

3.1. B - CHIMIE - filière PC

I) REMARQUES GENERALES

Le sujet de l'épreuve de chimie 2012 de la filière PC était composé de deux parties totalement indépendantes. La première partie permettait d'étudier le bore et certains de ses dérivés (le nitrure de bore, l'acide borique, le borohydrure de sodium, le borax et des dérivés hydroxylés du bore tétravalent). La deuxième partie était consacrée à la synthèse et à l'utilisation du resvératrol.

Dans l'ensemble, les candidats ont un peu mieux réussi cette épreuve que celle de l'année dernière. Certain(e)s candidat(e)s se sont d'ailleurs nettement distingués par une solide maîtrise du contenu des programmes de chimie des classes de PCSI et PC, de la 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 aux candidats que lorsqu'il est clairement demandé une justification dans une question, toute réponse non justifiée ne rapporte aucun point.

Cette année, les correcteurs ont été stupéfaits de constater que lorsqu'il était demandé d'écrire des équations de réactions rédox (en solution aqueuse par exemple), *plus de la moitié* des candidats répondent par des demi-équations rédox : ceci n'a aucun sens puisque les demi-équations rédox sont des *outils formels* certes très utiles, mais qui n'ont aucune réalité physique.¹

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

Pour alléger l'écriture d'un mécanisme réactionnel, les candidats peuvent ne dessiner les doublets non liants et/ou les lacunes électroniques *que* sur la « partie réactive » de la molécule, « partie réactive » qui englobe généralement *tous* les atomes concernés par une réorganisation de la densité électronique de valence *dans au moins une étape du mécanisme*. En particulier, il est tout à fait incorrect de ne dessiner qu'un seul doublet non liant sur un atome qui en possède en réalité deux ou trois. De même, il est incorrect de préciser les doublets non liants sur un atome dans une étape, et de ne rien préciser pour ce même atome dans les étapes suivantes (ou précédentes).

Les correcteurs réitèrent leur conseil d'utiliser de la couleur (pour les flèches réactionnelles) pour rendre les mécanismes réactionnels plus lisibles et déconseillent très fortement d'écrire ces mêmes mécanismes 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.

II) REMARQUES PARTICULIÈRES

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

Chimie Générale

Q1 : Pour donner la configuration électronique de l'atome de bore dans son état fondamental, il faut appliquer le principe de stabilité, la règle empirique de Madelung-Klechkowski et le principe d'exclusion de Pauli. La règle de Hund n'est ici pas nécessaire. Le principe de stabilité peut être intégré ou non dans l'énoncé de la règle empirique de Madelung-Klechkowski, mais le remplissage des sous-couches électroniques *par ordre d'énergie croissante*² doit apparaître *explicitement*. On demandait également les degrés d'oxydation *positifs* stables du

1 contrairement bien-sûr aux réactions de transfert d'électrons à la surface d'un conducteur électronique...

2 un exemple d'énoncé : les sous-couches (n,l) sont remplies *par ordre croissant d'énergie*, c'est-à-dire par (n+l) croissant, et par n croissant pour une même valeur de (n+l).

bore, c'est à dire ceux possédant des sous-couches de valence pleines (ici +I et +III). Le degré d'oxydation -V a souvent été proposé alors qu'aucun anion monoatomique du type A^{5-} n'est étudié en classes de PCSI ou PC.

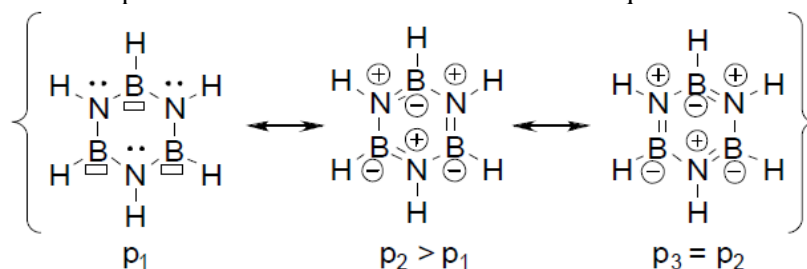
Q2: Cette question a été très mal traitée. On rappelle une définition possible de l'énergie de première ionisation d'un atome : c'est l'énergie *minimale* qu'il faut fournir pour arracher un électron à un atome *isolé* (donc *en phase gaz*) et *dans son état fondamental*³. Ce qui correspond à l'équation $A(g) \rightarrow A^+(g) + e^-(\infty)$. L'adjectif « minimale » provient du fait que l'énergie de première ionisation est une grandeur obtenue expérimentalement par extrapolation. Les précisions « minimale », « arracher » et « état fondamental » impliquent qu'un électron est extrait de la sous-couche non vide la plus haute en énergie, qu'une fois arraché, il possède alors formellement une énergie cinétique nulle tout en étant sans interaction avec l'atome de départ (*i.e.* « à l'infini » de cet atome) et que le cation obtenu $A^+(g)$ est dans son état fondamental.⁴

