

PRESENTATION GENERALE DU SUJET

Le sujet de chimie de cette année comporte deux parties indépendantes, la calculatrice étant interdite pour cette épreuve.

La première de ces deux parties porte sur l'étude de quelques propriétés physico-chimiques du plomb et de ses dérivés. Elle fait notamment appel à de nombreux thèmes abordés en première et seconde années des classes préparatoires option PC :

- structure électronique de l'atome de plomb et position dans la classification périodique ;
- cristallographie de la galène PbS et étude de la réaction de grillage ;
- diagramme de phase isobare solide-liquide du plomb et de l'étain avec zones de miscibilité partielle ;
- diagramme E-pH du plomb et étude de l'accumulateur au plomb lors de la décharge et la charge.

Cette partie fait apparaître un manque de connaissances précises sur diverses parties du programme. Peu nombreuses sont les copies où toutes les sous-parties ont été abordées. Le fonctionnement de l'accumulateur au plomb n'a été traité que dans de très rares copies. Par ailleurs, on peut regretter le manque de cohérence dans les réponses et une rédaction pas assez précise ni rigoureuse. Les réponses fournies correspondent à des réponses « stéréotypées » et pas forcément à des réponses répondant **précisément** à la question posée.

La seconde partie, à dominante organique, aborde trois synthèses du jasmonate de méthyle. Elle s'appuie, elle aussi, sur différentes réactions étudiées au cours des deux années de préparation :

- étude stéréochimique ;
- analyse IR et RMN 1H de la cyclopent-2-èn-1-one ;
- réaction de Diels et Alder ;
- trois synthèses multi-étapes du jasmonate de méthyle.

Cette partie, abordée dans pratiquement toutes les copies, reste de loin la partie la mieux traitée et la mieux réussie. Les principales réactions du programme de deuxième année telles que la réaction de Diels-Alder, la réaction de Wittig ou la saponification ont été bien identifiées et les mécanismes sont connus. On observe aussi de bons réflexes et des mécanismes corrects pour les réactions « hors programme » type réaction haloforme et décarboxylation de Krapcho.

On note cependant une difficulté à exposer clairement la démarche qui permet d'aboutir à la réponse comme par exemple lors de la détermination de la formule du composé **1** ou lors de l'interprétation de la réactivité avec les orbitales frontières. De façon générale se dégage une impression très favorable concernant la chimie organique. De très bonnes voire excellentes copies sont à noter.

REMARQUES GENERALES SUR LES COPIES

De façon générale, il est rappelé aux futurs candidats les points suivants auxquels sont particulièrement attentifs les correcteurs :

- présentation des copies, écriture et encre lisible, encadrement des résultats ;
- orthographe correcte, utilisation non abusive de correcteurs ;
- respect des notations du texte ;
- concision de la rédaction et justification des réponses ;
- applications numériques (même en l'absence de calculatrices !), unités...

A noter que les correcteurs ont attribué un nombre non négligeable de points portant sur la présentation, la rédaction et le respect des règles élémentaires de grammaire.

ANALYSE GLOBALE DES RESULTATS

Les deux parties du sujet sont traitées de manière inégale, tant sur le plan quantitatif que sur la qualité des copies avec toujours une préférence pour la partie organique. Aucune question n'était particulièrement difficile pour des candidats maîtrisant bien leurs connaissances de cours. Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chacune des questions. On note cependant que les parties consacrées aux solutions aqueuses et plus particulièrement l'étude du fonctionnement en charge ou en décharge sont les plus mal traitées.

Des remarques d'ordre général et identiques, encore une fois aux années passées, peuvent être formulées afin d'améliorer la préparation des futurs candidats :

- il est ***absolument impératif*** de lire attentivement chacune des parties dans son intégralité afin de répondre correctement aux questions et de voir leur éventuel enchaînement logique ;
- certaines questions sont indépendantes les unes des autres, il est donc possible de les traiter intégralement ;
- maîtriser parfaitement les connaissances de cours avant de souhaiter démarrer toute réflexion...

COMMENTAIRES SUR LES REPONSES DONNEES PAR LES CANDIDATS

Première partie : étude de quelques propriétés du mercure

1.1.1 Question bien traitée en général. Cependant dans certaines copies, les orbitales « f » sont remplacées par des orbitales « e » ou « g ». Un nombre d'électrons « farfelu » dans les orbitales f (12, 20, 24, ...) apparaît ! Le décompte des électrons de valence de ce métal pose problème à un certain nombre de candidats.

