

ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE 2

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

et

Karine Lebarch

Maître de Conférences à l'Université René Descartes (Paris V).

Le sujet de l'épreuve de Chimie 2 comportait, à la différence des années précédentes, trois parties : chimie du fer et des oxy-hydroxydes de fer, polymérisation du styrène et synthèse de sesquiterpènes. Celles-ci ont été, de manière générale, inégalement abordées par les candidats.

Des remarques d'ordre général et identiques encore une fois aux années précédentes peuvent être formulées afin d'améliorer la préparation des candidats :

- 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.
- de lire également, très attentivement, les en-têtes placés avant chaque question afin d'éviter toute erreur de lecture d'énoncé.
- certaines questions sont indépendantes les unes des autres, il est donc possible de les traiter intégralement.
- les copies doivent être correctement rédigées et présentées.
- les notations utilisées dans le texte doivent être respectées ainsi que les consignes (tableau pour la RMN...).

Partie I : Chimie du fer et des oxy-hydroxydes de fer

La partie A de ce sujet abordait quelques aspects physico-chimiques du fer et de ses oxydes des plus classiques. Quant à la partie B, elle avait pour but d'ébaucher une étude très simple des phénomènes de sorption, modélisés par une étude d'un sorbant, la goëthite.

Analyse détaillée :

A- Le fer et ses oxydes

1- Etude cristallographique du fer

Le début de la question est très classique. La maille élémentaire du fer α est ainsi correctement représentée. Les calculs de masse volumique et de compacité font partie des connaissances de cours, bien maîtrisées des candidats dans leur ensemble (moyenne : 3,13/4). Il est cependant dommage que certains candidats confondent une structure cubique *cfc* avec la structure cubique *cc* (près de 10% de note nulle).

En revanche, de nombreux candidats ont du mal à localiser les sites interstitiels et à les dénombrer correctement (moyenne : 1,97/5). Beaucoup de candidats ne parviennent pas à déterminer correctement les rayons maximaux, en raison surtout des erreurs sur la plus courte distance entre l'un des sommets et le site interstitiel (moyenne : 0,95/5).

2- Etude des oxydes de fer en phase sèche

L'approximation d'Ellingham est le plus souvent incomplètement énoncée. La plupart des candidats répondent en effet qu'enthalpie et entropie standard de réaction dépendent peu de T, en omettant de préciser l'absence de changement d'état physique. Le calcul des enthalpies libres standard de réaction ne pose pas de grande difficulté, mais certains candidats partent, contrairement à la directive explicite de l'énoncé, d'équations bilan non ramenées à une mole de dioxygène. A noter que peu de candidats précisent l'unité de $\Delta_r G^\circ$ et certains oublient de convertir dans le même système d'unité $\Delta_r H^\circ$ et $T\Delta_r S^\circ$ (moyenne : 3,08/5).

Le tracé et l'exploitation du diagramme devaient permettre de montrer que FeO se dismute pour une température inférieure à 909K. Parfois, les domaines des oxydes ont été inversés, ce qui conduit inévitablement à des résultats erronés (moyenne : 3,04/5).

Le calcul de $\Delta_r G^\circ$ associée au couple $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ (moyenne : 1,47/4) ainsi que l'obtention du diagramme final et la forme du catalyseur (moyenne : 1,2/4) peuvent être menés lorsque les questions précédentes ont été correctement traitées.

3- Stabilité thermodynamique du fer et de ses oxydes en atmosphère humide

Le calcul du nombre d'oxydation des éléments fer dans Fe_3O_4 pose un réel problème à plus de 10% des candidats (moyenne : 1,62/3).

Les équations bilan de formation de la goëthite à partir de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou de Fe_2O_3 ne font pas le plus souvent intervenir l'état physique des constituants. Le calcul des enthalpies libres standard de réaction ne pose pas de difficulté majeure (moyenne : 2,28/4).

L'exploitation de ces valeurs est rarement abordée puisque plus de la moitié des candidats obtiennent une note nulle aux questions qui suivent (**I-A.3c** à **I-A.3e**). La pression partielle limite en eau ainsi que le taux d'humidité sont le plus souvent faux (moyenne : 1,07/5).

4- Stabilité thermodynamique du fer et de ses oxydes en solution aqueuse

Les différents domaines d'existence ou de prédominance des espèces du fer sont dans l'ensemble correctement attribués, ainsi que le calcul des pentes des deux segments (moyenne 3,35/5). L'absence de données relatives à la solubilité de la goëthite semble perturber grand nombre de candidats pour la détermination de la frontière verticale alors que seul un calcul théorique et une lecture peuvent être faites (moyenne : 1,35/4).

