

### 3.1.B - CHIMIE - filière PC

#### I) REMARQUES GENERALES

Comme le sujet 2008, le sujet 2009 était composé de deux parties totalement indépendantes, chacune d'elle comprenant diverses sous-parties pouvant être abordées séparément :

La première partie était consacrée à l'étude de dérivés de l'arsenic : étude des propriétés de l'élément arsenic, de la molécule d'arsine  $\text{AsH}_3$ , de la cinétique de décomposition de l'arsine en phase gaz, de la structure du solide cristallin  $\text{NiAs}(s)$ , et des changements d'état de l'anhydride arsénieux (thermodynamique et solutions aqueuses).

La deuxième partie était consacrée à l'étude d'une synthèse de la frontaline. De très nombreux points du programme étaient ainsi abordés, comme par exemple la stéréochimie de molécules cycliques et acycliques, la réactivité des composés carbonylés (formation d'un cétal cyclique, synthèse malonique, stéréochimie d'une addition nucléophile, *etc*), la régiosélectivité d'une réaction type Diels-Alder, les bases de la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  *etc*.

Comme tous les ans, de très nombreuses questions font appel à des notions *de base* du programme. Nous invitons donc les futurs candidats à poursuivre leurs efforts pour maîtriser ces notions de base, efforts qui seront bien plus payants que du « par coeur » voué de toute façon à l'échec.

De manière générale, les candidats doivent comprendre qu'affirmer n'est pas démontrer. Donc lorsqu'il est clairement demandé une justification dans une question, toute réponse sans cette justification est bien-sûr nulle et non avenue.

Cette année, le jury a constaté un léger mieux dans l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique et réitère ses recommandations de 2008 : pour une « grosse » molécule, on peut omettre les doublets non-liants des parties non-réactives ((i.e) non-réactives dans *toutes* les étapes du mécanisme réactionnel), mais *tous* les doublets non-liants des parties réactives doivent impérativement être écrits pour toutes les étapes.

Sans cela, les mécanismes réactionnels n'ont aucun sens. Ainsi, plus de 80% des candidats du concours 2009 n'ont pas écrit correctement un mécanisme aussi simple que celui de la saponification d'un ester (3 étapes seulement !!), et ce malgré la mise en garde du rapport du jury 2008 (Q39 du sujet 2008).

Le sujet de cette année étant particulièrement long, le jury a été particulièrement impressionné par la pertinence et la qualité de la rédaction de certain(e)s candidat(e)s, où la concision des réponses n'empêchait nullement une rigueur irréprochable. Que ces brillant(e)s candidat(e)s soient ici félicité(e)s.

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.

Le jury réitère son conseil d'utiliser de la couleur (pour les flèches réactionnelles) pour rendre les mécanismes réactionnels plus lisibles.

Nous invitons enfin les candidats à poursuivre leurs efforts en orthographe, pour que disparaissent les «raisonnance » « molleculle », « collone », « éthanole » et autre « milieu anydre » (*sic*)...

#### II) REMARQUES PARTICULIERES

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

##### Chimie Générale

Q4 : La question n'était pas « comment forme-t-on les degrés d'oxydation +III et +V ? » mais « pourquoi ces degrés d'oxydation possèdent-ils une stabilité particulière? ».

On rappelle que pour ces degrés d'oxydation, on a des sous-couches électroniques de valence pleines ou demi-remplies, ce qui leur confèrent une certaine stabilité.

Un nombre inquiétant de candidats croient que pour passer du degré d'oxydation 0 au degré d'oxydation +III, il faut ajouter 3 électrons (confondant ainsi les degré d'oxydation +III et -III).

