

1/ CONSIGNES GÉNÉRALES

Le sujet de 2019 est constitué de deux problèmes : le premier, de chimie organique traite de l'étude de la serricornine et de deux modes de synthèses de ce composé. Le second, de chimie générale, traite des différents aspects de la chimie du rhodium, de son extraction à son utilisation en tant que catalyseur sous forme pure ou allié au platine. Les 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.

On note quelques très bonnes copies cette année, et de nombreux candidats ont pu montrer leur maîtrise du cours à travers ce sujet. En chimie organique, il est rappelé que l'utilisation de notations simplifiées des molécules doit être réservée à l'écriture des mécanismes afin de se concentrer sur les groupes caractéristiques concernés par la réaction. La représentation d'un produit de réaction nécessite quant à elle l'écriture complète de la structure faisant clairement apparaître le squelette carboné, les divers groupes fonctionnels ainsi que les éventuels centres stéréogènes. La partie solutions aqueuses est toujours celle qui est la moins bien maîtrisée. L'analyse d'un protocole expérimental donne souvent lieu à des réponses fantaisistes. Certains candidats utilisent des notions hors programme (théorème de Gibbs pour le calcul de variance, loi de modération de Le Chatelier...) et sont alors sanctionnés.

Comparativement aux années précédentes, la présentation est nettement moins soignée cette année : les résultats sont trop rarement encadrés proprement ou mis en valeur. Les réponses sont également assez souvent incomplètes comme l'année dernière : on ne peut qu'encourager les futurs candidats à bien lire les questions, à mieux utiliser la compétence « s'approprier, analyser » avant de « réaliser ».

2/ REMARQUES SPECIFIQUES

PROBLEME 1 – AUTOUR DE LA SERRICORNINE

Q1. Question mal traitée dans l'ensemble. Les principales erreurs sont la méconnaissance de la nomenclature d'une chaîne à neuf carbones et la confusion entre fonction principale et secondaire en ce qui concerne le groupement hydroxyle, ainsi notée « -ol » voir « -oxo ».

Q2. Beaucoup de candidats ne savent pas reconnaître une fonction hémiacétal / acétal.

Q3. Le descripteur stéréochimique S est très souvent trouvé. La justification rapide par les règles de Cahn, Ingold et Prelog est généralement donnée.

Q4. Le mécanisme d'hémiacétalisation est plutôt bien connu. Les mécanismes sont cependant assez rarement équilibrés.