L'affinité électronique d'un atome, *très souvent confondue avec l'énergie d'attachement électronique*, peut être définie comme la différence d'énergie entre l'état fondamental de $A(g)$ et de $A^-(g)$: $AE(A) = E_{\text{fond}}(A_{(g)}) - E_{\text{fond}}(A^-_{(g)})$,⁵ ce qui correspond à l'équation $A^-(g) \rightarrow A(g) + e^-(\infty)$. L'affinité électronique pouvant être positive ou négative (contrairement à l'énergie de première ionisation qui est toujours positive), il faut donc éviter les expressions telles que « énergie à fournir pour que » ou « énergie libérée par ». Il y a une confusion fréquente entre affinité électronique et électronégativité. En outre, la réponse fautive « L'affinité électronique est l'opposé de l'énergie de première ionisation » a été donnée dans 25% des copies.

Q4 : Cette question a eu très peu de succès. Le diamant est un solide covalent dans lequel tous les atomes de carbone sont tétravalents et aux centres de tétraèdres. En remarquant que c-BN(s) est isoélectronique de C(diamant), on pouvait en déduire que **c-BN** est un solide covalent dans lequel tous les atomes d'azote et de bore sont tétravalents et aux centres de tétraèdres. D'où une charge formelle positive pour les atomes d'azote et négative pour les atomes de bore. La très grande majorité des candidats confondent charge formelle et charge partielle.

Q5 : La formule littérale du paramètre de maille est juste dans 25% des copies, mais l'application numérique qui suit manque souvent de précision : 7/16 est alors gaillardement arrondi à 0,5, ce qui ne permet pas de faire une comparaison correcte avec la valeur donnée à la question suivante, précise au pm.

Q6 : La borazine est un hétérocycle analogue du benzène : sa formule brute est donc $B_3N_3H_6$ et non B_3N_3 comme 99% des candidats l'on écrit (la réponse B_3N_3 a toutefois été admise) . L'alternance des atomes de bore et d'azote dans le cycle était implicite afin d'obtenir une distance B-N unique.



Les poids statistiques (p_i) sont ici nécessaires pour justifier que toutes les liaisons ont le même caractère, intermédiaire entre simple et double liaison. Cette écriture donnait du sens à la comparaison demandée entre le cristal **c-BN** et la borazine puisque dans les deux cas les atomes portaient les mêmes charges formelles.

Q7 : En thermodynamique, il est nécessaire de préciser les états physiques des espèces intervenant dans une équation de réaction, et pourtant moins de 50% des candidats le font.

Q8 : Question mal traitée dans l'ensemble. Les candidats oublient pratiquement toujours les ruptures de pente de $\Delta_r G^\circ = f(T)$ aux températures de fusion de Fe(s) et/ou de B(s) : l'étude des deux diagrammes d'Ellingham implique 6 espèces : Fe(s), Fe(l), Fe_4N (s), B(s), B(l) et BN(s).

3 Les termes en italiques sont ceux que les candidats oublient dans la majorité des copies.

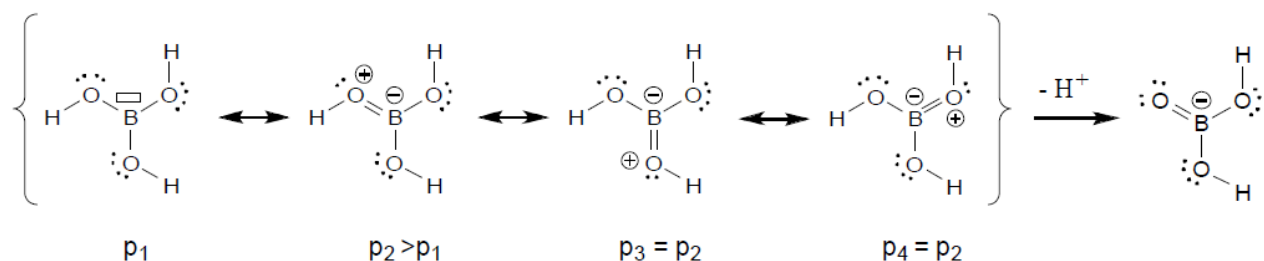
4 d'où une autre définition de l'énergie de première ionisation d'un atome : $E_{i1}(A) = E_{\text{fond}}(A^+(g)) - E_{\text{fond}}(A_{(g)})$