La position dans la classification périodique a aussi posé problème. On peut rappeler que le tableau principal ne comporte que 18 colonnes. Une position dans la 28^e colonne pour le plomb laisse songeur. Que penser des candidats qui mettent le carbone dans la même colonne que le plomb alors que leur configuration électronique se termine par $5d^2$ ou $4f_x$?

1.1.2 Questions bien traitées lorsque la précédente l'a été !

1.2.1 La maîtrise de la structure du cristal ionique NaCl est primordiale pour répondre correctement à l'ensemble des questions de cristallographique. La représentation des différents plans, dont le dernier, n'est pas évidente pour certains, même si la maille conventionnelle est connue.

- 1.2.2 Il y a confusion entre nombre d'entités présentes dans la maille conventionnelle et coordinence.
- 1.2.3 Question traitée lorsque la première l'a été correctement.
- 1.2.4 La valeur limite du rapport des rayons ioniques pour une structure NaCl est parfois connue, les éléments de démonstration un peu moins.
- 1.2.5 Le décompte des électrons de valence n'est pas systématique, d'où une structure fautive pour le dioxyde de soufre. On note des réponses incohérentes entre la structure VSEPR et la géométrie de la molécule.
- 1.2.6 L'orientation du moment dipolaire est en désaccord avec le respect de la convention de représentation.
- 1.2.7 La valeur de la variance est correcte mais son utilisation est souvent défailante. Cependant, certains candidats **donnent** indifféremment la variance ou la variance réduite sans préciser.
- 1.2.8 Calculs sans aucune difficulté de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de la réaction de grillage.

On note toutefois une confusion entre les termes endo- et exothermiques. Ainsi, le terme exothermique est loin d'être systématiquement associé à une enthalpie standard de réaction négative !

L'interprétation qualitative du signe de l'entropie standard de réaction est parfois sans lien avec la variation de la quantité de matière en constituants gazeux.

- 1.2.9 Les lois de Le Chatelier ou de Van't Hoff peuvent être correctement énoncées mais leur application à l'exemple de la réaction de grillage non réalisée ou mal réalisée.
- 1.3.1 Les phases α et β n'ont été que trop rarement nommées et le plus souvent remplacées par Sn ou Pb solide.
- 1.3.2 De nombreuses « perles » dans les réponses à cette question : point « *indifférent, azéotropique, hétéroazéotropique, eutectus* » et même « *isotrope* ».
- 1.3.3 C'est une question qui pose toujours de réelles difficultés aux candidats, année après année. Ainsi, on note l'absence d'un palier à la température de l'eutectique. Les candidats ne répondent pas systématiquement à la question leur demandant de nommer les phénomènes physiques ayant lieu aux points particuliers, c'est-à-dire lors des ruptures de pente.
- 1.3.4 La réponse est intuitive mais la justification des plus farfelue sans rapport avec la réalité d'une soudure.

Globalement pour la partie qui suit, l'ensemble des correcteurs ont une impression de non maîtrise de connaissances que l'on aurait pu penser basiques pour des élèves :

- écriture d'une demi réaction électronique ;
- valeur de la pente d'un segment de droite du diagramme E-pH ;
- confusion entre réaction électrochimique et réaction chimique d'oxydoréduction ;
- nombre d'oxydation pas forcément associé à un élément mais souvent à une espèce chimique ;
- détermination de l'anode et de la cathode de l'accumulateur ;

