

3.1b CHIMIE PC

I) REMARQUES GÉNÉRALES

Le sujet de l'épreuve de chimie 2015 de la filière PC comportait trois parties totalement indépendantes :

* La première partie était consacrée à l'étude de polluants classiques en chimie atmosphérique tels que O₃ et HONO. Les candidats pouvaient aborder dans cette partie la description des entités chimiques moléculaires et la cinétique chimique.

* La deuxième partie était consacrée à l'étude du diiode en solution aqueuse en général et de la polyvinylpyrrolidone iodée (présente dans la bétadine®) en particulier. Elle permettait d'aborder l'atomistique, l'oxydoréduction en solution aqueuse, les diagrammes potentiel-pH et leurs applications, ainsi que l'étude de protocoles expérimentaux (synthèse de polyvinylpyrrolidone iodée et titrage du diiode dans la bétadine®).

* La troisième partie était consacrée à l'étude d'une synthèse totale du (□)-FR182877. Cette partie permettait aux candidats d'aborder, entre autres, la stéréochimie des molécules organiques, la réactivité des alcools, des composés carbonylés, des organomagnésiens mixtes, des esters, la relation structure moléculaire-réactivité, les réactions acido-basiques (au sens de Brønsted-Lowry et de Lewis) et d'oxydoréduction en chimie organique ainsi que la spectroscopie de RMN ¹H.

Mis en forme : Police : (Par défaut)
Times New Roman

Cette année, le sujet de chimie de la filière PC comportait un nombre important de questions « ouvertes » (Q7, 8, 9, 10, 11, 16, 28, 29, 38, 39, 40, 41, 42, 45, 47, 48, 54, 62 et 64). Dans l'ensemble, ceci n'a pas gêné les candidats. Bien au contraire puisque l'épreuve de chimie 2015 est une des mieux réussies par les candidats depuis ces sept dernières années. Par ailleurs, l'esprit de synthèse et la maturité des raisonnements de bien des candidats ont été appréciés : ceci est aussi le résultat de la bonne préparation pour cette épreuve.

Comme les années précédentes, certain(e)s candidat(e)s se sont distingué(e)s par une très 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.

Conseils aux futurs candidats

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 un schéma 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.

En revanche, pour alléger l'écriture d'un mécanisme réactionnel, les candidats peuvent limiter l'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 de les écrire au crayon à papier ou au crétérium.

Pour obtenir la totalité des points d'une question qui comporte une application numérique, il est nécessaire de mener tous les calculs à leurs termes.

Enfin, pour la présentation des copies qui est toujours globalement correcte, nous rappelons que la numérotation des questions selon l'ordre indiqué sur le sujet doit être systématique.

2) REMARQUES PARTICULIÈRES

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

Chimie atmosphérique

Q2 : Bien que l'utilisation de la méthode VSEPR fût explicitement demandée dans cette question, beaucoup de candidats proposent des schémas sans préciser la figure de répulsion (en l'occurrence AX_2E pour l'isomère coudé et AX_2E_2 pour l'isomère cyclique). Ces candidats évoquent encore moins l'ordre de grandeur des angles entre les doublets (≈ 120 degrés pour AX_2E ou ≈ 109 degrés pour AX_2E_2). Pour certains candidats, l'angle entre deux liaisons dans un cycle régulier à trois sommets (donc un triangle équilatéral) est de 120 degrés !

Mis en forme : Police : (Par défaut)
Times New Roman

Mis en forme : Police : (Par défaut)
Times New Roman

Q4 : En dépit de la précision donnée dans l'énoncé sur la **non-planéité** de la molécule de peroxyde d'hydrogène, beaucoup de candidats ont dessiné des projections de Newman de molécules planes.

Q5 : Des candidats ont fait remarquer, à juste titre, que les deux conformères de HONO ont la même formule de Lewis.

Q6 : Dans cette question, il était essentiel de considérer les doublets non-liants pour discuter des valeurs des angles θ_1 et θ_2 . Ainsi, les valeurs de θ_1 sont inférieures à 120° ce qui est compatible avec une figure de répulsion de type AX_2E pour N. De même les valeurs de θ_2 sont inférieures à 109° ce qui est compatible avec une figure de répulsion de type AX_2E_2 pour O.

