

EPREUVE ECRITE DE CHIMIE 2

par

Pascal LOISEAU

Maître de Conférences à l'ENSCP

et

Karine LE BARCH

Professeur agrégée

Université René Descartes (Paris V)

Des remarques d'ordre général et identiques 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. De trop nombreuses copies présentent un niveau d'orthographe (voire un registre de langage) très faible, peu compatible avec des fonctions ultérieures de cadres !
- les notations utilisées dans le texte doivent être respectées ainsi que les consignes (tableau pour la RMN...)

PARTIE A : Etude de la chimie de l'uranium

La partie A du sujet abordait quelques aspects physico-chimiques classiques de l'uranium. Dans une première partie, elle s'intéressait à l'étude thermodynamique de l'uranium et de ses oxydes par l'utilisation des diagrammes d'Ellingham et l'étude de réducteurs potentiels. La deuxième partie était dédiée à l'étude cristallographique de l'uraninite et de sa non-stoechiométrie. Bien que ce dernier aspect soit désormais hors programme, elle a été traitée par un assez grand nombre de candidats, guidés par l'énoncé. Quant à la dernière partie, elle concernait l'étude du diagramme potentiel-pH de l'uranium en solution aqueuse. La plupart des questions abordait des sujets de première ou de seconde année et était de difficulté très variée.

I – Les principaux minerais d'uranium

I-1. Isotopes de l'uranium.

Bien qu'élémentaire, la notion d'isotopie n'est qu'assez bien maîtrisée (*moyenne de 1,23/2*). Les étudiants ayant commis des erreurs se sont contentés d'indiquer une différence de nombre de nucléons entre les deux isotopes et/ou ont confondu propriétés physiques et chimiques.

I-2. Configuration électronique de l'uranium.

Une question facile curieusement assez mal traitée (*moyenne de 1,06/3*). D'assez nombreux candidats se sont trompés dans le remplissage des couches, faisant même intervenir des orbitales e ou g, ou ont donné la bonne configuration électronique ($[\text{Rn}]7s^26d^15f^3$) trouvée vraisemblablement dans leur calculatrice, mais en désaccord avec la règle de Klechkovski. Le décompte des électrons de valence a été décevant, et plus encore la justification de la fréquence du degré d'oxydation maximum.

I-3. Nombres d'oxydation de l'uranium dans ses oxydes.

Question bien traitée même si pour l'oxyde U_3O_8 on trouve souvent les proportions mais plus rarement $+XVI/3$, alors éventuellement arrondi à $+V$ (moyenne 1,56/2).

I-4. Droites d'Ellingham de l'uranium.

Il s'agit de la question la mieux traitée de toute la partie A (moyenne 3,14/4). Hormis les erreurs d'application numérique ou de signe, les autres candidats s'étant trompés ont pu mené le calcul en oubliant de rapporter les bilans à une mole de dioxygène ou en indiquant un résultat inhomogène (rares étaient les inversions d'attribution de domaines).

I-5. Exploitation du diagramme d'Ellingham de l'uranium.

Question très mal traitée et comprise : les candidats n'ont pas compris l'intérêt et l'utilisation d'un diagramme d'Ellingham pour prévoir les réactions d'oxydoréduction en fonction de la température (moyenne 0,09/2). Beaucoup de candidats ont conclu à une formation d'uranium au degré d'oxydation 0. Il y a eu très peu de discussions sur l'influence de la température par rapport à la température d'inversion et la stabilité des oxydes d'uranium qui en découle. Les candidats n'ont quasiment jamais le réflexe d'utiliser l'affinité chimique, ne faisant pas le lien entre enthalpie libre de réaction et enthalpie libre standard, la pression partielle de dioxygène étant fixée à 1 bar.

I-6. Conversion du méthane en dihydrogène.

Question assez basique pourtant très mal traitée (moyenne 0,84/4). Très peu de candidats sont en mesure de mener à terme un calcul devant établir l'état d'avancement d'une réaction à l'équilibre, même avec une expression juste de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles (à condition de ne pas oublier P_0). L'expression de ces pressions partielles en fonction des quantités de matière est souvent fautive : les candidats écrivent souvent la quantité de matière au lieu de la fraction molaire de gaz et oublient la pression totale.

