



1/ CONSIGNES GÉNÉRALES

Le sujet de 2018 est constitué de deux problèmes : le premier, de chimie générale, aborde l'étude physico-chimique du monoxyde de carbone, sa toxicité chez les êtres humains, sa synthèse industrielle selon la transformation de Boudouard et son utilisation en tant que réactif de la synthèse du phosgène. Le second problème de chimie organique traite de la synthèse de la (+)-lupinine et du (–)-épiquinamide. Ces deux parties couvrent un large spectre des différents thèmes de chimie abordés au cours des deux années de préparation et s'appuient sur des connaissances et certaines capacités développées en travaux pratiques. Pratiquement tous les candidats ont abordé les deux problèmes sans en privilégier un par rapport à l'autre. La lecture des différents documents qui accompagnent le sujet permet de tester la capacité des candidats à analyser un texte scientifique.

Des progrès concernant l'orthographe et l'expression ainsi que des efforts sur la présentation sont à souligner cette année. Les réponses sont en revanche assez souvent incomplètes : on ne peut qu'encourager les futurs candidats à bien lire les questions, à mieux utiliser la compétence « s'approprier, analyser » avant de « réaliser ». Les questions de type « question ouverte » constituent une réelle difficulté pour la majeure partie des candidats et peu les résolvent.

2/ REMARQUES SPÉCIFIQUES

Problème 1 – Le monoxyde de carbone

Les questions **Q1** à **Q10** traitent de l'aspect structural et orbitalaire du monoxyde de carbone ainsi que sa fixation sur un hème afin de comprendre son rôle en tant que poison.

Q1. La quasi-totalité des candidats maîtrise l'écriture des configurations électroniques du carbone et de l'oxygène en y identifiant correctement les électrons de valence.

Q2. La représentation de Lewis du monoxyde de carbone pose problème à beaucoup de candidats. Les doublets et les charges sont souvent mal placés sur au moins une des deux formules mésomères et l'octet est trop souvent dépassé sur le carbone ou l'oxygène. La détermination de la formule mésomère prédominante est souvent correcte lorsque les candidats ont pris le temps de comparer la longueur de 113 pm aux données.

Q3. Le diagramme d'Orbitales Moléculaires de CO est souvent bien maîtrisé. Quelques candidats oublient de préciser le caractère liant, non liant ou anti-liant des orbitales.

Q4. De nombreux candidats calculent l'indice de liaison pour comparer le modèle des orbitales moléculaires et le modèle de Lewis. Cependant, certains candidats proposent, à tort, de comparer des électrons présents dans une orbitale antiliante à un doublet liant : la relation entre les O.M. et les doublets liants ou non liants mène parfois à des réponses des plus hasardeuses.

Q5. La plupart des candidats sait identifier et proposer une représentation simplifiée des Orbitales Frontières. En revanche, la dissymétrie des orbitales n'apparaît que dans la moitié des copies environ.

Q6. Le terme « géométrie plane » est souvent utilisé à la place de « géométrie linéaire ». De nombreuses confusions apparaissent dans les copies entre le type VSEPR et l'angle correspondant (notamment 120° et 109°). Certains candidats étudient la géométrie au niveau de l'atome de fer et non de celui du ligand.

Q7. La majorité des candidats comprend à l'aide des documents que l'interaction Fe-CO est plus forte que Fe-O₂, mais moins de la moitié pense à comparer les représentations de Lewis ou structures électroniques de CO et CN⁻ pour expliquer la toxicité de ce dernier.

Q8. Plus de la moitié des candidats retirent les électrons de la sous-couche *3d* au lieu de ceux de la sous-couche *4s* pour ioniser Fe. Les orbitales *d* ne sont pas toujours correctement dessinées (les axes ne sont pas toujours corrects bien qu'ils étaient explicités dans l'énoncé), voire non connues. Le recouvrement n'a pas toujours été effectué suivant l'axe *Oz* avec une linéarité entre Fe²⁺, l'atome de carbone puis l'atome d'oxygène. Il est donc courant de voir un recouvrement orbitalaire entre la *d_{x²-y²}* du fer et la HO de CO ou encore un recouvrement entre l'orbitale *d* du fer et un CO placé perpendiculairement à l'axe de liaison (de manière analogue à l'éthylène).