On observe, dans plus d'un tiers des copies, des confusions pour la détermination des domaines d'immunité, de passivation ou de corrosion du fer, les moyens de limiter cette dernière étant rarement cités (moyenne : 1,62/4).

L'exploitation du diagramme E-pH pour la lecture des réactions d'oxydation possibles du fer pose un réel problème aux deux tiers des candidats, de trop nombreuses réponses faisant apparaître des électrons dans les bilans (moyenne 0,28/4) !

B- Etude des phénomènes de sorption sur la goëthite

5- Etude cinétique

Le début des questions ne devrait pas poser de problèmes aux candidats mais beaucoup confondent nombre de masse et numéro atomique ! A noter également des erreurs dans la configuration électronique particulière du cation ferreux Fe^{2+} ainsi que dans le décompte des électrons de valence (moyenne : 2,01/4).

La règle des 18 électrons (pour expliquer la formation de certains complexes des métaux de transition) est quasiment méconnue de la majorité des candidats. Les réponses aux questions comparant la stabilité de ces complexes sont des plus surprenantes et fausses (moyenne : 0,63/4) ! Plus de la moitié des candidats n'abordent pas les questions relatives à la détermination des lois de vitesse à partir des mécanismes réactionnels proposés (moyennes : 0,93/3 et 0,47/3).

6- Dérivés du sélénium

On retrouve dans le début de la question les mêmes difficultés que celles rencontrées pour le fer. La notion de nombre d'oxydation est mal maîtrisée (moyenne : 2,42/5).

Des erreurs dans le décompte du nombre d'électrons de valence entraînent l'écriture de structures de Lewis erronées. La théorie VSEPR est souvent mal appliquée notamment pour une géométrie pyramidale (moyennes : 0,81/3 et 1,77/5).

7- Solution aqueuse d'ions sélénite

Cette question de chimie des solutions aqueuses, digne d'un éventuel sujet du baccalauréat, n'a pas été abordée dans son ensemble par les deux tiers des candidats.

Le comportement en solution aqueuse de l'ion sélénite est bien analysé mais les équations traduisant celui-ci ne sont pas écrites dans le « bon sens ». L'attribution de chacune des courbes à une espèce acido-basique est souvent fautive par manque d'un raisonnement simple à partir du diagramme de prédominance selon une échelle de pH (moyenne : 1,61/5).

La lecture du diagramme de spéciation permet la détermination des pK_a , mais certains candidats n'attribuent pas ces valeurs au bon couple acido-basique (moyenne : 0,61/2).

Le calcul du pH d'une solution aqueuse de dibase, au comportement classique de monobase faible, pose à la plus grande majorité des candidats de sérieux problèmes. Les vérifications des hypothèses ayant permis d'aboutir à une estimation simple du pH sont rarement réalisées (moyenne 0,26/4).

8- Type de complexes formés par les ions sélénite sur la goëthite

Rares sont encore les candidats qui ont le « courage » d'aborder cette dernière question. Les équations traduisant l'échange de ces ions sont souvent mal équilibrées (moyenne : 0,27/4), d'où les erreurs dans la formulation des constantes d'équilibre (moyenne : 0,09/2).

Les deux dernières questions sont rarement traitées. L'hypothèse, à faible taux de sorption des ions sélénites n'est pas exploitée. Les expressions de $\log K$ en fonction du pH font alors apparaître un terme en $\log \{ \equiv \text{FeOH} \}$, posé constant sans autre explication (moyenne : 0,11/5).

PARTIE II : Polymérisation du styrène.

La seconde partie était consacrée à la polymérisation radicalaire du styrène amorcée par l'AIBN. Elle n'a été que très rarement abordée, de nombreux élèves ayant fait l'impasse sur cette partie du programme, ou n'ayant pas pris suffisamment de recul pour s'adapter aux exigences de l'énoncé.