I-7. Etude du couple H_2O/H_2 .

La première partie de la question a été bien traitée dans l'ensemble : les candidats trouvent l'équation de la droite d'Ellingham et la place correctement. Des réponses moins satisfaisantes ont été obtenues pour la prévision de réduction de l'oxyde UO_3 par H_2 . Quant à la dernière partie de la question, peu de candidats ont su justifier simplement, compte tenu de la variance, le caractère imposé de la pression partielle PO_2 (moyenne 1,57/4).

I-8. Réduction de l'uraninite en uranium.

Question mal comprise par une majorité de candidats qui part de l'équation de formation de l'oxyde d'uranium, sans faire intervenir l'agent réducteur H_2 , en oubliant souvent d'indiquer les différents états. Le calcul d'affinité est mal mené, avec de nombreuses inversions de signe (moyenne 0,48/4).

I-9. Diagramme de Boudouard.

Question de cours dont la première partie concernant la justification du signe des pentes a été bien traitée dans l'ensemble. Néanmoins, la suite de la question indique que l'allure du diagramme du carbone n'est pas toujours connue, avec d'assez fréquentes inversions de domaines en fonction de la température (dismutation de CO à haute température !). De plus de nombreux candidats ne mentionnent pas la dismutation de CO (moyenne 1,69/5).

I-10. Comparaison du pouvoir réducteur du dihydrogène avec C et CO.

Question mal réussie et assez peu abordée (moyenne 0,63/5). La réflexion sur les pouvoirs réducteurs comparés pouvait être fautive en raison de diagrammes mal tracés, ou être

incomplète en raison d'un manque de clareté et de précision dans l'analyse. De nombreux candidats sont en mesure de citer les inconvénients liés à l'utilisation de C ou CO comme réducteur.

II – Cristallochimie de l'uraninite UO₂

II-1. Description structurale.

Question assez bien traitée (*moyenne 2,56/5*) où la structure était le plus souvent correctement représentée, malgré certains dessins pas toujours soignés en particulier pour les sites tétraédriques. Les points ayant posé le plus de difficultés concernaient le type structural et le nombre de motifs par maille, où les candidats se contentaient le plus souvent de dénombrer le nombre de cations et d'anions par maille.

II-2. Paramètre de maille, compacité et masse volumique.

Questions sans difficultés majeures où les calculs du paramètre de maille et de la compacité sont généralement corrects, à la différence de la masse volumique qui est la source de plus nombreuses erreurs (*moyenne 2,01/5*)

II-3. Critère de stabilité de la structure.

Le plus souvent, les candidats n'ont pas su reproduire la démarche permettant de calculer le critère de stabilité d'une structure : la condition de non pénétration des anions n'a été que très rarement mentionnée, et les candidats se basent souvent plutôt sur la non tangence des cations. La démonstration proposée pouvait par ailleurs concerner le cas de la structure NaCl, ou le résultat pouvait être donné sans aucune démonstration (*moyenne 0,26/4*).

II-4. Analyse des sites octaédriques vacants.

Les sites octaédriques sont assez souvent correctement identifiés mais un grand nombre de candidats n'a pas précisé leur coordinence ou alors fréquemment proposé une valeur de 8 pour cette dernière (*moyenne 0,69/3*).

II-5. Mécanisme de non-stoechiométrie.

Le plus souvent, le raisonnement permettant de conclure quant au type de mécanisme adopté était juste lorsqu'il était mené. Mais les candidats n'ont pas su écrire dans leur très large majorité l'expression générale de la densité permettant de calculer la composition de l'oxyde recherché (*moyenne 0,25/3*).

II-6. Evolution du paramètre de maille.

Le peu de candidats ayant essayé de répondre à la première partie de la question a correctement prévu l'augmentation attendue du paramètre de maille. Cependant, la notion de conservation de l'électroneutralité par changement de degré d'oxydation du cation ne leur était pas suffisamment familière pour pouvoir répondre à la seconde partie de la question et conclure à une diminution effective du paramètre de maille (*moyenne 0,14/2*).