Q9. Cette question qui traite de l'interaction entre Fe²⁺ et CO est généralement bien traitée, le lien avec la question **Q8** ayant souvent été compris.

Q10. Les candidats ayant traité cette question sur la donation et la rétro-donation le font généralement correctement. Ils manquent cependant de précision quant à la nature des orbitales du ligand et du métal mises en jeu.

Les questions **Q11** à **Q13** traitent de l'intoxication au monoxyde de carbone lors de l'utilisation d'un poêle à charbon.

Q11. L'écriture des équations de combustion est généralement bien traitée. Quelques candidats somment cependant les réactions de combustion du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone ou se contentent

de justifier le caractère exothermique de la réaction en n'étudiant que le signe de l'enthalpie standard de formation de CO et de CO₂, sans préciser le lien entre l'enthalpie standard de la réaction et les enthalpies standard de formation.

Q12. L'influence d'un tirage trop faible est généralement bien précisée. Cependant, certains candidats mentionnent le rapport sans en préciser la nature ($n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$ ou $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CO}}$).

Q13. Cette question ouverte est très généralement traitée, mais le résultat est souvent faux. La grande majorité des candidats oublie notamment de prendre en compte le temps qui existe entre l'atteinte du seuil mortel et le décès.

Les questions **Q14 à Q20** abordent différents aspects de la synthèse industrielle du monoxyde de carbone.

Q14. Beaucoup de candidats pensent que le seul fait que deux molécules de CO soient formées à partir de deux molécules différentes permet de justifier le terme de médiamutation, sans mentionner la notion d'oxydoréduction. Pour la partie dangerosité de la réaction, la principale erreur est de confondre les conditions spécifiques de synthèse industrielle (document 6) et les conditions de la synthèse plus « générales » (document 8).

Q15. Le calcul de variance est souvent bien envisagé mais les réponses à cette question sont souvent incomplètes, les candidats oubliant soit de faire le lien avec les documents, soit de justifier l'influence des paramètres sur le déplacement d'équilibre.

Q16. Beaucoup de candidats n'ont pas vu que le document 8 était en °C et non en K. Peu de candidats arrivent à mener correctement au bout le calcul de la détermination de la fraction molaire en CO.

Q17. Bien qu'il soit demandé dans l'énoncé d'utiliser l'affinité chimique pour répondre à la question, quelques candidats répondent sans utiliser cette grandeur. La plupart des candidats pensent que l'ajout d'un gaz inerte dans le réacteur à pression constante augmente la pression totale du système, ou ne modifie qu'une seule fraction molaire, ce qui mène à des raisonnements souvent erronés. D'autres utilisent la bonne expression du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre, mais concluent de façon incohérente afin de justifier le choix de vider le réacteur d'air. Très peu de candidats pensent aux réactions parasites pour justifier le choix de vider le réacteur d'air.

Q18. La plupart des candidats pensent que le chauffage a pour but de vaporiser le toluène du système (malgré le fait que sa température d'ébullition soit plus haute). Les candidats ayant traité la seconde partie de la question le font généralement correctement en comparant les spectres de RMN du ¹³C.

Q19. Le nombre d'oxydation du chlore est généralement bien trouvé. En revanche, un nombre d'oxydation de +II est très souvent attribué au cuivre et à l'aluminium. L'utilisation des potentiels standard afin de justifier le choix des réactifs lors de la purification n'est comprise que par une faible partie des candidats.

Q20. La comparaison des deux procédés de purification est plutôt bien traitée dans l'ensemble des copies.

Les questions **Q21** à **Q25** abordent la cinétique de la synthèse du phosgène à partir du monoxyde de carbone.