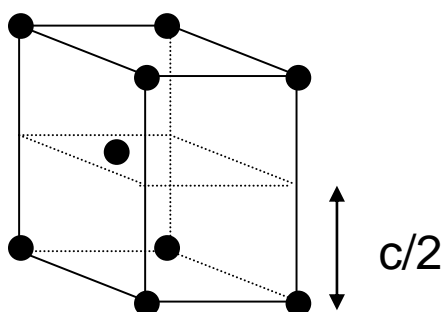
Q5 : Ne pas confondre la géométrie des doublets électronique et la géométrie de la molécule (ce qui était demandé pour cette question). Autant donner systématiquement les deux, c'est tellement rapide... Dans la molécule d'arsine, l'atome d'arsenic est de type AX<sub>3</sub>E, d'où une géométrie tétraédrique pour les doublets et une molécule pyramidale à base triangulaire.

Q6 : Plus de 50% des candidats ne précisent même pas à quelle valeur théorique (ici 109°) on doit comparer le résultat expérimental 92,1° !!

Q7 : Question très mal traitée par la plupart des candidats. A priori, de X à Z, le rayon atomique augmente, donc les molécules sont de plus en plus polarisables et les interactions de Van der Waals augmentent. Ceci explique l'augmentation de T<sub>eb</sub> pour la série Y – As – Z. L'anomalie pour NH<sub>3</sub> (X=N) est due au fait que l'atome d'azote est petit et très électronégatif, ce qui permet la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires.

Q9 : Il était nécessaire, et quasiment aucun candidat ne l'a fait, de justifier le passage :  
 $v = -1/V \frac{dn(\text{AsH}_3)}{dt} = - \frac{d[\text{AsH}_3]}{dt}$  par le fait qu'ici V = cte.

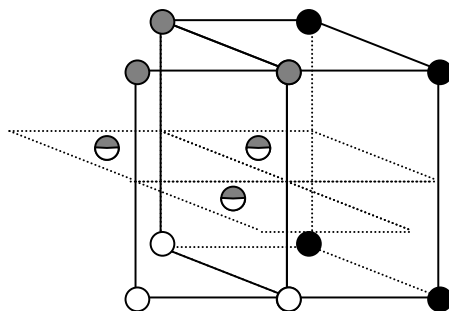
Q12 : Dans le dessin de la maille élémentaire, il faut matérialiser le plan à c/2 (pointillés ou traits légers) pour que la position de l'atome à cette cote ne soit pas ambiguë.



Q14 : Pour NiAs, on trouvait  $c/a \approx 1,4 < 2\sqrt{(2/3)} \approx 80/49 \approx 1,6$ . Le modèle proposé (empilement d'atomes considéré comme des sphères dures) n'était donc pas satisfaisant.

Certains candidats ont alors très justement remarqué (en utilisant leurs connaissances sur l'évolution de l'électronégativité dans la classification périodique), que vu la différence d'électronégativité entre Ni (peu électronégatif) et As (assez électronégatif), le solide NiAs serait mieux décrit comme un solide ionique (avec certainement un certain caractère covalent).

Q15 : Les octaèdres de coordination dans NiAs(s) partagent des faces. Ci dessous, on a matérialisé deux sites octaédriques par des sphères grises et blanches, la face commune entre les deux sites adjacents est délimitée par 3 sphères bicolores.



Q17 : Le plus rapide pour cette question était d'utiliser la condition d'équilibre pour les transformations proposées (*i.e.*)  $2 \text{As}_2\text{O}_3$  (phase condensée) =  $\text{As}_4\text{O}_6$  (g), puis la loi de Van't Hoff.

Q18 : Le coefficient stoechiométrique 2 pour  $\text{As}_2\text{O}_3$  (phase condensée) (*cf* Q17) a induit en erreur plus de 75% des candidats...

Q22 :  $\Delta P/\Delta T = -39 \text{ bar K}^{-1}$  implique que  $\Delta T/\Delta P = -1/39 \text{ K bar}^{-1}$ , donc pour faire varier la température de transition de 1 K, il faut faire varier P de 39 bar, ce qui est énorme : la pression n'a donc pas d'influence significative sur la température de transition et on retrouve l'hypothèse faite à la Q21.