III – L'uranium en solution aqueuse diluée

III-1. Précipitation de U(OH)₄.

Le plus souvent cette question a été soit ignorée, soit mal traitée (*moyenne 0,27/3*). Dans ce dernier cas, les candidats n'ont considéré que l'équilibre de précipitation et ignoré celui de complexation, ou ont mal posé la condition d'existence du précipité, ou encore ont considéré que tout U(IV) était sous forme de U⁴⁺.

III-2. Tableau de prédominance.

Question sans difficulté où d'assez nombreuses erreurs ont pourtant été commises dans la détermination des espèces à considérer (oubli de UO_2^+ , U étant pris en compte, voire même d'autres oxydes). La détermination des nombres d'oxydation était ensuite souvent correcte (moyenne 0,57/2).

On peut regretter le manque de présentation des résultats sous la forme traditionnelle de domaines de prédominance en fonction du pH pour chaque nombre d'oxydation, comme requis dans l'énoncé. Pour les candidats ayant essayé de trouver par le calcul les valeurs de pH aux frontières verticales, la dernière à 8,5 a souvent posé des soucis aux candidats (moyenne 1,0/4).

III-3. Diagramme potentiel pH.

L'attribution des différents domaines a été en général bien faite lorsqu'il n'y avait pas d'erreur à la question précédente concernant la détermination des espèces à considérer. Les calculs relatifs aux frontières [AB] et [CD] ont rarement été faits, et de nombreux candidats se sont alors contentés de calculer la pente (moyenne 0,87/5).

III-4. Dismutation de UO_2^+

Cette question pourtant facile et indépendante a été très peu abordée, tendant à montrer que la notion de dismutation n'est pas très bien maîtrisée (moyenne 0,24/3). De plus, seule une petite minorité de candidats a été capable de calculer la valeur de la constante d'équilibre.

Partie B : Synthèse totale du(-)-dactylolide

Dans le problème de chimie organique, on se proposait d'étudier une partie de la synthèse du (-)-dactylolide et plus particulièrement la préparation d'un motif tétrahydropyranique substitué faisant appel à des réactions et à des concepts mécanistiques tous étudiés en classe préparatoire. On insiste une fois de plus sur la rigueur qu'exige l'écriture d'un mécanisme réactionnel. Les flèches doivent impérativement partir d'un doublet d'électrons (en aucun cas d'une charge) pour arriver sur un site électrophile. Ainsi, mis à part pour les réactions de type acido-basique pour lesquelles le jury a été tolérant, toute étape d'un mécanisme sans flèche ou avec des flèches imprécises ou ambiguës a été sanctionnée. On rappelle également l'importance de faire figurer les charges portées par des intermédiaires réactionnels. On signale également que le jury a été tolérant sur l'omission des doubles flèches montrant le caractère renversable dans les mécanismes sauf pour les équilibres tautomériques (céto/énolique). Beaucoup de candidats ne répondent que trop partiellement à certaines questions et ne peuvent pas ainsi récupérer quelques points.

I-Synthèse du fragment 5

On demandait tout d'abord une analyse stéréochimique du (-)-dactylolide. Peu de candidats ont répondu précisément et correctement aux trois points demandés de cette question facile. Il manquait le plus souvent la stéréochimie des 4 doubles liaisons, ou la justification par les règles de Cahn Ingold Prelog du classement des substituants des carbones asymétriques. Beaucoup d'élèves ont, quant à eux, représenté l'énantiomère du composé **2** au lieu du composé **1** (question I-1, moyenne 0,67/2, 49% de copies sans réponse correcte).

Très peu de candidats ont cité, ou décrit correctement (polariseur en amont de l'échantillon plus analyseur en sortie) le polarimètre comme méthode expérimentale de

mesure de l'activité optique (question I-2, moyenne 0,45/1, 71% de copies sans réponse correcte).

Les effets électroniques (inductif et mésomère) sont souvent mal maîtrisés ; trop d'étudiants ont fait appel à un effet mésomère donneur du groupement CH_2Cl . Si les orientations déduites des effets ont été comprises dans l'ensemble, l'effet d'activation et de désactivation du cycle aromatique n'a été pratiquement jamais mentionné (question I-3, moyenne 1,07/3, 45% de copies sans réponse correcte).