Q7 : Dans le diagramme demandé, on doit impérativement préciser quelles sont les grandeurs en abscisse et en ordonnée. De plus, comme il était précisé dans la question suivante que le conformère *trans* est un peu plus stable que le *cis*, il était bienvenu de le faire apparaître sur le diagramme. Enfin, comme les conformères correspondent à des minima locaux de la courbe $E_p = f(\tau)$, cette courbe doit donc comporter au moins un maximum entre les deux conformères.

Q8 : Même remarque que pour Q7, il était essentiel ici de prendre en compte les doublets non-liants et notamment le fait que la répulsion entre un doublet non-liant et une liaison covalente est plus importante que celle entre deux liaisons covalentes.

Q9 : Le fait que $R_2(cis) < R_2(trans)$ peut être interprété par un caractère partiel de liaison double plus marqué dans le *cis* que dans le *trans*. On pouvait expliquer le caractère partiellement double de la liaison centrale $N - O$ par l'écriture de formules mésomères.

Q10-11 : Pour ces questions ouvertes, tout argument cohérent a été accepté. Par exemple, dans la question Q10, les candidats ont souvent justifié que la courbe en gras représente $\Delta\theta_1$ et celle en pointillés $\Delta\theta_2$ en invoquant une plus grande mobilité d'un atome d'hydrogène autour d'un atome d'oxygène par rapport à un atome d'azote autour d'un atome d'oxygène car l'atome d'hydrogène a le plus petit nuage électronique, d'où la courbe $\Delta\theta_2 = f(\tau)$ qui présente des amplitudes de variation plus importantes que la courbe $\Delta\theta_1 = f(\tau)$.

Q12 : **3** est un intermédiaire réactionnel car il n'apparaît ni dans les réactifs, ni dans les produits.

D'après le postulat de Hammond-Leffler, la structure de l'état de transition **ET4** est voisine de celle de **3** car **ET4** est beaucoup plus proche en énergie de **3** que de **5**.

Q13 : Beaucoup de candidats invoquent le pseudo-argument – bien-sûr faux dans ce cas – que « **3** est un intermédiaire réactionnel donc on peut lui appliquer l'AEQS »¹ alors qu'il fallait appliquer ici l'approximation de l'équilibre rapide pour l'étape **1** *i.e.* v_1 et $v_{-1} \gg v_2 \Rightarrow v_1 \approx v_{-1}$.

Q16 : La figure **3** montre que l'effet du cyclohexane sur la réaction (3) peut être considéré comme assez faible. Par contre, il modifie sensiblement la cinétique de (4). Le cyclohexane semble donc un choix judicieux pour piéger les radicaux OH° formés par la réaction (4).

La bétadine®

Q22 : Les nombreux candidats qui ne finissent pas le calcul simple $0,06 \times 12/10 = 0,072$ ont été sanctionnés.

Q23 : Bien des candidats laissent des « e⁻ » dans leurs équations de réaction en solution aqueuse. Ceci n'est pas acceptable au niveau d'exigence du concours. Peu de candidats ont remarqué que le protocole mettait en jeu des proportions quasi stœchiométriques (léger excès en ion IO_3^-) et que le test négatif aux ions iodure en fin de réaction indiquait que la transformation étudiée est quasi-totale.

Q25 : Peu de candidats ont compris qu'on demandait ici comment obtenir le complexe $\text{PVP}^+ \cdot \text{I}_3^-$ au lieu du complexe $\text{PVP} \cdot \text{I}_2$.

Q26 : La réponse « l'empois d'amidon est un indicateur coloré » est insuffisante : il était important de préciser qu'il sert à repérer plus facilement l'équivalence par un changement de couleur plus net.

Q28 : La masse molaire de l'iode n'était pas donnée dans l'énoncé. On pouvait, par exemple, faire l'approximation que $M(\text{I}) \approx \ll 2Z \gg = 106 \text{ g mol}^{-1}$ avec $Z(\text{I}) = 53$ déterminé à la Q18, ce qui revient à sous évaluer légèrement la masse molaire de l'iode ($M(\text{I}) = 126,9 \text{ g mol}^{-1}$).

Q29 : Pour le choix du solvant, il est important de préciser qu'il doit être non-miscible à l'eau, il doit solubiliser I_2 et pas le PVP – polymère polaire – d'où le choix du cyclohexane plutôt que l'éther. Dans cette question – du niveau seconde – il était en fait demandé de fournir les deux caractéristiques essentielles d'un solvant extracteur lors d'une extraction liquide-liquide.

