

### 3.1b CHIMIE PC

#### **I) REMARQUES GÉNÉRALES**

Le sujet de l'épreuve de chimie 2014 de la filière PC comportait deux parties totalement indépendantes :

La première partie était consacrée d'une part à l'étude du cuivre métallique et de ses alliages ( $\text{Cu}_{(s)}$ - $\text{Zn}_{(s)}$ ,  $\text{Cu}_{(s)}$ - $\text{Ag}_{(s)}$ ) et d'autre part, à l'étude du cuivre au degré d'oxydation +I dans les oxydes, en solution et dans des complexes mimant une activité biologique.

Dans ces deux sous-parties indépendantes, les candidats pouvaient aborder, entre autres, l'atomistique, la structure des cristaux métalliques, la thermodynamique chimique (diagramme binaire solide-liquide), les équilibres chimiques (réactions acido-basiques et d'oxydoréduction en solution aqueuse) et la cinétique chimique.

La deuxième partie était consacrée à l'étude d'une synthèse énantiosélective de la (+)-bakkénolide A. Cette partie permettait aux candidats d'aborder, entre autres, la stéréochimie des molécules organiques, la réactivité des composés carbonylés, des dérivés monohalogénés des alcanes, des acides carboxyliques et des esters, la relation structure moléculaire-réactivité, les réactions d'oxydoréduction en chimie organique ainsi que la spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$ .

Dans l'ensemble, les candidats ont nettement mieux réussi cette épreuve que les épreuves de chimie de la filière PC 2011, 2012 et 2013.

Comme les années précédentes, certain(e)s candidat(e)s se sont distingué(e)s par une solide maîtrise des bases de la chimie, une grande rigueur dans leurs raisonnements, une rédaction particulièrement soignée ainsi que des remarques souvent très pertinentes. Que ces brillant(e)s candidat(e)s soient ici félicité(e)s.

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

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

Par contre, pour alléger l'écriture d'un mécanisme réactionnel, les candidats peuvent limiter d'écriture des doublets non liants, des lacunes électroniques et des charges formelles à la « partie réactive » de la molécule. Celle-ci englobe *tous* les atomes concernés par une réorganisation de la densité électronique de valence *dans au moins une étape du mécanisme*.

Les correcteurs réitèrent leur conseil d'utiliser de la couleur (flèches de déplacement électronique, doublets électroniques et électrons célibataires) pour rendre les mécanismes réactionnels plus lisibles et déconseillent fortement d'écrire les mécanismes réactionnels au crayon à papier ou au critérium.

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.

Il y avait dans cette épreuve plusieurs questions « ouvertes ». À partir de l'année prochaine, l'énoncé de l'épreuve de chimie pourra comporter, dans l'esprit des nouveaux programmes, des questions de type « tâches complexes » nécessitant l'exploitation de documents.

#### **2) REMARQUES PARTICULIÈRES**

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

## Chimie Générale

**Q2** : Les réponses à cette question sont souvent trop longues, alors qu'il suffisait de comparer la configuration électronique réelle de l'atome de cuivre avec celle qui était attendue par application des règles empiriques de remplissage de ses sous-couches électroniques. Moins de 50% des candidats précisent la signification de la notation [Ar] qui symbolise la configuration électronique du gaz monoatomique de numéro atomique directement inférieur à  $Z(\text{Cu})$ .

**Q3** : Il fallait établir la relation  $\rho = \frac{m_{\text{at}}(\text{Cu})}{4\sqrt{2}(r_{\text{Cu}})^3}$  : il y a eu beaucoup d'erreurs, en particulier l'oubli de la puissance 3 pour le rayon métallique du cuivre  $r_{\text{Cu}}$ . L'application numérique est rarement faite correctement (par exemple, utilisation d'une mauvaise puissance de 10 pour la valeur numérique de  $r_{\text{Cu}}$  en m).

**Q4** : Le gaz formé  $\text{H}_2(\text{g})$  est souvent identifié mais la nature de la réaction n'est en général pas justifiée par un raisonnement thermodynamique pourtant simple en s'appuyant sur les  $E^\circ$ . Ceci conduit certains candidats à conclure qu'il reste  $\text{Zn}(\text{s})$  à la fin de la réaction alors que la **Q5** et la suite du problème suggéraient très fortement qu'il reste  $\text{Cu}(\text{s})$  en fin de réaction. Attention, dans l'équation de réaction il faut préciser les phases dans lesquelles se trouvent les réactifs et les produits. En particulier, la notation  $\text{H}^+$  n'a ici aucun sens, contrairement à  $\text{H}^+(\text{aq})$  par exemple.