- Q5.** Le mécanisme d'estérification est lui bien connu de la grande majorité des candidats. Il y a encore quelques candidats qui proposent une déprotonation initiale de l'alcool par la triéthylamine.
- Q6.** L'attribution du signal au proton porté par le carbone **7** est souvent faite correctement. La justification de la multiplicité est très souvent imprécise, certains candidats soulignant la présence des protons voisins sans jamais les dénombrer ou les identifier.
- Q7.** Les bandes d'absorption sont très souvent bien attribuées, mais encore trop de candidats justifient leurs réponses en citant une fonction et non une vibration de liaison.
- Q8.** L'intermédiaire **[2]** est très souvent trouvé.
- Q9.** Lorsque l'intermédiaire **[2]** est trouvé, le mécanisme est généralement correct.
- Q10.** La chimiosélectivité de la réduction par le NaBH_4 est maîtrisée, ce qui conduit à l'obtention des deux diastéréoisomères. Le mécanisme, souvent donné en plusieurs étapes successives, est globalement correct. Le mécanisme concerté de réduction par NaBH_4 reste encore non connu d'un trop grand nombre de candidats.
- Q11.** La coupure oxydante d'un diol est souvent confondue avec la réaction de Lemieux–Johnson. Le sous-produit est bien plus souvent trouvé.
- Q12.** Certains candidats n'ont pas utilisé le **document 1** pour répondre à la question, et ont proposés une réaction de Wittig. Un groupement méthyle est souvent manquant sur le réactif **8** à cause du manque de comparaison entre l'équation bilan du **document 1** et la structure du produit **9** attendu. La séquence réactionnelle est quelquefois proposée sans définir l'halogène X, le groupement R^4 , la base ou le contre-ion métallique M^+ . Le produit issu du mécanisme de $\text{S}_{\text{N}}2$ entre le trialkylphosphite et le dérivé halogéné est souvent confondu avec le phosphonate. Quelques candidats ont corrigé d'eux même la structure du trialkylphosphite (erronée dans l'énoncé).
- Q13.** Le composé **10** est souvent représenté, mais pas toujours avec une stéréochimie fixée.
- Q14.** Une base est souvent proposée. Dans de nombreux cas, la base proposée ne donne cependant pas le bon contre-ion (LDA, *n*Buli, etc.) ou alors n'est pas assez basique pour déprotoner l'alcool (NaOH). Des réactifs exotiques sont parfois proposés (NaCl , voir juste Na^+).
- Q15.** Peu de candidat proposent un produit de transestérification correct.
- Q16.** Il y a un manque de rigueur général dans le dessin des conformations « chaise » des dérivés du cyclohexane. Les candidats ont eu de grandes difficultés à représenter correctement les substituants sur une conformation « chaise ». Les positions axiales et équatoriales sont souvent dessinées de manière ambiguë. Par ailleurs, l'équilibre conformationnel n'est souvent pas correct et conduit à une inversion de tout ou partie des configurations des atomes de carbone stéréogènes.
- Q17.** La préparation d'un organomagnésien est bien connue.
- Q18.** Globalement la géométrie du soufre est correctement déterminée. Quelques candidats confondent environnement électronique et géométrie des atomes. Le cycle à six chaînons est vu par certains comme un cycle plan, ce qui peut alors provoquer des tensions de cycle.
- Q19.** Le mécanisme analogue à l'acétalisation est connu. Les dernières étapes (élimination de l'eau puis addition du thiol) sont souvent proposées comme une simple $\text{S}_{\text{N}}2$.
- Q20.** Le composé **16** est souvent correct, les principales erreurs sont une mauvaise régiosélectivité (alcool secondaire réagissant) et la substitution du groupe hydroxyle en atome de chlore. Quelques candidats confondent l'activation électrophile de l'alcool sous forme de tosylate avec une étape de protection. La simple évocation d'une activation n'est pas complète car elle n'indique par le type d'activation (électrophile ou nucléophile).
- Q21.** Une base (forte) est souvent proposée. Quelques candidats ont tout de même proposé l'acide métachloroperbenzoïque.
- Q22.** L'organométallique est très souvent correct. La régiosélectivité est aussi bien expliquée, les quelques erreurs proviennent d'une prise en compte des effets électroniques ou d'une étude de la stéréosélectivité et non de la régiosélectivité (attaque dorsale lors de la $\text{S}_{\text{N}}2$).
- Q23.** Les deux carbocations issus de **22** en milieu acide sont généralement trouvés. Le postulat de Hammond est assez peu connu. Les candidats se contentent souvent de recopier tout simplement une partie de l'énoncé, ou/et de produire du « verbiage » inutile. La règle de Markownikov a été invoquée pour justifier la formation du carbocation le plus substitué. Très peu ont fait appel à la mésomérie.

L'utilité de la transformation comme protection de l'alcool est souvent proposée mais sans justifier son intérêt dans la stratégie de synthèse.

Q24. Le composé **24** est très souvent proposé.

Q25. Les étapes sont bien trouvées, mais conditionnées par la réponse à la question précédente.

PROBLEME 2 – LE RHODIUM

Q26. Question bien traitée dans l'ensemble lorsque la notion de nombre d'oxydation est maîtrisée. Quelques candidats proposent une configuration électronique avec un seul électron sur la sous-couche 5s, preuve d'une mauvaise compréhension de l'irrégularité de la configuration électronique.

Q27. On peut relever chez certains candidats un manque flagrant de concision, les règles de construction, non demandées, étant alors toutes citées.

Q28. Quelques explications exotiques sont proposées : même ligne, même maille cristallographique, noms similaires. Quelques candidats proposent l'iridium sans avoir au préalable déterminé sa configuration électronique.

Q29. Quelques candidats confondent représentation de Cram et représentation de Newman. La géométrie est parfois hexagonale. Les angles sont assez souvent faux (60°, 109°, 120°, 180°, 40°, 45°).

Q30. Une grande majorité des candidats n'a pas compris que seuls deux diastéréoisomères sont possibles.

Q31. Les principales erreurs sont :

- une incompréhension du pourcentage de l'espèce en solution ;
- une inversion de l'ordre d'apparition des complexes due à une confusion entre $\log[\text{Cl}^-]$ et $p\text{Cl}$.
- les charges globales des complexes sont très souvent fausses ou absentes.

Q32. Lorsque les complexes sont corrects, la réponse à la question est généralement correcte. Quelques confusions entre le log et le ln ont été observées. Beaucoup de candidats pensent que la condition $[A] = [B]$ est une conséquence de l'équilibre et non une condition choisie pour la lecture du graphique.

Q33. La concentration C est souvent correcte, mais le facteur 3 pour la concentration en $[\text{Cl}^-]$ est assez souvent oublié. La lecture graphique est correcte.