Synthèse totale du (□)-FR182877

Q31 : On détermine expérimentalement la valeur du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25}$ par des mesures de pouvoir rotatoire avec un polarimètre. La loi de Biot *défini* ce qu'est $[\alpha]_D^{25}$ mais ne permet pas à *elle seule* d'en déterminer la valeur *expérimentalement*.

Q33 : Le passage de **1** à **2** est une protection de la fonction alcool qui, sinon, serait oxydée dans la réaction de Lemieux-Johnson ultérieure. Bien des candidats affirment pourtant qu'on forme le groupe -OTBS car « c'est un meilleur groupe partant » alors que le groupe -OTBS est présent dans les structures suivantes ! (Intermédiaires **5**, **6** et précurseur **C**)

Q38 : Peu de candidats ont perçu dans cette question difficile que la première étape du mécanisme est une protonation d'un atome d'oxygène du 1,1,1-triéthoxyéthane par l'acide propanoïque

¹ Cet argument ne peut s'appliquer qu'à un intermédiaire de haute énergie qui ne s'accumule donc pas dans le milieu. Tous les intermédiaires réactionnels ne sont pas de haute énergie...

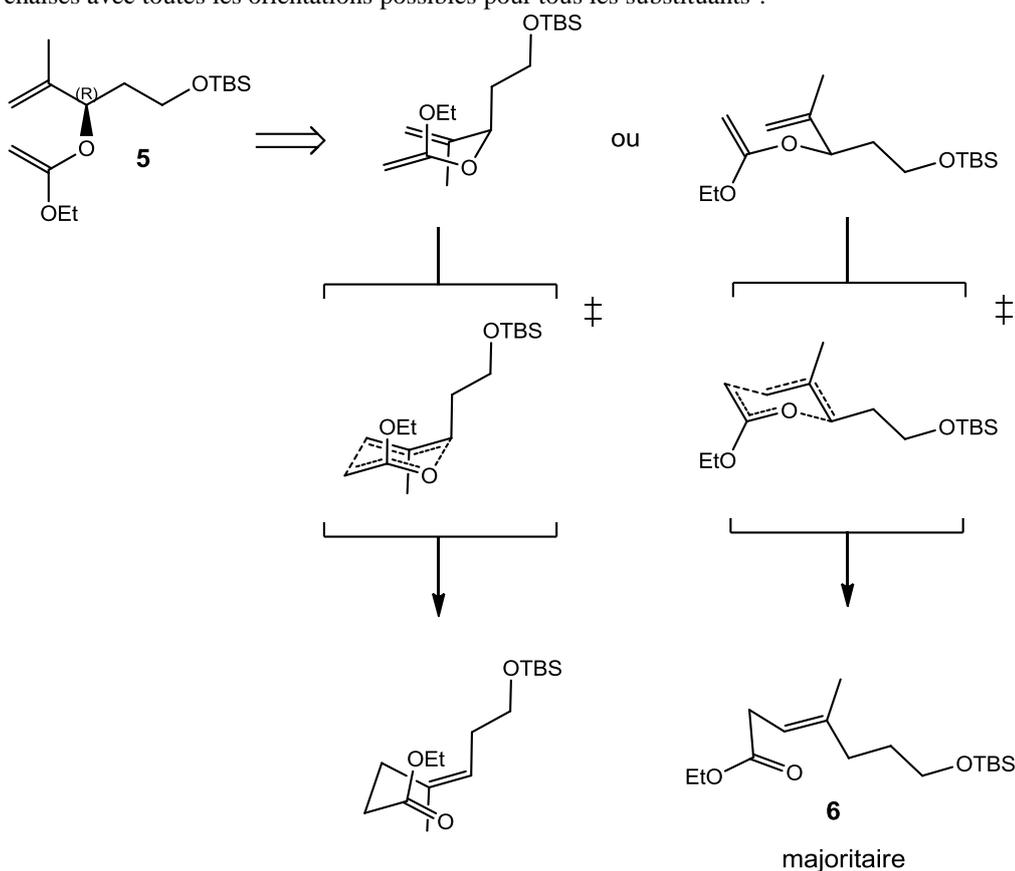
Mis en forme : Police :(Par défaut)
Times New Roman

(catalyseur). Cette protonation permet, après départ d'une molécule d'éthanol, de former une espèce électrophile, en l'occurrence un cation alkyloxonium stabilisé par délocalisation électronique. Ce dernier peut réagir avec **4** qui possède un pôle nucléophile de par son groupe $-OH$ (responsable de la bande large vers 3400 cm^{-1} dans le spectre IR de **4**).