5 en d'autres termes $AE(A)$ est l'énergie de première ionisation de $A^-(g)$

Q9 : Le positionnement des espèces a été globalement bien fait (il manquait toutefois souvent Fe(l) et/ou Be(l)), mais souvent sans explication. Une droite du type $Y(T)=RT\ln(P_{N_2}/P^0)$ n'a été que très rarement placée sur le graphique : un raisonnement basé sur une telle droite permettrait pourtant de conclure rapidement sur la position des domaines d'existence des différentes espèces.

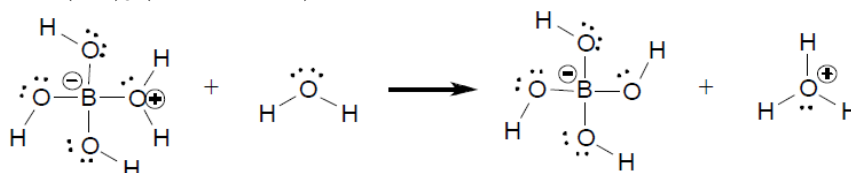
Q10 : Pour la réaction d'équation $Fe_4N(s) + B(s \text{ ou } l) = 4Fe(s \text{ ou } l) + BN(s)$, $\Delta_r G = \Delta_r G^0(T)$ et grâce au diagramme d'Ellingham de la Q8, on montrait facilement que $\Delta_r G^0(T) < 0$ dans tout le domaine de température étudié.

Q11 : Les candidats devaient ici dessiner la première structure mésomère (cf ci-dessous) et une des trois suivantes. Dans la majorité des cas, les candidats oublient de dessiner la lacune électronique et/ou des doublets non liants dans ces structures mésomères.



Q12 : pK_a (calculé) = 21,6 > pK_a (réel) = 9,2 donc les structures précédentes ne décrivent pas correctement ce qui existe réellement en solution aqueuse.

Q13 : La réponse la plus fréquente, $B(OH)_3$, montre que la définition de l'acidité selon Brønsted-Lowry n'est pas comprise : il n'est pas possible de former l'ion $B(OH)_4^-$ par déprotonation de $B(OH)_3$. Il fallait penser ici à la forme « hydratée » de $B(OH)_3$ (cf ci-dessous).



Q14 : Cette question de cours n'a pas eu le succès mérité : il s'agissait en effet de démontrer la relation $pH = \frac{1}{2} pK_a + pC$ pour un acide peu dissocié en solution aqueuse.

Q15 : Il y avait une erreur d'énoncé : $n AH(aq) = A_n H_n(aq) + n H_2O(l)$. De ce fait, cette question et les 2 suivantes ont été peu abordées⁶.

Q18 : Naturellement, c'est la polarité des liaisons qui a posé problème : les candidats devaient se souvenir que l'ion BH_4^- est une « source d'hydrure », ce qui implique que $\chi(H) > \chi(B)$. Il était préférable ici de préciser la polarité de la liaison B-H à l'aide de charges partielles.⁷ Les ions AlH_4^- sont *en principe* plus réactifs que les ions BH_4^- pour deux raisons : Al étant en dessous de B dans la colonne 13 du tableau périodique, on a $\chi(Al) < \chi(B)$ et $r(Al) > r(B)$. Donc $\chi(H) - \chi(Al) > \chi(H) - \chi(B)$ et $d(Al-H) > d(B-H)$: la liaison Al-H est donc plus polarisée et plus polarisable que la liaison B-H donc plus réactive⁸.

Q19 : Plus de 75% des candidats n'ont pas compris que c'est l'élément hydrogène dont le degré d'oxydation varie dans le couple $B(OH)_4^- / BH_4^-$. On pouvait justifier le fait que BH_4^- est instable dans l'eau par le fait que la frontière relative au couple $H_2O(l) / H_2(g)$ est au dessus des frontières relatives aux couples H_3BO_3 / BH_4^- ($0 \leq pH \leq 9,2$) et $B(OH)_4^- / BH_4^-$ ($9,2 \leq pH \leq 14$).