- valeurs des pH frontières du domaine de PbO déterminées sans que les inégalités ($Q_r > K_s$) ne soient posées rigoureusement.
- 1.4.1 L'attribution ne pose pas de réel problème. Mais l'absence de toute justification basée sur la notion de degré d'oxydation conduit à des sanctions.
 - 1.4.2 Là encore, les termes de langage ne sont pas maîtrisés. Les réponses sont alors incohérentes ou en rapport avec la stabilité du plomb dans l'eau.
 - 1.4.3 Aucune difficulté dans cette question même si on note des demi-équations redox mal équilibrées ou des formules de Nernst fausses.
 - 1.4.4 Cette question est correctement traitée lorsque le candidat y répond.
 - 1.4.5 Une question qui pose de réels problèmes aux candidats qui n'analysent pas suffisamment l'énoncé : **valeur** du pH et eau **aérée**.
 - 1.4.6 Les réponses sont trop imprécises même si parfois l'idée est là : « sert à fermer le circuit » ou « sert de ponts salins »...
 - 1.4.7 De nombreuses bêtises du genre : « plus soluble dans H_2SO_4 car structure similaire ou solvant polaire/protique » ou encore des raisonnements basés sur des considérations redox non valables ici. On trouve cependant souvent une justification basée sur l'effet d'ions communs.
 - 1.4.8 Question peu traitée. Souvent quand les électrodes sont convenablement identifiées, l'équation est fautive. Un grand nombre d'étudiants ont fait intervenir les espèces du diagramme E-pH et non celles précisées pour l'accumulateur.
 - 1.4.9 C'est une question mal traitée ! Beaucoup de schémas avec deux béchers et un pont salin ou des schémas totalement farfelus. Le fonctionnement d'une pile n'est pas maîtrisé.
 - 1.4.10 Très peu d'étudiants parviennent à donner une valeur de la force électromotrice standard de l'accumulateur par manque d'analyse de la nature des couples redox mis en jeu dans chacune des électrodes de l'accumulateur. Le commentaire attendu est décevant lorsque la valeur de 2 V est donnée. Rares sont les candidats qui pensent à une simple association en série !
 - 1.4.11 Très peu de candidats pensent à analyser les réactions responsables de l'auto-décharge en s'aidant cette fois-ci du diagramme E-pH.
 - 1.4.12 Beaucoup de réponses fausses et questions le plus souvent très peu traitées. Il semble que les candidats répondent au hasard !
 - 1.4.13 Les candidats répondant à cette question maîtrisent les problèmes de cinétique des réactions d'oxydoréduction mais beaucoup moins le rôle de la passivation.
 - 1.4.14 Même problème qu'à la question précédente.
 - 1.4.15 Les réponses sont le plus souvent trop imprécises pour être acceptées : « mur du solvant » ou bien l'équation électrochimique écrite dans le mauvais sens, c'est-à-dire formation d'eau à partir de dioxygène.
 - 1.4.16 Très peu de candidats tentent de répondre à cette question en analysant les réactions électrochimiques pouvant avoir lieu pour une tension trop importante, notamment quand les précédentes ont conduit à des réponses partielles.

Deuxième partie : étude d'une synthèse d'un intermédiaire-clé

- 2.1.1** Question généralement bien traitée. Le classement selon les règles de Cahn Ingold Prelog est souvent défaillant.
- 2.1.2** De nombreux candidats répondent 8 et non 7. Le décompte des stéréoisomères de configuration pose problème, la double liaison C=C n'étant pas le plus souvent considérée comme un centre stéréogène.
- 2.1.3** Question traitée sans aucune difficulté.
- 2.1.4** Les attributions des bandes IR manquent de précision malgré les données fournies. On note des confusions pour l'attribution des bandes à 2 700 et 2 900 cm^{-1} . La RMN est correctement traitée. Cependant, dans certaines copies, aucune justification basée sur l'intensité, la multiplicité et le déplacement chimique n'est fournie !
- 2.1.5** La réponse la plus fréquente à cette question est *quadruplet* malgré l'indication des constantes de couplage différentes.
- 2.1.6** Le rôle du carbonate (rôle de déshydratant de Na_2CO_3) n'est pas correctement analysé, le mécanisme de la cétolisation pouvant être écrit sans celui-ci. Celui de la déshydratation est écrit en milieu acide, en désaccord avec les conditions de l'énoncé. On trouve enfin dans certaines copies la « traditionnelle » déprotonation du H aldéhydique.
- 2.1.7** Le nom de la réaction de Diels-Alder est connu. Toutefois, les patronymes peuvent être « écorchés » par certains candidats.
- 2.1.8** Beaucoup de candidats cherchent à déterminer la HO et la BV (fournies dans l'énoncé) du diène et du diénophile par un décompte des électrons π . Peu justifient leur réponse par un écart énergétique minimum.
- 2.1.9** La schématisation de l'interaction n'est pas bien réalisée (presque jamais avec des orbitales en tenant compte de la taille des lobes). De nombreux candidats ne donnent pas le produit issu de la réaction entre **3** et le prop-2-èneal mais celui issu de la cyclo-addition entre **2** et **3**. On relève parfois une structure acyclique.
- 2.1.10** La représentation spatiale des stéréoisomères obtenus selon une approche supra-supra pose de réelles difficultés. Ainsi, dans certaines copies, les correcteurs trouvent des réponses farfelues avec, au niveau de la double liaison, des groupes méthyles en dehors du plan de cette double liaison !
- Dans la dernière partie de la question, peu de candidats distinguent un produit chiral, de l'activité optique de la solution pouvant être nulle en raison de l'obtention d'un mélange racémique.
- 2.2.1** Dans cette question, seule la structure du produit résultant d'un traitement par l'ozone, suivie d'une réduction par le diméthylsulfure est attendue, alors qu'on trouve dans certaines copies une structure du molozonide ou de l'ozonide.
- 2.2.2** La pyridine n'intervient pas systématiquement dans les mécanismes proposés. Parfois, on trouve des mécanismes de type SN_1 ou SN_2 , voire des catalyses acides ! Enfin, on trouve trop souvent un mécanisme commençant par la déprotonation de l'alcool par la pyridine.
- 2.2.3** La notion de sel, issue du langage courant, n'est pas acquise alors que l'énoncé précise qu'il s'agit d'un solide ionique. L'anion est donc le plus souvent absent de la formule proposée.