Q21. Cette question classique fait appel à la dégénérescence de l'ordre par rapport au dichlore dans l'expression de la vitesse de la réaction. Certains candidats confondent la synthèse industrielle du phosgène (avec un excès de monoxyde de carbone) avec les conditions opératoires choisies pour déterminer les ordres partiels de la réaction (excès de dichlore). D'autres oublient l'ordre partiel de Cl_2 lors de l'écriture de la constante de vitesse apparente.

Q22. L'expression du temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 1 est généralement connue ; en revanche, la moitié des candidats donne une définition et expression fausses du temps de trois-quart réaction. Plusieurs candidats font des erreurs de signe dans la définition de la vitesse de réaction.

Q23. Cette question est très souvent bien traitée par les candidats ayant répondu correctement à la question précédente.

Q24. Cette question est bien traitée par les candidats ayant proposé une réponse, le lien entre la pression initiale de dichlore en excès et le temps de demi-réaction dans les deux expériences étant correctement exploité.

Q25. Malgré l'indication « d'un point de vue cinétique » dans la question, plusieurs candidats fournissent des arguments d'ordre thermodynamique.

Problème 2 – Synthèse de la (+)-Lupinine et du (–)-épiquinamide

Q26. Rares sont les candidats incapables de donner la configuration absolue d'un carbone asymétrique et de la justifier au moyen de règles de Cahn–Ingold–Prelog.

Q27. La quasi-totalité des candidats est capable d'indiquer que le liquide incolore recueilli est l'éthanol. L'intérêt de la distillation pour augmenter le rendement (durant la synthèse) est parfois confondu avec une distillation pour purifier le produit (après la synthèse).

Q28. Cette question ne pose pas de problème. La plupart des candidats proposent le chlorure de thionyle pour former le chlorure d'acyle et justifient cette transformation par une augmentation de l'électrophilie du dérivé carbonylé.

Q29–Q32. Ces questions ont posé d'énormes problèmes aux candidats. Cela est principalement dû au fait qu'ils ne font pas le lien entre ces questions et les informations fournies par le document 11.

La question **Q29** est en particulier très mal traitée. Il n'y pas de réelle réflexion sur l'identification des protons acides par analyse de la stabilité de la base conjuguée. Les candidats proposent souvent les hydrogènes de la double liaison carbone–carbone, en particulier celui en position α de la fonction carbonyle. Le fait de ne pas obtenir ainsi un énolate aurait dû leur faire renoncer à ce choix d'autant plus qu'il n'est alors plus possible d'obtenir un composé avec la structure indiquée dans le document 11 après réaction avec l'aldéhyde. Les candidats semblent répondre à cette question (dont la réponse conditionne celles des questions **Q30 à Q32**) sans même se servir des informations fournies par le document 11.

Au-delà de ces remarques, rappelons qu'en représentation de Cram, les liaisons ne doivent pas être ambiguës ! Que doit penser le correcteur d'une liaison symbolisée par un triangle hachuré ?

Q33. Peu de candidats semblent maîtriser la notion d'induction asymétrique en synthèse. Quelle que soit la réaction, en dehors de toute autre source de chiralité et dans les mêmes conditions opératoires, deux réactifs énantiomères conduisent à deux produits énantiomères !

Q34. Les candidats semblent bien connaître les facteurs influençant la vitesse d'une réaction de type S_N2 (ici l'encombrement stérique du nucléophile). Il n'est toutefois parfois pas clairement expliqué que l'encombrement stérique au niveau des groupes hydroxyle est responsable de la régiosélectivité.