⁶ De même à la Q15, la formule de l'ion représenté est $H_4B_4O_9^{2-}$ et non $H_4B_4O_7^{2-}$

⁷ cet exemple illustre bien la différence entre charge formelle et charge partielle (cf **Q4**) puisqu'ici, l'atome de bore porte une charge formelle négative et une charge partielle positive.

⁸ En fait, cette réponse ne tient pas compte du rôle du contre cation (Li^+ , Na^+ ...) qui peut être très important

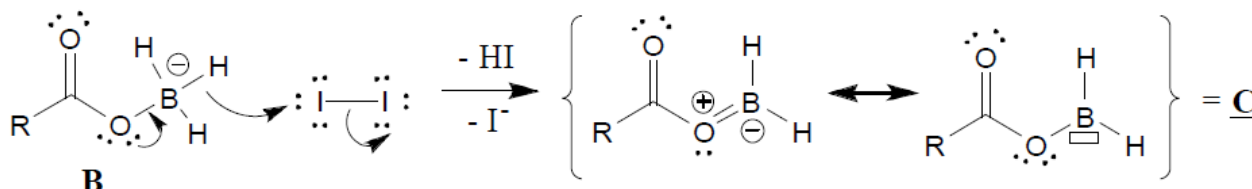
Q20 : Il manque les unités des constantes cinétiques dans plus de la moitié des copies.

Q21 : « Il vaut mieux se placer en milieu très basique » : conclusion simple mais rare. « ln2 » n'est pas une réponse admissible lorsque la courbe $f(x)=\ln x$ est donnée en annexe.

Q22 : Une page entière d'explications détaillées n'était pas nécessaire pour placer les espèces.

Q23 : Cette question a été très mal traitée. Dans un premier temps, les ions BH_4^- réduisent quantitativement une partie des ions IO_3^- (en excès) en ions I^- . Le passage en milieu acide permet de faire réagir quantitativement les ions IO_3^- restants avec des ions I^- (en excès) pour donner I_2 qui est dosé par la suite.

Q27 : I_2 est un bon électrophile car la liaison I-I est *polarisable*.⁹ D'où :

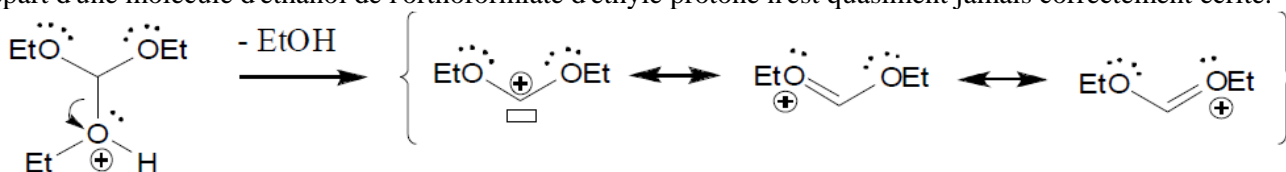


Q30 : Il ne fallait pas oublier de préciser que l'acide et la base étaient présents *en quantités égales*.

Chimie Organique :

Q35 : Pour méthyler l'aniline [1], les candidats ont proposé le plus souvent CH_3Cl , CH_3Br et CH_3I . Toutes ces réponses ont été acceptées mais nous attirons leur attention sur le fait qu'à $P = P^\circ$, $T_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{Cl}) = -24,1^\circ\text{C}$, $T_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{Br}) = 3,5^\circ\text{C}$ et $T_{\text{vap}}(\text{CH}_3\text{I}) = 42,4^\circ\text{C}$, donc au laboratoire, sous pression atmosphérique et à température ambiante, CH_3Cl et CH_3Br sont gazeux tandis que CH_3I est liquide. Pour obtenir la *N*-méthylaniline [2] à partir de l'aniline [1], la dernière étape est forcément une déprotonation, ce qu'ont oublié plus de 75% des candidats.

Q36 : Si la plupart des candidats a bien vu le caractère électrophile de l'atome de carbone central de l'orthoformiate d'éthyle, la relative stabilité due à la délocalisation électronique dans le cation formé après départ d'une molécule d'éthanol de l'orthoformiate d'éthyle protoné n'est quasiment jamais correctement écrite.