Beaucoup de candidats ont écrit une succession d'étapes élémentaires correctes mais très peu ont compris que la phase d'amorçage comportait deux actes élémentaires, à savoir la dissociation de l'AIBN en deux radicaux, puis la réaction de l'un de ces radicaux sur le monomère. Ils n'ont donc pas été en mesure de proposer une expression correcte pour la vitesse de cette phase d'amorçage. De même, peu de candidats ont pensé à sommer les vitesses des étapes élémentaires de la propagation pour obtenir la vitesse de cette phase. Cependant, les élèves ayant assimilé vitesse de propagation à celle de l'une des étapes élémentaires n'ont pas été sanctionnés (première partie de la question II-1, moyenne 1,36/4, 51% de copies sans réponse correcte). L'écriture d'une des réactions de terminaison n'a souvent pas posé de problème mais là encore très peu de candidats ont pensé à tenir compte de l'ensemble de ces actes élémentaires pour définir la vitesse de cette phase. Comme précédemment, ils n'ont pas été sanctionnés (deuxième partie de la question II-1, moyenne 0,63/2, 58% de copies sans réponse correcte).

L'approximation de l'état quasi-stationnaire aux intermédiaires R_i° était généralement correcte si le mécanisme précédent l'était aussi. Cependant, compte tenu des multiples erreurs dans les expressions des vitesses à la question précédente, très peu de candidats ont été en mesure de démontrer correctement que la vitesse de terminaison est égale à celle d'amorçage. Le jury a cependant récompensé les candidats qui s'étaient contentés d'énoncer ce résultat important de cours sans le démontrer. Encore moins de candidats ont proposé une relation correcte entre la concentration totale en macroradicaux et celle en AIBN (question II-2, moyenne 0,39/4, 80% de copies sans réponse correcte).

Très peu de candidats ont mentionné l'approximation des chaînes longues pour justifier que la vitesse de polymérisation pouvait être assimilée à celle de la phase de propagation. Dans un nombre trop important de copies, ce résultat a été justifié en envisageant que la propagation était l'étape cinétiquement déterminante. Compte tenu des remarques précédentes, on comprend que seuls quelques candidats ont réussi à démontrer rigoureusement la relation entre la vitesse initiale de propagation, la concentration initiale en monomère et celle en AIBN. (questions II-3 et II-4, moyenne 0,43/4, 83% de copies sans réponse correcte).

Les applications numériques ont été abordées par quelques candidats mais très peu ont mené à bien les calculs tout en se rappelant qu'une constante de vitesse a une unité (question II-5, moyenne 0,09/3, 95% de copies sans réponse correcte).

Les deux questions suivantes ont été un peu mieux traitées que l'étude cinétique précédente. Mais si beaucoup d'étudiants se sont souvenus qu'une polymérisation radicalaire conduit à un polymère atactique, la représentation de la chaîne de polystyrène syndiotactique est souvent imprécise ou fautive (questions II-6 et II-7, moyenne 0,32/2, 78% de copies sans réponse correcte).

Enfin trop peu de candidats maîtrisent l'évolution du module d'Young en fonction de la température et de la structure du polymère. (question II-8, moyenne 0,17/2, 90% de copies sans réponse correcte).

PARTIE III : Synthèse de sesquiterpènes.

Dans le problème de chimie organique, on se proposait d'étudier la synthèse du (\pm)-mutisianthol et du (\pm)-héritol à partir de la tétralone qui peut être préparée à partir de réactifs commerciaux. On rappelle que l'écriture d'un mécanisme exige de la rigueur. Les flèches de déplacement d'un doublet d'électrons doivent être présentes et précises à chacune des étapes. Ainsi, mis à part pour les réactions de type acido-basiques pour lesquelles le jury a été tolérant, toute étape d'un mécanisme sans flèche ou avec des flèches non conventionnelles a été sanctionnée. De même, toutes les charges apparaissant sur des intermédiaires de réaction doivent être écrites (au bon endroit). On signale également que le jury a été tolérant sur l'omission des doubles flèches montrant le caractère renversable dans les mécanismes sauf à la question III-B-14 concernant l'hydrolyse acide d'un acétal.

A- Synthèse de la tétralone

On demandait tout d'abord d'écrire le mécanisme de type Substitution électrophile aromatique de l'acylation du benzène par le chlorure d'éthanoyle en présence de AlCl_3 . Cette question de cours très classique a été mal traitée par un grand nombre de candidats en raison soit de leur lacune en nomenclature (confusion entre un chlorure d'acyle et un chlorure d'alkyle ou entre le chlorure de l'acide propanoïque et celui de l'acide éthanoïque), ou soit en raison d'une mauvaise lecture de l'énoncé (écriture du mécanisme d'acylation de l'anisole par l'anhydride succinique). Le mécanisme de SEAr est cependant globalement bien écrit (l'écriture de la coordination de AlCl_3 sur la cétone formée n'était pas exigible) si ce n'est l'étape ultime de régénération de AlCl_3 (question III-A-1, moyenne 1,43/3, 35% de copies sans réponse correcte).