Q34. Beaucoup de réponses sont farfelues, ce qui dénote une mauvaise maîtrise des pratiques expérimentales et du langage usuel.

« judicieusement choisie » : quelques candidats expliquent que ce choix n'intervient que pour connaître le complexe en solution et non pour améliorer la sélectivité de l'extraction.

« verrerie adaptée » : l'ampoule à décanter est souvent citée.

« plusieurs » : quelques candidats pensent que l'ampoule à décanter permet de purifier le complexe.

« neutralisée » : peu de candidats proposent de neutraliser les traces d'acidité par une base. Bien souvent un ajout d'ions est proposé pour revenir à la neutralité électrique et non la neutralité en terme de pH .

Q35. **T** et **U** sont quasiment toujours proposés correctement. Bien qu'acceptant de nombreuses réponses fausses mais en accord avec l'énoncé et sa « coquille » malheureuse que quelques étudiants ont remarquée (double liaison C=O mal positionnée dans **R** et **S**), **V** est parfois proposé sous la forme de deux ions H^+ . **W** présente parfois un carbone supplémentaire ou un ion H^+ juxtaposé.

Q36. Bien souvent, trop d'étapes sont proposées avec variation de nombres d'oxydation. Ces dernières ne sont pas toujours correctes. Les étapes sont souvent bien nommées, malgré quelques noms exotiques : addition réductrice, élimination oxydante, ...

Q37. Question souvent traitée. La RMN ^1H n'est pas toujours expliquée avec suffisamment de détails.

Q38. La moitié des candidats propose la catalyse comme explication à l'économie d'atomes.

Q39. La structure CFC est quasi toujours proposée. Le calcul du rayon des sites interstitiels octaédrique et tétraédrique est parfois erroné, voire absent. Quelques candidats justifient l'alliage de substitution par l'impossibilité de réaliser l'alliage d'insertion.

Q40. Souvent la miscibilité totale à l'état solide est proposée (quelques fois nulle, ponctuellement partielle). Les courbes du liquidus et du solidus sont assez souvent inversées, voire nommées courbes d'ébullition, fusion, solidification ou encore liquéfaction. Le calcul de la variance est peu souvent mené à son terme. La relation de Gibbs, pourtant hors programme, est encore proposée.

Q41. Lorsque la fraction massique en rhodium est correcte, la courbe d'analyse thermique est correcte. Les principales erreurs sont :

- le tracé d'un palier de température (lors du changement d'état ou lors du passage d'une frontière) ;
- l'explication que le phénomène de solidification est endothermique ;
- le tracé de plusieurs courbes d'analyse thermique en fonction de la fraction massique en rhodium ;
- le changement de pente est assimilé à un changement de valeur de variance.

Q42. On note souvent des réponses faisant appel aux lois de modération de Le Chatelier alors qu'un raisonnement basé sur l'affinité chimique est attendu. Chez certains candidats, le raisonnement sur le signe de l'affinité chimique pour prédire le sens d'évolution, devient un raisonnement sur son évolution. On relève de nombreuses erreurs numériques pour le calcul de l'enthalpie standard de réaction.

Q43. Une majorité des candidats pense à utiliser la relation de Van't Hoff, mais cette dernière n'est pas toujours correctement écrite. L'enthalpie standard de réaction est souvent correctement calculée, lorsque les candidats ont vu que le réacteur étudié était le 3 et non le 1.

Q44. La loi des gaz parfaits est souvent citée, mais la relation liant la pression à la concentration n'est pas toujours explicitée. Parfois la loi de Dalton est proposée. La méthode d'isolement d'Ostwald (dégénérescence de l'ordre) est énoncée mais la réponse manque généralement de précision, sans expliquer l'intérêt de chacun des deux expériences.

Q45. Le coefficient stœchiométrique devant NO est souvent oublié dans l'expression de la vitesse avec la dérivée temporelle de sa concentration. Quelques candidats proposent le tracé d'un graphique ne correspondant pas à la loi modèle d'un ordre 2.

Q46. L'hypothèse de l'étape cinétiquement déterminante est souvent citée ; en revanche, l'équilibre rapide est confondu avec l'AEQS.

Q47. Il s'agit d'une question rarement traitée ou alors le plus souvent avec malhonnêteté.

Q48. Très peu de réponses sont correctes. De nombreuses unités sont proposées pour la vitesse volumique (m.s^{-1} , m.min^{-1} , mol.s^{-1} , mol.min^{-1} , $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$...). La conversion de la pression en Pascal n'est pas systématique. La vitesse est souvent donnée avec des L^{-1} alors que la constante des gaz parfaits nécessite l'utilisation des m^{-3} (sans faire de conversions).