Le mécanisme de formation du sel **9** ne pose pas de problème.

- 2.2.4** Question difficile pour certains candidats qui n'analysent pas complètement l'énoncé, on peut lire que le méthanol convient parfaitement pour dissoudre un solide ionique, sans tenir compte de l'utilisation de butyllithium pour former l'ylure **8**.
- 2.2.5** Là encore le patronyme de Wittig est déformé. Les candidats donnent parfois le produit de la réaction de Wittig au lieu de l'ylure **8** permettant de former le jasmonate par manque d'une lecture attentive de la question.
- 2.3.1** La structure du composé **10** est le plus souvent correcte mais la fonction chimique pas toujours bien nommée. On trouve ainsi : époxyde, hémi(a)cétal ou encore étheroxyde.
- 2.3.2** Trop de candidats pensent que l'APTS est un solvant organique. Le mécanisme de la cétalisation est le plus souvent bien écrit. Toutefois, l'APTS sert parfois à protoner l'éthanediol et non la cétone.
- 2.3.3** Il s'agit d'une question correctement traitée par l'ensemble des candidats qui s'appuient sur la structure de **13**.
- 2.3.4** Cette oxydation d'un alcène est très peu maîtrisée. Le diol obtenu par oxydation au tétraoxyde d'osmium étant alors oxydé par le réactif de Sarett, ou par action du tétrahydroborate de sodium ! On note aussi des erreurs de stœchiométrie type HIO_3 au lieu de HIO_4 .
- 2.3.5** Le mécanisme est généralement correct même si on trouve dans certaines copies le même type d'erreur qu'à la question **2.2.2**.
- 2.3.6** Une question délicate pour de nombreux candidats. Ainsi, certains ne s'aident pas de la réaction haloforme. Les conditions opératoires ne sont pas toujours adaptées à la transformation chimique souhaitée. Ainsi, beaucoup de réactions d'estérification sont proposées en milieu basique sur acide carboxylique. Des tentatives de propositions basées sur une synthèse magnésienne pour passer de l'aldéhyde **13** à un alcool sont émises, sans déceler le problème de chimio-sélectivité occasionné par la présence de la fonction cétone ou ester. Enfin, certains candidats ne réfléchissent pas assez à l'enchaînement correct des étapes.
- 2.4.1** C'est une question sans difficulté même si pour certains candidats, le méthanol sert d'agent méthylant de l'acide malonique.
La nécessité de protéger, en vue de la synthèse malonique, les groupes acides carboxyliques est généralement bien évoquée.
- 2.4.2** La problématique abordée dans cette question est bien maîtrisée par les candidats.
- 2.4.3** Le mécanisme d'addition ne conduit pas systématiquement à une délocalisation des électrons jusqu'à une charge négative portée par l'oxygène.
- 2.4.4** Les candidats suggèrent pléthore de composés gazeux (N_2 , HCl , Cl_2 ...) parmi lesquels le méthane n'apparaît pas ! La réaction acido-basique d'un organomagnésien sur un alcyne terminal n'est pas connue.
- 2.4.5** La structure du composé **18** est correcte avec souvent une géométrie non linéaire autour des atomes de carbone engagés dans la triple liaison de l'alcyne.

Par contre, le mécanisme d'obtention de ce produit est des plus surprenant et le plus souvent éloigné d'un mécanisme d'addition nucléophile ! De plus, un manque de rigueur est à noter chez nombre de candidats qui font disparaître le fragment « MgCl ».

- 2.4.6** La stœchiométrie pour cette transformation est le plus souvent acquise.
- 2.4.7** Le catalyseur de Lindlar est connu. Cependant, la configuration Z de la double liaison de l'alcène formé par cette hydrogénation n'est pas respectée.
- 2.4.8** Trop de réponses à cette question manquent de précision : absence d'acidification après la saponification ou bien absence de chauffage pour la décarboxylation.
- 2.4.9** Lorsque cette dernière question mécanistique est traitée, on trouve de bonnes réponses de la part de candidats capables de se laisser à nouveau guider par l'énoncé et proposer une réponse en adéquation avec leurs connaissances sur la décarboxylation en milieu acide !