Beaucoup de candidats ont reconnu la synthèse de Williamson, mais la première étape de formation du nucléophile alcoolate par réaction acido-basique entre l'alcool et la base forte NaH a été parfois négligée. On signale que le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$, parfois rencontré dans les copies, a été toléré à condition qu'il y ait eu mention de la stabilité du carbocation intermédiaire formé (question I-4, moyenne 1,19/3, 23% de copies sans réponse correcte).

La géométrie tétraédrique (le terme tétragonal a aussi été accepté) du cation ammonium n'a pas été nommée ni toujours justifiée à l'aide de la théorie VSEPR (ce qui était clairement demandé dans l'énoncé) (question I-5, moyenne 0,41/1, 59% de copies sans réponse correcte).

Le rôle de l'iodure de tétrabutylammonium, d'abord en tant que réactif pour transformer le chlorure de *para*-méthoxybenzyle en iodure correspondant plus réactif vis à vis de la substitution nucléophile par l'alcoolate, puis sa régénération et donc son utilisation possible en tant que catalyseur n'ont été que très rarement compris (question I-6, moyenne 0,14/3, 92% de copies sans réponse correcte).

Il était évidemment indispensable de préciser les étapes (de type oxydation) ou les réactifs (oxydants) de la synthèse qui imposaient de protéger la fonction alcool. L'acétalisation est bien connue comme méthode de protection des cétones ou des aldéhydes, mais peu de candidats ont pensé à préciser les conditions de stabilité d'un (a)cétal (question I-7, moyenne 0,7/3, 50% de copies sans réponse correcte).

L'écriture d'une structure de Lewis pour le tétraoxyde d'osmium et la détermination du degré d'oxydation de ce métal n'ont pas posé de problème même aux candidats les plus faibles (question I-8, moyenne 1,55/2, 13% de copies sans réponse correcte).

La réaction de *syn*-dihydroxylation d'un alcène a généralement été reconnue mais la nécessité d'utiliser un mélange de solvants pour solubiliser l'intégralité des réactifs a été très rarement mentionnée. Un certain nombre d'explications fausses (diminution de la toxicité de l'osmium ou nécessité de solubiliser le produit de la réaction) ont trop souvent été proposées (question I-9, moyenne 0,6/2, 45% de copies sans réponse correcte).

Peu de candidats ont pensé à la coupure oxydante d'un diol vicinal par l'acide periodique pour obtenir l'aldéhyde **9**, la plupart ayant proposé l'utilisation du réactif de Sarrett (question I-10, moyenne 0,14/1, 85,5% de copies sans réponse correcte).

Beaucoup de candidats ont trouvé la structure du composé **P'**, ainsi que le nom de la réaction de Wittig mais son équation bilan était parfois mal équilibrée (oubli de l'oxyde de triphénylphosphine) (question I-11, moyenne 1/2, 35% de copies sans réponse correcte).

Il y a eu assez peu d'erreurs sur la structure et la comparaison des stabilités des deux diastéréoisomères de **10**. Le nom de la famille chimique correspondante était par contre souvent erroné (alcène, cétone, crotone...) (question I-12, moyenne 0,74/2, 46% de copies sans réponse correcte).

Beaucoup d'équilibres céto-énoliques ont été écrits non pas avec une double flèche mais avec le formalisme de la flèche de mésomérie! (question I-13, moyenne 0,32/1, 68% de copies sans réponse correcte).

La structure semi-développée du trifluoroacétate de triéthylsilyle, ainsi que le déplacement des électrons dans la liaison Si-O ont été assez bien traités mais le mécanisme de sa réaction avec l'énol était le plus souvent complètement faux. Beaucoup de candidats ont

proposé une réaction d'addition/élimination sur le C=O, alors qu'il s'agissait d'une réaction de substitution nucléophile de l'énol (et non pas de l'énolate) sur le silicium conduisant à un éther d'énolsilylé. Enfin dans la dernière étape acido-basique du mécanisme, il était indispensable de préciser la nature de la base faible impliquée (NEt₃, mais CF₃CO₂⁻ a aussi été accepté) (question I-14, moyenne 0,83/3, 45% de copies sans réponse correcte).