**Q5** : « Réaction quantitative, rapide et unique » sont généralement les hypothèses évoquées pour la validité du dosage. On pouvait aussi penser à l'absence d'impureté(s) réductrice(s) qui fausserai(en)t le dosage du zinc, le fait que  $\text{H}_2(\text{g})$  se comporte comme un gaz parfait et que sa solubilité dans l'eau est considérée comme nulle. Il a été fort justement remarqué par certains candidats que le volume molaire des gaz parfaits s'exprime en  $\text{L mol}^{-1}$  et non en L.

**Q7** : Calcul parfois très bien mené. Trop de candidats assimilent toutefois la constante  $K^\circ(\text{T})$  à l'inverse du  $K_s$  de  $\text{CuI}(\text{s})$  !

**Q9** : Les candidats identifient bien que l'on dose le diiode produit lors de la réaction des ions  $\text{I}^-$  avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et donc que les ions  $\text{I}^-$  doivent être introduits en excès. Très peu de candidats évoquent néanmoins la nécessité d'introduire les ions iodure en large excès pour solubiliser  $\text{I}_2$  sous forme d'ions triiodure. Dans l'énoncé, juste avant la **Q7**, la phrase « La coloration brune de l'iode apparaît ainsi qu'un précipité beige de  $\text{CuI}$  » était mal placée: sa place logique était juste après la première équation de réaction (entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les ions  $\text{I}^-$ ), mais ceci n'a pas gêné les candidats.

**Q10** : Alors que le principe du dosage est globalement compris, plus de 50% des candidats font des erreurs liées au non-respect de la stœchiométrie des réactions mises en jeu (facteur 2 manquant).

**Q11** : Plus de 75% des candidats ne voient pas l'existence des solutions solides, la courbe de démixtion et l'eutectique : d'où des tracés complètement fantaisistes.

**Q12** : Les courbes d'analyse thermique sont généralement bien maîtrisées, les calculs de variance (ou de variance réduite) beaucoup moins.

**Q13** : Le théorème de l'horizontale est généralement bien appliqué, mais pas le théorème des moments qui permettait pourtant de montrer simplement que, dans les conditions proposées, les quantités de matière des deux phases en présence (phases solide et liquide) sont égales.

**Q15** : On rappelle que l'enthalpie standard de formation de l'espèce X à la température T,  $\Delta_f H^\circ(\text{X}, \text{T})$ , est l'enthalpie standard de la réaction de formation de X à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence, (équation de réaction écrite avec  $\nu(\text{X}) = +1$ ). Plus de 80% des candidats ont des difficultés à définir  $\Delta_f H^\circ(\text{X}, \text{T})$  et la réaction de formation associée.<sup>1</sup> Ils font quasi systématiquement la confusion entre élément chimique et corps pur simple. Enfin, l'état standard de référence d'un élément reste une notion très floue.

**Q16** : On rappelle que  $S^\circ(\text{X}, \text{T})$  est l'entropie molaire standard de X à la température T (et non

---

<sup>1</sup> En particulier, il est maladroit d'écrire « réaction de formation d'une mole de X » à la place de  $\nu(\text{X})=+1$  car il n'y a aucun rapport *a priori* entre les nombres stœchiométriques  $\nu_k$  et les quantités de matière  $n_k$ .

l'« entropie standard de formation » comme bien des candidats l'écrivent), qui est non nulle si  $T > 0$ .

**Q17 :** En fait,  $\text{Cu}_2\text{O}(s)$  n'est pas stable à 900K. C'est donc la démarche des candidats qui a été évaluée dans cette question ouverte (écriture d'équations de réaction  $E_k$ , calcul des  $\Delta_r G^\circ(k)$  puis des  $\Delta_r G(k)$ , application du critère d'évolution à T et P constantes et conclusion). L'erreur la plus fréquente dans cette question a été l'écriture d'équations de réactions non ajustées.