Q24 : Il était « raisonnable » de supposer la concentration en  $\text{H}^+(\text{aq})$  *approximativement* constante, car *au maximum*, elle varie de 20% (ce qu'il fallait bien-sûr montrer par un tableau d'avancement). Cette hypothèse simplificatrice permettait de traiter les questions suivantes et devait bien entendu être critiquée à la question Q32.

Q25 : Lors de l'intégration de la loi de Van't Hoff, trop de candidats oublient de préciser qu'on peut considérer l'enthalpie standard de réaction comme constante vu le faible écart de température considéré (environ 50K).

Q26 : Il faut *justifier* qu'à l'équilibre entre les deux formes allotropiques de l'anhydride arsénieux, les solubilités des deux formes sont égales (en montrant par exemple que les constantes standard relatives aux passages en solution des deux formes allotropiques sont alors égales).

Q27 : On ne demandait pas ce qu'est l'approximation d'Ellingham mais *pourquoi elle est valable ici* : en l'occurrence, car le domaine de température considéré est très petit et il ne s'y passe aucun changement d'état. La grande majorité des candidats a bien noté qu'on appliquait ici l'approximation d'Ellingham aux grandeurs de réaction et non aux grandeurs standard de réaction.

Q28 : Une rapide analyse permettait de voir que l'anhydride arsénieux était ici l'oxydant et donc d'écrire l'équation de réaction *dans le bon sens*.

Q29 : A la température de transition, la condition d'équilibre entre les deux formes allotropiques de l'anhydride arsénieux permettait d'écrire  $\mu(\text{As}_2\text{O}_3(\text{c})) = \mu(\text{As}_2\text{O}_3(\text{m}))$  ce qui permettait de montrer que les enthalpies libre de réaction relatives aux réactions se déroulant dans les piles à l'arsénolite et à la claudélite sont égales (et certainement pas nulles, car sinon les deux piles auraient des fem [forces électromotrices] nulles...).

Q32 : Pour expliquer les résultats dispersés des trois méthodes, on attendait toute critique raisonnable de la part des candidats comme :

Première méthode : l'hypothèse « gaz parfait » peut être grossière.

Deuxième méthode : l'hypothèse « concentration en  $\text{H}^+(\text{aq})$  constante » est grossière et les deux droites sont très proches, ce qui rend la détermination de leur intersection peu précise.

Troisième méthode : l'intervalle de température est faible, donc on a de faibles variations de fem, ce qui peut être source d'imprécision.

### Chimie Organique

Q34 : Plus de la moitié des candidats n'a pas vu qu'à cause de la présence du pont  $\text{C}_5\text{-O}_8\text{-C}_7\text{-C}_1$ , on a ici seulement deux stéréoisomères, qui sont énantiomères.

Q37 : On rappelle que dans le cas d'une transformation chimique pouvant aboutir à un état d'équilibre, comme c'était le cas ici pour la cétylation intramoléculaire, chaque étape élémentaire se produit obligatoirement dans les deux sens et donc toutes les étapes doivent être écrites avec des doubles flèches  $\rightleftharpoons$ .

De plus, lorsque plusieurs voies réactionnelles sont possibles (plusieurs sites de (dé)protonation, substitution nucléophile selon un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$  ou  $\text{S}_{\text{N}}2$ , etc), le mécanisme réactionnel doit *clairement être justifié*, ce que bien des candidats font sans problème en écrivant la stabilisation des espèces idoines par mésomérie (acide ou base conjugué(e), intermédiaire carbocationique, etc).

Q39 : Le nom correct 3-méthylbut-3-èn-1-ol a été donné dans moins de 25% des cas.

Q41 : La réponse  $\text{SOCl}_2$  n'a été acceptée que si les candidats mentionnaient le risque d'addition de HCl sur la double liaison.

Q42 : Pour former l'éthanolate de sodium à partir de l'éthanol, les candidats pouvaient proposer Na(s) ou tout autre base très forte *dont l'acide conjugué n'est pas nucléophile*.