II- Elaboration du cycle pyranique et de la chaîne latérale

Seulement un tiers des élèves se sont risqués à l'interprétation RMN ¹H du composé **5** ! De plus, si certains candidats se sont appliqués à construire un tableau et un dessin de la molécule permettant ainsi au correcteur d'identifier sans ambiguïté les protons concernés, d'autres ont laissé les correcteurs deviner de quels protons il était question. Les attributions des différents signaux étaient rarement complètement justes (en particulier celle du singulet à 4,45 ppm) et la justification des multiplicités encore moins ! (question II-1, moyenne 1,59/8, 69% de copies sans réponse correcte).

Beaucoup d'étudiants ont su identifier le diène et le diénophile et ont réussi à écrire la structure du composé **11** ce qui n'a pas du tout été le cas de la représentation avec des plans parallèles de l'approche supra-supra des réactifs ainsi que de la justification (sous forme d'un schéma toujours) de l'approche endo majoritairement (question II-2, moyenne 0,84/3, 41% de copies sans réponse correcte).

La structure de l'intermédiaire de type énol (stéréochimie parfois oubliée cependant) et l'existence de l'équilibre céto-énolique avec le composé **12** ont souvent été bien décrites mais l'utilisation des flèches de mésomérie pour rendre compte de l'équilibre céto-énolique a été sanctionnée (question II-3, moyenne 0,55/2, 65% de copies sans réponse correcte).

Beaucoup de candidats ont su représenter une conformation chaise avec de bonnes directions axiales et équatoriales, et ont mis en exergue l'intérêt de placer les substituants volumineux en position équatoriale mais bien souvent sans respecter la configuration absolue des deux carbones asymétriques de **12** (question II-4, moyenne 0,6/2, 61% de copies sans réponse correcte).

Un grand nombre d'élèves ont proposé à tort, pour passer de **12** à **13**, de déshydrater l'alcool de manière à former l'alcène sans se rendre compte qu'il manquait alors un atome de carbone, au lieu d'envisager d'abord une oxydation ménagée de l'alcool en aldéhyde suivie d'une réaction de Wittig au niveau des deux fonctions carbonyle (question II-5, moyenne 0,38/2, 75% de copies sans réponse correcte).

L'organomagnésien vinylique a souvent été trouvé, les conditions opératoires (solvant et milieu anhydre) ont souvent été citées et le mécanisme a été généralement bien écrit (question II-6, moyenne 0,71/3, 67% de copies sans réponse correcte).

Peu de candidats ont reconnu un couple de diastéréoisomères pour le composé **14**, et parmi eux, trop ont proposé un dédoublement de racémique au lieu d'une méthode physico-chimique classique, comme par exemple la distillation fractionnée, la recristallisation ou la chromatographie (question II-7, moyenne 0,23/2, 82% de copies sans réponse correcte).

En cette fin d'épreuve, peu de candidats ont fait preuve de lucidité en proposant une simple réaction d'estérification dans le but d'obtenir **15**. Trompés par la structure du composé **16**, beaucoup ont envisagé une réaction de l'acide carboxylique sur l'alcène. Rares sont les candidats qui ont proposé une méthode efficace pour augmenter le rendement (distiller l'eau ou l'ester, opérer en excès d'acide carboxylique, utiliser plutôt le dérivé d'acide) (question II-8, moyenne 0,27/2, 83% de copies sans réponse correcte).

Conditionnées à la question précédente, la mise en évidence du site acide de **15**, justifiée par l'écriture de formes mésomères carbéniate / énolate et l'écriture du mécanisme

du réarrangement permettant de transformer **15** en **16** ont été très peu abordées (question II-9, moyenne 0,2/4, 90,5% de copies sans réponse correcte).

Trop de candidats ont proposé la méthode de la saponification pour passer d'un ester à un alcool. Ceux qui par contre ont proposé une réduction par LiAlH_4 , ont trouvé la structure du composé **17** (il manquait cependant parfois la stéréochimie des centres asymétriques) (question II-10, moyenne 0,33/2, 76% de copies sans réponse correcte).