**Q18 :** Les candidats ont en général évoqué la dismutation des ions  $\text{Cu}^+$  et la comparaison des  $E^\circ$  permettait de justifier son caractère quantitatif à pH = 0 (on pouvait aussi calculer la valeur de la constante de réaction associée).

**Q19 :** Très peu de candidats écrivent l'équation de la réaction correctement.<sup>2</sup> Dans ce cas, on a toujours  $Q_r = 1$  et  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ > 0$ . Par application du critère d'évolution à T et P constantes,  $\Delta_r G d\xi < 0$ , on en déduit que  $d\xi < 0$  et donc que  $\text{CuOH}(s)$  - ou  $\text{Cu}_2\text{O}(s)$  - est stable en milieu basique.

**Q20 :** Dans la méthode des OM-CLOA, les conditions de recouvrements non nuls (resp. non négligeables) entre OA ne sont quasiment jamais données: même symétrie des OA (resp. écart énergétique pas trop grand entre OA). La forme du diagramme d'OM est majoritairement connue. Attention à bien représenter les OM: schémas propres et axes bien identifiés. Le paramagnétisme de  $\text{O}_2$  n'est évoqué que par environ 40% des candidats.

**Q21 :** La configuration électronique de  $\text{Cu}^+$  est  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^0$  et donc le transfert électronique se fait forcément de  $\text{Cu}^+$  vers  $\text{O}_2$ . Ceci est traduit par la formation d'un pont peroxy dans le composé final, attestant donc bien d'une réduction du dioxygène.

**Q22 :** La notion d'étape élémentaire n'est pas bien assimilée. Une telle étape est une réaction pour laquelle aucun intermédiaire réactionnel n'a été détecté ou postulé pour la décrire à l'échelle moléculaire. Cette réaction est donc censée se dérouler en une seule étape et n'implique qu'un seul état de transition. La loi de van't Hoff cinétique est très souvent incomplète: on rappelle qu'une étape élémentaire possède un ordre et que cet ordre global = molécularité =  $\sum_k |v_k(\text{réactif})|$ . Enfin, pour un réactif i, l'ordre partiel  $\alpha_i = |v_i|$  et pour un produit j,  $\alpha_j = 0$ .

**Q23 :** Notons  $A = [(\text{TMPA})\text{Cu}]^+$ ,  $B = [(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{O}_2)]^+$  et  $P = [(\text{TMPA})\text{Cu}_2(\text{O}_2)]^{2+}$ . La conservation de la matière pour le TMPA (ou le cuivre) s'écrit:  $C_{c,0} = [A](t) + [B](t) + 2[P](t)$ .  $[A]_\infty = [B]_\infty = 0 \text{ mol L}^{-1}$  car l'étape (2) est non renversable, d'où  $C_{c,0} = 2C_{p,\infty}$  et donc  $C_{p,\infty} = C_{c,0}/2$ . Plus de 50% des candidats écrivent pourtant  $C_{p,\infty} = C_{c,0}$ .

**Q24 :** La notion de pré-équilibre avec une concentration non nulle en intermédiaire réactionnel (ici  $[B] \neq 0$ ) n'est pas bien comprise. Si on définit  $v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[A][B]$ , à tout moment<sup>3</sup>:  $v_1 \simeq v_{-1} \Rightarrow k_1[A][\text{O}_2] \simeq k_{-1}[B] \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A][\text{O}_2]$  d'où  $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A]^2[\text{O}_2]$ .

**Q25 :** Cette question, plus difficile qu'elle ne paraissait, n'a pas eu beaucoup de succès :

$$\frac{d[A]}{dt} = \underbrace{v_{-1} - v_1}_{\simeq 0} - v_2 \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^2 \frac{[\text{O}_2]}{\simeq [\text{O}_2]_0} \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} \frac{1}{[A]^2} = k_3[\text{O}_2]_0 \Rightarrow \frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{C_{c,0}} = k_3[\text{O}_2]_0 t$$

$$\Rightarrow [A](t) = \frac{C_{c,0}}{1 + C_{c,0} k_3 [\text{O}_2]_0 t} \text{ or d'après la Q24, } [B] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A][\text{O}_2] \simeq \frac{k_1}{k_{-1}}[A][\text{O}_2]_0$$