Un nombre important de candidats a nommé correctement la réaction (acylation de Friedel-Crafts, SEAr...) mais les étudiants ayant confondu acylation et alkylation ont été sanctionnés.

Le rôle de AlCl_3 a été compris (catalyseur, acide de Lewis) mais il a été remarqué un manque de rigueur dans l'écriture de sa structure de Lewis (dans laquelle on attendait bien sûr tous les doublets non liants !). Enfin, beaucoup de candidats ont signalé qu'il était nécessaire d'utiliser un excès de AlCl_3 mais très souvent les raisons proposées étaient floues ou fausses. La seule justification acceptable était l'existence d'une coordination entre AlCl_3 et la cétone formée. De même, peu d'élèves ont compris que cette coordination imposait l'étape d'hydrolyse (question III-A-2, moyenne 1,81/4, 19% de copies sans réponse correcte).

La transposition du mécanisme précédent à la première étape de la synthèse de la tétralone n'a pas posé de problème aux candidats ayant répondu à peu près correctement aux deux questions précédentes, mais la justification de l'orientation en *para* du groupe OMe n'a pas été souvent mentionnée (question III-A-3, moyenne 1,1/3, 42% de copies sans réponse correcte).

L'écriture de la formule semi-développée de l'acide trifluoroéthanoïque n'a pas posé de problème, mais le sens de déplacement des électrons de la liaison C-F a parfois conduit à des erreurs (question III-A-4, moyenne 1,51/2, 14% de copies sans réponse correcte).

La SEAr intra-moléculaire de l'intermédiaire **6** en présence de TFA a été très peu et très mal traitée. Si beaucoup de candidats ont bien pressenti que le TFA était un catalyseur acide seulement quelques élèves ont réussi à écrire un mécanisme acceptable.

Même sans écrire de mécanisme, certains candidats ont bien reconnu une SEAr mais trop d'étudiants ont cru reconnaître une aldolisation par exemple ! (question III-A-5, moyenne 0,5/5, 71% de copies sans réponse correcte).

La réaction de la cétone **7** sur CH_3MgI suivie d'une hydrolyse acide a été bien traitée jusqu'au stade de l'obtention de l'alcool. Très peu de candidats ont pensé à le déshydrater pour obtenir un alcène et parmi ceux qui l'ont envisagé, beaucoup n'ont pas proposé un mécanisme de type E1 (carbocation tertiaire stabilisé par mésomérie) et / ou n'ont pas su appliquer la règle de Zaitsev (ils ont alors proposé un alcène exocyclique pour **B**). La question suivante (dihydrogénation catalytique) aurait pourtant dû les inciter à penser à l'obtention d'un alcène pour **B** alors que très souvent, ils ont proposé l'alcool précurseur ! (question III-A-6, moyenne 0,94/3, 31% de copies sans réponse correcte, question III-A-7, moyenne 0,94/2, 29% de copies sans réponse correcte).

Le mécanisme de l'hydrogénation a été en gros correctement représenté, même si souvent les schémas des étapes-clé (adsorption, réaction à la surface du catalyseur puis désorption) ont manqué de clarté. Trop peu de candidats ont pensé à mentionner le caractère de *syn*-addition de cette réaction (question III-A-8, moyenne 0,95/3, 56% de copies sans réponse correcte).

Les questions relatives à la spectroscopie ont été plutôt bien traitées, surtout pour l'IR puisqu'il suffisait de lire les réponses dans les données du problème (question III-A-9, moyenne 0,76/1, 24% de copies sans réponse correcte). Les attributions des différents signaux étaient généralement correctes, mais les justifications des multiplicités étaient souvent absentes et la notion de groupements déblindants encore plus rare (question III-A-10, moyenne 2,25/5, 33% de copies sans réponse correcte).

B- Synthèse du (\pm)-mutisianthol

La plupart des candidats ayant traité la question relative à la réduction de **2** en **9** ont proposé des réactifs corrects (LiAlH_4 , NaBH_4). Peu ont pensé à proposer un solvant adéquat, mais ils n'ont pas été sanctionnés. Trop d'élèves ont cependant suggéré des réactifs oxydants pour effectuer cette réduction ou ont prétendu que l'eau était un solvant de choix pour réduire la cétone par LiAlH_4 ! Il est à noter que les conditions opératoires « température élevée et haute pression en dihydrogène » n'étaient pas envisageables en raison de la présence du noyau aromatique (question III-B-11, moyenne 0,53/1, 47% de copies sans réponse correcte).

