SPECIFIQUES

B1.1 L'anion **2** a très souvent été représenté correctement. En revanche, la justification complète de sa formation sélective a rarement été donnée. En particulier, très peu de fois les termes « mésomère » et « attracteur » ont été associés pour expliquer le rôle des deux fonctions cétone. Par ailleurs, la régiosélectivité a souvent été expliquée uniquement par la stabilité de l'espèce formée sans comparaison aux autres régioisomères possibles.

- B1.2 La question a souvent été traitée avec succès, même si des mécanismes improbables avec formation de carbocations ont parfois été proposés.
- B1.3 A l'évidence, les candidats savent ce qu'est un mélange racémique. En effet, la représentation et la proportion des isomères du mélange racémique obtenu ont souvent été données correctement.
- B1.4 Le nom des réactions mises en jeu, céto-lisation et crotonisation, est connu. Si le mécanisme de la réaction de céto-lisation a généralement été donné correctement, celui de la crotonisation par  $E_{1cb}$  a très souvent été faux avec, dans de nombreux cas, la formation d'un carbocation par départ d'eau.
- B1.5 Beaucoup de réponses vagues et peu précises ont été données. La signification de  $[\alpha]_D^{22}$  a le plus souvent été incorrecte.  $[\alpha]_D^{22}$  a trop souvent été assimilé au pouvoir rotatoire, ce qui constitue une erreur importante. La plupart des élèves ont su que le signe (-) signifiait lévogyre, mais les explications données étaient souvent fausses.
- B2.1 La notion de lactone étant hors programme, elle a été peu rencontrée. La fonction ester a généralement bien été identifiée, mais son caractère cyclique n'a que rarement été mentionné et était attendu pour avoir la totalité des points. Attention à l'orthographe : le nom « esther » a été trouvé à plusieurs reprises entretenant la confusion avec « éther ».
- B2.2 Le mécanisme de cette réaction, analogue à celui d'un alcool avec un chlorure d'acide, a généralement été donné correctement. A noter cependant un nombre non négligeable de candidats essayant d'écrire un mécanisme en milieu acide en activant la fonction carbonyle par une intervention miraculeuse de protons qui ont trouvé leur place dans un milieu plutôt basique.
- B2.3 La question a été traitée par presque tous les candidats. Si le schéma de Lewis du trichlorure de phosphoryle a été donné correctement dans la majorité des cas (même si parfois quelques doublets non-liants ont été oubliés), il y a eu de nombreuses erreurs sur la géométrie (tétraédrique) de cette molécule et la valeur théorique des angles de valence ( $109^\circ$ ). En revanche, de nombreux candidats ont correctement attribué le type VSEPR  $AX_4$  à cette molécule ... ce qui n'était pas demandé.
- B2.4 Cette question a été bien traitée dans l'ensemble. Quelques erreurs quand même où le produit **10bis** proposé correspondait à un simple conformère du produit **10**, au lieu de proposer la double liaison la plus substituée.
- B2.5 Cette question a été très mal traitée dans l'ensemble. De nombreux candidats ont cherché inutilement dans un premier temps à hydrolyser l'ester. Outre l'oubli quasi-systématique de l'hydrolyse après l'action de l'aluminohydrure de lithium, trop de candidats ont donné directement l'aldéhyde comme produit de la réduction par cet hydrure. Cependant, ceux qui ont correctement traité cette question connaissaient bien les méthodes permettant de faire une oxydation ménagée d'un alcool en aldéhyde (réactif de Sarett, oxydation de Swern, etc).
- B2.6 Cette question (très facile) sur la résonance magnétique du proton a été très bien traitée.
- B2.7 Etonnamment, cette question n'a pas très bien été traitée. Beaucoup de candidats n'ont en effet pas su identifier qu'il s'agissait d'une réaction de Wittig. Dans quelques cas, une méthode alternative correcte impliquant une réaction d'aldolisation a été proposée.
- B2.8 Même si l'identification de la réaction de Diels–Alder a été correcte, la représentation du produit **14** a souvent été erronée avec comme principales erreurs la double liaison mal placée, voire inexistante. Par ailleurs, il convenait de représenter la molécule dans sa totalité

avec la stéréochimie adéquate, ce que de nombreux candidats n'ont pas fait, perdant ainsi de précieux points.