- Q35.** L'activation d'un groupement hydroxyle sous forme d'esters de sulfonates (ici un mésylate) est bien connue.
- Q36.** Les caractéristiques d'une réaction de substitution S_N2 , et en particulier l'aspect stéréochimique, est bien maîtrisée. L'inversion de Walden est ainsi quasi-systématiquement mentionnée. En revanche la structure du nucléophile N_3^- est la plupart du temps « affreuse ».
- Q37.** Cette question n'est pas aussi bien traitée qu'elle le devrait. La plupart des erreurs sont dues à une mauvaise lecture du paragraphe d'introduction sur la réaction d'hydroformylation. En effet, de nombreux candidats n'ont pas compris que cette réaction homologue la chaîne carbonée d'un atome de carbone par fonction aldéhyde qui réagit. Une lecture plus attentive des informations aurait dû permettre à la majorité des candidats d'éviter cette erreur.
- Q38 et Q39.** Ces questions sont un grand classique de la partie consacrée à la chimie organique. La RMN est assez bien traitée dans l'ensemble même si les réponses sont parfois peu rigoureuses. Par ailleurs, en IR de nombreux candidats continuent à parler de vibration de groupes fonctionnels et non de liaisons. Chaque année la même remarque est faite.
- Q40.** L'intérêt de la préférence de protection par l'éther silylé par rapport à l'éther benzylique est souvent bien analysé vis-à-vis de la déprotection de ce dernier qui pourrait avoir lieu lors de l'hydroformylation. Mais certains candidats évoquent des raisons saugrenues telles qu'un problème d'analyse des signaux observés en RMN avec un éther benzylique qui masquerait d'autres signaux.
- Q41.** Une lecture attentive du document 13 devait permettre aux candidats de donner la structure correcte de l'amide de Weinreb considéré. Une fois encore, de nombreux candidats ne sont pas capables de faire le lien entre la question et les informations dans le document.
- Q42.** Les deux composés ont correctement été identifiés.
- Q43.** Le bilan de la synthèse magnésienne est bien connu dans l'ensemble. Il est étonnant cependant de constater que la question ultra-classique sur les conditions opératoires est assez mal traitée. Beaucoup de réponses sont approximatives ou farfelues. La nécessité d'éliminer le dioxygène ou le dioxyde de carbone n'est que trop rarement explicité. L'équation de l'hydrolyse possible de l'organométallique est le plus souvent fausse. Ainsi, il est supposé que l'organomagnésien est hydrolysé en alcool et non en alcane. L'équation de Würtz est écrite avec deux restes alkyle différents.

Q44. Avec bonheur, on rencontre rarement un calcul basé sur un rapport de masse produit / masse réactif. Le calcul du rendement n'est cependant pas convenablement maîtrisé. Il est rappelé que le calcul du rendement d'une réaction impose d'identifier au préalable l'éventuel réactif limitant.

Q45. La transformation d'un ester par un organomagnésien conduisant à une cétone formée *in situ* plus électrophile que l'ester de départ, et donc l'impossibilité d'isoler cette cétone, n'est pas maîtrisée. La structure de l'alcool tertiaire, dont la formule élémentaire était pourtant fournie, est le plus souvent fausse.

Q46. Le mécanisme avec participation du méthanol, pourtant au programme, est très peu proposé. Dans de nombreux cas, la réduction avec NaBH_4 dans le méthanol conduit à un alcoolate qui ensuite est protoné avec un acide.

Q47. Cette question basique a très mal été traitée. Les candidats, dans leur grande majorité, ne savent pas calculer le degré d'oxydation d'un atome d'une molécule organique.

Q48. La structure de Lewis est souvent correcte. En revanche, à l'évidence, le lien entre figure de répulsion, géométrie et valeur de l'angle valenciel n'est pas maîtrisé.

Q49. Le mécanisme de la réaction de β -élimination pose problème. Certains candidats envisagent la transformation du sulfoxyde avec le carbonate ou supposent le départ d'un proton porté par le carbone α .

Q50. Les quelques candidats qui traitent cette question ignorent purement et simplement le rôle de l'acide paratoulènesulfonique (APTS). Noté $p\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, peut-être les candidats ne l'ont-ils pas identifié. Ils proposent donc souvent un mécanisme sans catalyse acide.

Q51. Le chlorure d'acide est souvent proposé, ce qui n'est pas le cas des conditions basiques.