Q38 : La majorité des candidats a vu que l'amidification (ou *N*-acylation) proposée ici n'est pas facile en raison de la réaction acido-basique entre l'amine aromatique [2] et l'acide méthanoïque. Contrairement à ce qui a été souvent lu dans les copies, une telle amidification n'est pas appelée réaction de Schotten-Baumann¹⁰ ni acylation d'Hofmann.¹¹ Pour passer de manière efficace de [2] à [3], on ne pouvait pas envisager une réaction avec le chlorure de méthanoyle ou l'anhydride méthanoïque qui sont très instables dans la plupart des cas ou doivent être « générés » *in situ* dans des conditions très particulières.¹² On pouvait par contre proposer

9 Donc la liaison I-I se polarise à l'approche d'un nucléophile
10 méthode de préparation d'amides à partir d'une amine et d'un chlorure d'acyle.

11 sans doute une déformation des candidats de l'*alkylation* d'Hofmann.

12 Par exemple la formylation directe de dérivés benzéniques avec HCOCl est impossible, on réalise de telles formylations via la réaction de Gatterman-Koch avec CO et HCl sous forte pression ($\approx 75\text{-}250$ bar) et en présence de catalyseurs (AlCl_3 et CuCl par exemple).

l'anhydride (mixte) méthanoïque et éthanoïque (préparé par exemple par réaction entre des ions méthanoate et du chlorure d'éthanoyle¹³) voire le fluorure de méthanoyle à froid.

Q39 : Plus d'un candidats sur trois ne sait pas écrire correctement la structure du 1-bromo-4-méthoxybenzène. La réponse « Le diiode sert à démarrer la réaction » est trop imprécise : $I_2(s)$ réagit avec $Mg(s)$ au niveau des sites « accessibles » de ce métal, cette réaction fortement exothermique permet de briser localement la couche de passivation (initialement présente sur le métal) et d'augmenter la surface de contact entre $Mg(s)$ et le milieu réactionnel : I_2 n'est donc pas un catalyseur puisqu'il est, au moins en partie, consommé. La réponse très fréquente « I_2 permet de repérer le démarrage de la réaction » ne décrit pas le rôle principal de I_2 .

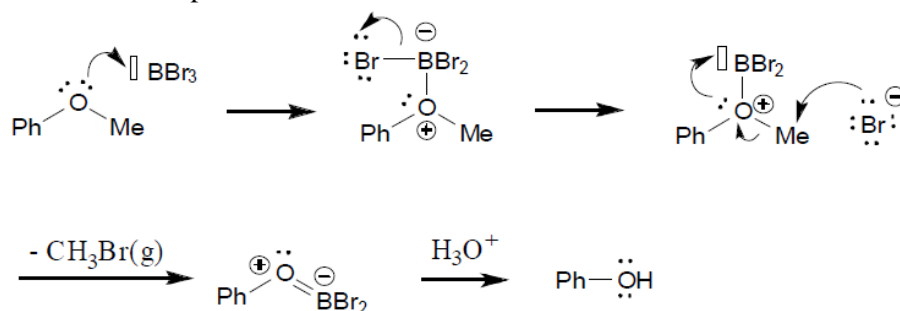
Q40 : Dans la molécule de I_2 , seul un atome d'iode est électrophile (cf **Q27**). De nombreux candidats calculent des concentrations alors qu'il faut ici déterminer des quantités de matière. Certains candidats (re)calculent la quantité de matière de bromoanisole (fausse la plupart du temps) alors qu'elle est donnée dans l'énoncé. Plus de 90% des candidats n'ont pas vu qu'on ne dosait que 1,0 mL de la solution de magnésien (sur 20 mL au total – compte tenu de l'approximation faite que le volume total de la phase organique liquide reste constant).

Q43 : Lors du mécanisme, bien des candidats font coexister dans une même molécule un alcoolate et un ammonium ce qui est très peu probable.

Q46 : Peu de candidats ont vu que la réaction qui conduit à [5] nécessite *au moins* 3 équivalents de $NaOH(s)$ pour former 3 groupes $-OMe$ (2 éthers et 1 ester).