Mis en forme : Police :12 pt

Q39-40 : Si l'écriture du mécanisme à la Q39 est en général bien faite, la représentation topologique de l'énantiomère *R* de **5** puis son dessin dans les deux conformations donnant des états de transition sous forme chaise a posé problème à 90% des candidats. Ils dessinent souvent 4 ou 6 chaises avec toutes les orientations possibles pour tous les substituants !

Code de champ modifié



Q41 : On obtenait ici deux diastéréo-isomères (diastéréo-isomérisme *Z/E*).

Q42 : Le produit majoritaire correspondait à l'état de transition le plus bas en énergie (contrôle cinétique) donc à la forme chaise avec les interactions répulsives 1,3-diaxiales les moins importantes.

Q43 : Comme $\chi_P(Al) < \chi_P(H)$, le DIBAL-H se comporte comme un donneur d'hydrure (et aussi comme un acide de Lewis au niveau de l'atome d'aluminium).

Q44 : Cette question a été assez bien traitée. La formation de la liaison O-Al par réaction acide-base de Lewis et avant le transfert d'hydrure n'a cependant pas été souvent vue.

Q45 : Les ions tartrate permettent de complexer les ions Al^{3+} , ce qui permet d'éviter la précipitation de sels d'aluminium, tel que $Al(OH)_3(s)$ par exemple.

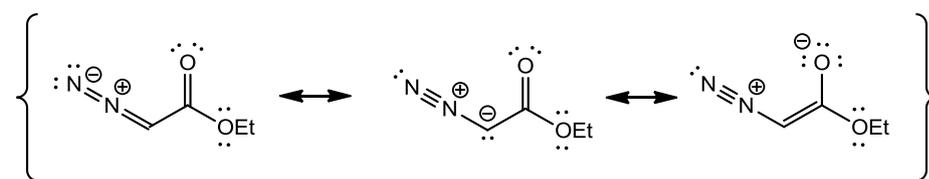
Q47 : Cette question sur la copule chirale d'Evans n'a pas eu beaucoup de succès, certainement

parce qu'elle était très – voire trop – ambitieuse. L'augmentation du caractère électrophile de Bu₂BOTf n'est que très rarement comprise.

Q49-50 : Rappelons que le nombre d'oxydation de l'iode dans le DMP et DMPr se détermine entre autres par rupture des liaisons avec attribution des électrons à l'atome le plus électronégatif (un électron par atome si même électronégativité) ainsi dans le DMP, DO_x(I) = +III et dans le DMPr, DO_x(I) = +I. Dans ces questions, deux réponses pour les nombres d'oxydation (au sens de la chimie organique ou inorganique) ont été acceptées. Comme le DMP se réduit au cours de la réaction, il joue le rôle d'oxydant (et pas l'inverse comme on pouvait le voir dans certaines copies !).

Q52 : Pas mal de candidats trouvent DO_x(Pd) = +II pour l'intermédiaire Int 0 alors qu'il suffisait de lire dans l'énoncé DO_x(Pd) = 0 ! Seules les étapes au programme ont été évaluées (étape 1 = addition oxydante et étape 4 = élimination réductrice).

Q53 : Beaucoup de formules mésomères farfelues dans cette question.



Code de champ modifié

Q55 : Cette question a été assez bien traitée dans l'ensemble, le transfert d'hydrure et le départ d'une molécule de diazote ont souvent été évoqués. Toutefois, la formation de la liaison O-Sn par réaction acide-base de Lewis – responsable de l'activation du centre électrophile de l'aldéhyde précurseur de **11** avant l'attaque du diazoacétate d'éthyle – n'a été que rarement vue.

Q58 : Les liaisons qui se forment sont C₉-C₅, C₁₂-C₄ pour le premier cycle et C₁₄-C₃, C₁₅-O₁ pour le second cycle. On doit donc comparer les recouvrements orbitaux (C₉/C₅ ; C₁₂/C₄) versus (C₁₄/C₃ ; C₁₅/O₁) en regardant quelle liaison implique le couple de coefficients les plus grands en valeur absolue et de même signe. Beaucoup de candidats ont envisagé la formation d'une liaison qui n'existe pas dans **13** ! Il convient d'utiliser un langage adéquat lorsque l'on évoque le principe du recouvrement maximal.

Q62-63-64 : Les mécanismes et l'activation de l'électrophilie de l'atome de carbone de R-COOH ont souvent été donnés dans les très bonnes copies