Donc  $C_{c,0} = [A](t) + [B](t) + 2[P](t) \simeq [A](t) \left(1 + \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{O}_2]_0\right) + 2[P](t)$

$$\Rightarrow [P](t) = \frac{C_{c,0} [\text{O}_2]_0}{2} \times \frac{k_1}{k_{-1}} \times \frac{C_{c,0} k_2 t - 1}{1 + C_{c,0} k_3 [\text{O}_2]_0 t} \rightarrow \frac{C_{c,0}}{2} \text{ lorsque } t \rightarrow \infty$$

La formule précédente n'est pas valable pendant la période d'induction en début de réaction ( $t \rightarrow 0$ )

Il est faux d'écrire  $v = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt}$  car ici  $[B](t) \neq 0$  et n'est pas *a priori* négligeable devant

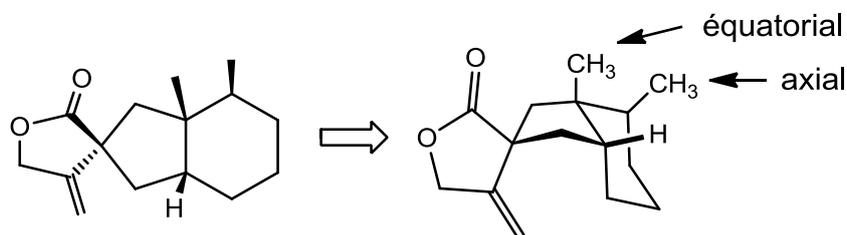
<sup>2</sup>  $2\text{Cu}(\text{OH})(s) = \text{Cu}(\text{OH})_2(s) + \text{Cu}(s)$  ou  $\text{Cu}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{Cu}(\text{OH})_2(s) + \text{Cu}(s)$

<sup>3</sup> sauf pendant une courte période d'induction en début de réaction où [B] passe de 0 à  $k_1/k_{-1} [A][\text{O}_2]$

[A](t) et [P](t).

### Chimie Organique :

**Q30 :** Plus de 80% des candidats ont dessiné les deux groupes méthyle dans des directions farfelues, ce qui montre le manque d'assimilation de l'environnement tétragonal autour d'un atome de carbone.



**Q31 :** La déprotonation de **A** est largement proposée en  $\alpha$  des deux carbonyles. Trop peu de candidats s'appuient spontanément sur les formules mésomères de la base conjuguée de **A** pour justifier sa formation privilégiée.

**Q32 :** Les candidats voient en général la seconde méthylation, mais certains proposent, à tort, cette deuxième méthylation en  $\alpha$  d'un seul carbonyle. La justification de l'excès d'iodométhane, par la réaction compétitive possible avec le nucléophile OH<sup>-</sup> présent dans le milieu, a été rarement vue. Pour justifier que **B** est majoritaire devant **B**<sub>1</sub>, on pouvait invoquer la plus faible nucléophilie de l'anion issu de **B** par rapport à celui issu de **A** et à HO<sup>-</sup>.<sup>4</sup>

**Q33 :** Trop peu de candidats écrivent des formules mésomères pour **B'** afin de justifier le caractère nucléophile de C2. Il manque souvent le mot *tautomère*.

**Q34 :** Cette question ouverte était loin d'être évidente. Parler de formation de liaisons hydrogène n'était pas suffisant : il fallait comparer la stabilisation qui en résultait pour les deux formes **B** et **B'**.

**Q35 :** Seule la protonation de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle permet d'obtenir un composé stabilisé par délocalisation électronique, contrairement à la protonation du méthylène terminal (qui n'est donc pas favorisée).

**Q36 :** Plus de 30% des candidats écrivent un mécanisme avec l'énone non protonée.

**Q37 :** Les deux sources principales d'erreur sont le mauvais décompte d'électrons du système  $\pi$  de **B''** et la mauvaise lecture de l'ordre des énergies par méconnaissance du signe de  $\beta$ .

**Q39 :** Les justifications sont trop succinctes et ne sont généralement pas contextualisées avec les données de l'énoncé. On rappelle qu'il est *nécessaire* de déterminer l'interaction principale entre OF en comparant les valeurs absolues des deux différences d'énergie HO-BV, puis on doit s'appuyer sur les coefficients des OA dans les OM pour identifier la liaison C-C qui se forme en premier. Beaucoup de candidats oublient de donner la structure du produit de la réaction modèle avant de conclure à la formation de **D** et quasiment aucun candidat ne tient compte de l'assistance électrophile.