La structure de **10** a souvent été trouvée, mais il y a souvent eu confusion entre « type de mécanisme » (ici élimination de type E1) et « nom de la réaction » (ici déshydratation. Le jury a là encore était tolérant. Un nombre non négligeable de candidats a pensé à cette étape à une réaction de tosylation (question III-B-12, moyenne 0,53/2, 70% de copies sans réponse correcte).

La question, pourtant très facile, concernant le nom des fonctions chimiques présentes dans le composé **11** a été assez mal traitée. Si la fonction étheroxyde a été souvent reconnue, la fonction acétal ne l'a pratiquement jamais été. Par ailleurs, beaucoup d'élèves ont confondu nomenclature et fonction (« fonction chimique méthoxy » par exemple) ou ont vu dans le noyau aromatique une fonction chimique (question III-B-13, moyenne 0,51/2, 56% de copies sans réponse correcte).

Le mécanisme de l'hydrolyse acide de l'acétal a été très peu traité et quand les étudiants s'y sont risqués, ils ont souvent écrit des bêtises (beaucoup d'attaque nucléophile sur le carbone d'un des deux méthyles, absence de catalyse).

Les doubles flèches montrant le caractère renversable de chacune des étapes ont été oubliées pratiquement tout le temps et ont été ici sanctionnées (question III-B-14, moyenne 0,37/3, 82% de copies sans réponse correcte).

La réaction de Wittig a été correctement citée mais les conditions opératoires associées sont parfois imparfaites. L'équation bilan demandée devait être équilibrée (formation d'oxyde de triphénylphosphine) (question III-B-15, moyenne 0,75/2, 55% de copies sans réponse correcte).

La synthèse de Williamson permettant de préparer un étheroxyde à partir d'un alcool a été très souvent citée mais il est à déplorer qu'un nombre trop important de candidats pense qu'elle a lieu en milieu acide ou que la soude est une base suffisamment forte pour déprotoner un alcool (question III-B-16, moyenne 0,28/1, 72% de copies sans réponse correcte).

Les atomes de carbone asymétriques ont généralement été détectés mais il y a eu encore beaucoup trop d'erreurs dans la détermination des configurations absolues. On rappelle que sa justification par un classement non ambigu selon les règles de préséance de Cahn Ingold Prelog, de la configuration absolue est nécessaire (question III-B-17, moyenne 0,95/2, 45% de copies sans réponse correcte).

C- Synthèse du (\pm)-héritol

Les candidats ont souvent réussi à faire l'analogie entre les composés organomagnésiens et organozinciques. On a cependant noté quelques erreurs dues là encore à une mauvaise lecture du sujet. Au lieu de représenter l'organozincique demandé, certains candidats ont représenté la structure du produit obtenu après l'addition de l'organozincique sur **2**. Toujours par analogie, un grand nombre ont pensé au traitement acide pour obtenir **14** (question III-C-18, moyenne 0,55/2, 64% de copies sans réponse correcte).

Le mécanisme de la réaction de protection a posé de gros problèmes aux candidats : intervention de base, protonation de l'alcool puis départ d'eau, liaison par l'oxygène du THP... La régiochimie s'expliquant par l'obtention du carbocation stabilisé par mésomérie n'a été précisée que dans un très petit nombre de ces compositions (question III-C-19, moyenne 0,14/2, 91% de copies sans réponse correcte).

Bien qu'en fin d'énoncé, la structure du composé **17** obtenu par une *syn*-dihydroxylation de **16** par OsO₄ a souvent été trouvée (question III-C-20, moyenne 0,55/2, 64% de copies sans réponse correcte).

L'analyse des bandes IR a été assez souvent effectuée correctement par lecture directe des données du sujet, sans regard avec la structure de la molécule. Le jury n'a pas sanctionné ces candidats. Il y a souvent eu confusion entre des diastéréoisomères et des énantiomères, l'énoncé annonçant une synthèse d'un mélange racémique de **3**, puis la formation de diastéréoisomères du composé **17** conduisant donc à l'étape 5 à un mélange de diastéréoisomères chacun en mélange équimolaire avec son énantiomère puisqu'il s'agit d'une synthèse non énantiosélective. Toutes ces subtilités n'ont pas été comprises par les candidats (question III-C-21, moyenne 0,38/4, 83% de copies sans réponse correcte).

La dernière question, très simple, n'a été traitée que par quelques candidats ayant répondu correctement à la question précédente (question III-C-22, moyenne 0,11/2, 93% de copies sans réponse correcte).