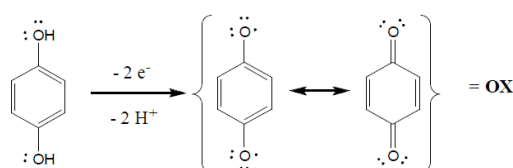
Q50 : L'avantage de l'utilisation de NaH est que l'ion H^- est une base très forte et peu nucléophile (car peu polarisable), et que le dégagement de $H_2(g)$ permet *de facto* d'éliminer un produit de réaction du milieu réactionnel.

Q52 : Le principe moteur de la déprotection des groupements hydroxyle est le fait que la vitesse retour des deux dernières étapes est nulle.



Q53 : Succès relatif pour cette question inédite, avec toutefois souvent des composés comportant une liaison O-O, alors qu'il était bien précisé que c'est une liaison C-C qui était créée (biphényle).

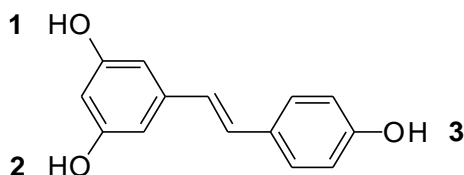
Q54 : Pour $pH \leq 10$, la demi-équation rédox peut s'écrire $YH_2 = OX + ne^- + nH^+$ (compatible avec la pente -0,06 V/ u. pH observée dans ce domaine de pH sur le diagramme potentiel-pH). Pour $pH \geq 12$, la demi-équation rédox peut alors écrire $Y^{2-} = OX + ne^- + (n-2)H^+$, la pente nulle, observée dans ce domaine de pH sur le diagramme potentiel-pH, indique que $n=2$, d'où la structure de **OX**.



Q55 : Lorsqu'on oxyde le resvératrol au niveau des fonctions phénol **1** ou **2** (cf ci-dessous), l'espèce radicalaire formée peut être décrite par 4 structures mésomères. Lorsqu'on oxyde la fonction phénol **3**, l'espèce radicalaire

13 Organic Syntheses, Coll. Vol. 6, p. 8 (1988); Vol. 50, p. 1 (1970), la partie méthanoïque de cet anhydride mixte est la plus réactive.

formée peut être décrite par 8 structures mésomères, c'est donc cette dernière qui est la plus facilement oxydable.



Q57 : Pour l'hétérocycle central du composé étudié, les notions d'axial et d'équatorial n'ont pas de sens. Seuls deux stéréoisomères « trans » sont obtenus, car la gêne stérique qui existerait dans les stéréoisomères « cis » limite fortement leur formation.

Q58 : Lorsqu'on déprotone le resvératrol en **1** ou **2** (cf ci-dessus), la base formée peut être décrite par 4 structures mésomères. Lorsqu'on déprotone en **3**, la base formée peut être décrite par 8 structures mésomères, c'est donc cette dernière qui est la plus acide.

Q59 : Le monoanion formé à la **Q58** est un phénate et non un alcoolate. *Deux* arguments permettent d'expliquer la plus grande réactivité de la liaison C-Br par rapport à la liaison C-Cl : elle est plus polarisable (car plus volumineuse) que la liaison C-Cl, et Br⁻ est un meilleur nucléofuge que Cl⁻. Il reste donc un atome de chlore dans le composé [**11**].

Q60 : Question difficile : dans la série NaCl(s), NaBr(s) et NaI(s), en passant de Cl⁻ à I⁻, la cohésion du solide diminue (son caractère ionique diminue et la distance $r(\text{Na}^+) + r(\text{X}^-)$ augmente). De plus, un solide ionique est généralement d'autant plus soluble que ses *deux* ions constituants sont bien solvatés. Or l'acétone (suite à l'encombrement de son pôle positif), solvate mieux Na⁺ que X⁻. La solvatation des ions I⁻ par les molécules d'acétone est suffisante pour assurer une bonne solubilité de NaI(s), mais pas celle des ions Br⁻ et encore moins celle des ions Cl⁻.¹⁴

Q62 : Dans la réaction étudiée (réaction entre un phénol et du chlorure d'éthanoyle), la pyridine est une base qui déprotone l'acide conjugué de l'ester ce qui empêche accessoirement la formation de HCl(g) et c'est un catalyseur nucléophile.

Q63 : Bien qu'un sel était attendu en réponse à cette question, les candidats n'ont pas hésité à ne représenter qu'un cation, qui n'est bien sûr pas isolable seul. Cette question faisait écho à la **Q49** où un sel était aussi produit.