**Q40 :** On peut proposer l'ordre de grandeur d'une liaison hydrogène (LH) sous forme d'un intervalle: par exemple 15 à 60 kJ mol<sup>-1</sup> pour les liaisons hydrogène *modérées*. En dessous de 15 kJ mol<sup>-1</sup>, on a des LH *faibles* et au-dessus de 60 kJ mol<sup>-1</sup>, on a des LH *fortes*.

**Q41 :** L'atome d'azote est trop souvent considéré comme ayant un effet mésomère accepteur. L'écriture de formules mésomères n'est pas assez systématique pour justifier le raisonnement : ceci permet pourtant d'éviter l'erreur précédemment évoquée. Beaucoup de candidats n'ont pas saisi l'enjeu de cette étape de synthèse : l'induction asymétrique. Le mécanisme proposé doit être alors

<sup>4</sup> La réaction de création de liaison C-C étant non réversible, elle est donc sous contrôle cinétique. Le contrôle thermodynamique est ici exclu.

écrit en redessinant la conformation privilégiée de **E** en perspective donnée dans l'énoncé (et surtout pas avec un dessin « en 2D ») et en montrant l'attaque nucléophile suivant la face « arrière » de la cétone. Signalons aussi que l'équilibre acide-base entre un acide carboxylique et une cétone est très peu déplacé dans le sens de la protonation de la cétone. Il n'est donc pas raisonnable de commencer le mécanisme en protonant la cétone avec l'acide.

**Q42** : Question bien réussie en général: la stabilité du composé final par délocalisation électronique (énone conjuguée) est très largement proposée comme explication.

**Q43** : Question très peu réussie : la formation de **H'**, énantiomère de **H**, n'a quasiment jamais été vue, tout comme le caractère énantiosélectif de cette étape ainsi que la catalyse énantiosélective. La position de la question dans le problème était sans doute inappropriée.

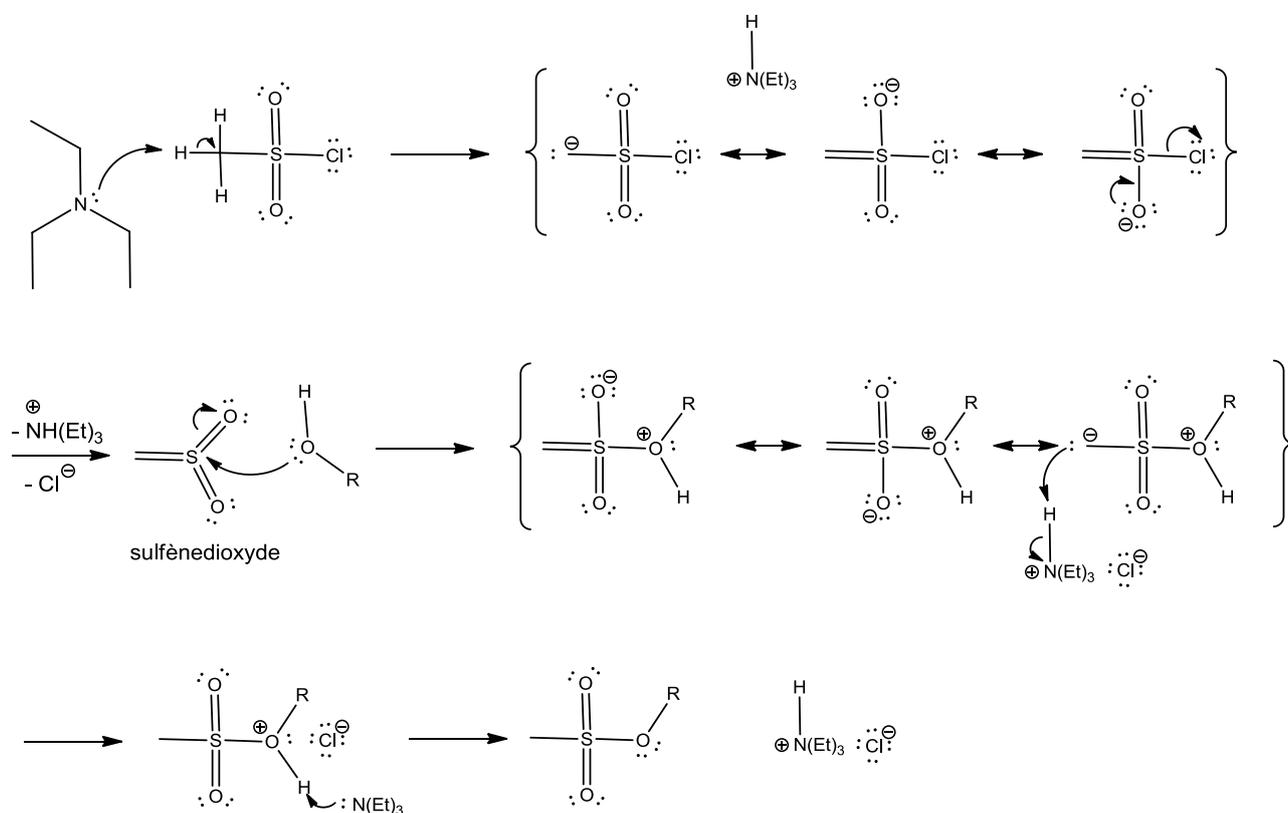
**Q44** : La bande à  $1670\text{ cm}^{-1}$  est souvent associée à  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . La loi de Hooke ou la diminution de  $\bar{\nu}$  par conjugaison (la conjugaison abaisse  $\bar{\nu}$  de 20 à 40  $\text{cm}^{-1}$ ) ne sont pas assez systématiquement évoquées.