- B3.1 La question a été généralement bien traitée dans la mesure où le seul fait d'évoquer la notion de « protection » était accepté. Une explication plus détaillée parlant de la « protection de la fonction cétone » et explicitant la (les) réaction(s) pour laquelle (lesquelles) cette protection était utile auraient dû être précisée(s).
- B3.2 Les réponses ont souvent été correctes, les candidats proposant quasiment à chaque fois l'emploi d'une base suivi de l'addition d'iodométhane (ou parfois de ses équivalents bromés ou chlorés comptés également justes). Cependant, la totalité des points n'était donnée que si la base nécessaire (le diisopropylamide de lithium entre autre) était précisée et pertinente...ce que peu de candidats ont fait.
- B3.3 La partie de la molécule affectée par la réaction a souvent été correctement représentée mais, comme pour la question B2.8, la stéréochimie du reste de la molécule n'a généralement pas été précisée.
- B3.4 Certainement la question la plus mal traitée de la partie B. La plupart des candidats sont passés totalement à côté de la réaction d'hydroboration de l'alcène, lui préférant presque systématiquement l'hydratation... en dépit du problème de la régiosélectivité. Quand l'hydroboration a été évoquée, les réactifs nécessaires à la seconde étape oxydante (peroxyde d'hydrogène et soude aqueuse) n'ont que rarement été proposés. Le reste de la question a le plus souvent été traité de façon incomplète. Il est à noter quelques copies proposant une hydrobromation radicalaire suivie d'une substitution par l'ion hydroxyde, séquence réactionnelle comptée juste.
- B3.5 Il s'agissait d'une question classique qui pourtant a été mal traitée. Le dénombrement des électrons délocalisables a souvent posé problème. Beaucoup de candidats ont donné correctement tous les critères de l'aromaticité mais ont dénombré 8 électrons délocalisables. Cela les a conduit à dire que l'imidazole n'était pas aromatique. De plus, si l'atome d'azote le plus basique de l'imidazole a souvent été bien identifié, la justification a souvent été incorrecte ou incomplète, quand elle n'était pas inexistante.
- B3.6 Cette question était un grand classique de la protection d'un alcool en présence d'une base aminée. Peu de candidats ont cependant donné un mécanisme correct. La plupart ont en effet commencé par une déprotonation de l'alcool par l'imidazole. Quand la suite de la question relative à la réactivité d'un seul groupe hydroxyle a été traitée, les candidats n'ont souvent proposé qu'une des deux raisons (encombrement de l'alcool et utilisation d'un seul équivalent de réactif silylé) et rarement les deux simultanément, comme attendu.
- B3.7 Cette question (très facile) sur l'infrarouge a été très bien traitée.
- B4.1 Peu de séquences réactionnelles proposées se sont révélées correctes, l'utilisation d'un organométallique n'étant pas souvent évoquée. Beaucoup de ceux qui ont répondu se sont également contentés de réduire l'alcool avant de procéder à une élimination, sans réaliser qu'il manquait alors un groupement méthyle. Lorsque la 1<sup>ère</sup> étape d'addition d'un organométallique sur la fonction cétone a été proposée, la réaction de déshydratation suivante a très souvent été envisagée en milieu aqueux.
- B4.2 Même si l'ozonolyse réductrice a souvent été citée, la succession des étapes et les réactifs nécessaires ont rarement été donnés correctement. De la même façon, citer l'ensemble des réactifs nécessaires pour la méthode alternative à l'ozonolyse réductrice (dihydroxylation de l'alcène suivie de la coupure oxydante du diol) s'est révélé très difficile. Dans cette question, la principale erreur a été de proposer la formation d'un alcool primaire (par hydratation !)

suivie d'une oxydation ménagée, sans s'apercevoir qu'il y avait alors un atome de carbone de trop par rapport à la structure attendue.

B4.3a Cette question a été très bien traitée dans l'ensemble.

B4.3b Cette dernière question était finalement facile et a été généralement très bien traitée par les candidats. Dans certains cas cependant, la re-protonation a eu lieu avec une source protique autre que l'ammonium généré *in situ*.