**Q45** : La structure de l'APTS est connue. Son rôle catalytique est souvent précisé. Par ailleurs, son intérêt majeur est aussi d'être un acide soluble en milieu organique et qui n'apporte pas d'eau.

**Q46** : Deux propositions d'explication ont été valorisées: une plus grande réactivité de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  conjuguée ou le contrôle stérique de la réaction.

**Q48** : La protonation initiale conduit à la formation de l'espèce la plus stabilisée par délocalisation électronique (hydrolyse d'éther d'énol). Plusieurs candidats ont judicieusement proposé l'attaque nucléophile de l'eau (plutôt que celle des ions  $\text{Cl}^-$ ) ce qui entraîne la formation de  $\text{MeOH}$  (plutôt que  $\text{MeCl}$ ).

**Q50** : Les candidats qui abordent cette question l'ont plutôt bien réussie. Pour information, la triéthylamine ne sert pas dans ce cas qu'« à éviter la formation de  $\text{HCl}(\text{g})$  » (réponse qui a été bien-sûr acceptée), mais à déprotoner le chlorure de mésyle, ce qui aboutit à la formation d'un électrophile type sulfènedioxyde.



On peut aussi écrire une prototropie intramoléculaire dans le zwitterion, ce qui donne directement le

mésylate d'alkyle.

**Q52** : Les signaux des méthyles sont bien attribués pour tous ceux qui abordent la RMN. L'attribution des signaux à 1,87 ppm et 2,04 ppm est généralement fautive et ne respecte pas les intégrations de 1 H. Proposer des réponses dont on peut se rendre compte si facilement qu'elles sont fautes est assez incompréhensible au niveau d'exigence du concours.

**Q53** : Question généralement bien traitée. L'égalité des deux constantes de couplage est bien utilisée dans le raisonnement.

**Q55** : Pour l'hydrogénation catalytique, il faut veiller à bien mentionner un catalyseur et des conditions opératoires.

**Q56** : Beaucoup de méthodes avec trop d'étapes (réductions et oxydations successives). Les candidats semblent avoir oublié que les organomagnésiens réagissent avec les chlorures d'acyle. Certains ne s'aperçoivent pas qu'un atome de carbone a été ajouté !

**Q57** : Mécanismes très souvent faux : protonation de  $-OH$ , élimination sans addition ...

**Q58** : Réaction de Wittig bien identifiée, réactif aussi mais les conditions opératoires ne sont pas assez souvent précisées (solvant, réactions pour former le réactif de Wittig dont les équations de réactions sont souvent écrites avec des erreurs).