Q43 : Les candidats devaient *justifier* la substitution nucléophile sur le tosylate **2** selon un mécanisme type  $S_N2$  ( $TsO^-$  est un excellent groupe partant, l'électrophile **2** est peu encombré et par un mécanisme type  $S_N1$ , on formerait un carbocation primaire très instable).

Q44 : Bien des candidats ont cru gagner du temps en ne mettant, par exemple, qu'un seul doublet non liant sur un atome d'oxygène au lieu de trois... Outre le fait, que cela n'a scientifiquement aucun sens, ces candidats écrivent souvent 95% de la réponse, et ne gagnent aucun point sur la question pour quelques doublets omis (ce qui représente montre en main un gain de temps de moins de 5 secondes). Que les futurs candidats réfléchissent à l'absurdité de cette démarche.

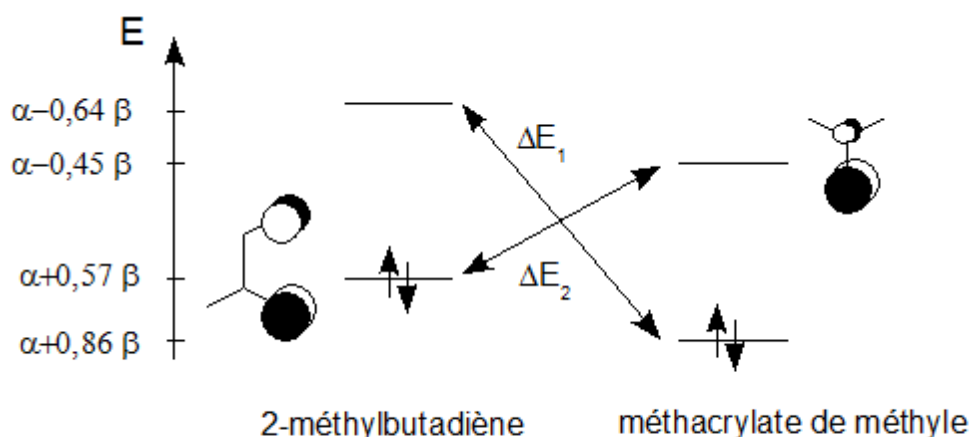
Enfin, les candidats doivent *justifier* le caractère total de cette transformation avec la dernière étape du mécanisme.

Q47 : Peu de candidats ont vu que cette synthèse n'est pas stéréosélective, car l'étape d'époxydation de la double liaison C=C aboutit à un mélange racémique.

Q50 : Question en général très mal traitée par les candidats : le déplacement chimique  $\delta$  (en ppm) mesure l'influence de l'environnement chimique sur le proton étudié par rapport à un proton de référence *indépendant de l'appareil de mesure*. Le signal à 0 ppm est une référence qui correspond au signal des protons du tétraméthylsilane. Le nombre de protons d'un signal est obtenu par intégration des pics *et comparaison de ces intégrations*.

Q51 : Question déjà posée dans les questions Q58-59 du sujet 2008 et Q44-45 du sujet 2007.

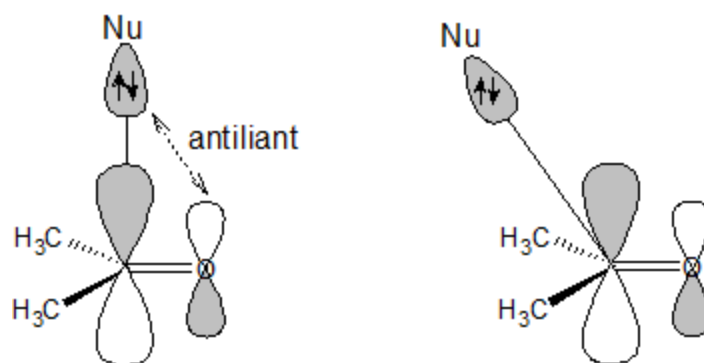
Q54 : Il faut absolument comparer les *deux* écarts énergétiques HO-BV possibles  $\Delta E_1$  et  $\Delta E_2$ , ce qu'on pouvait faire par exemple par un schéma du type ci-dessous.



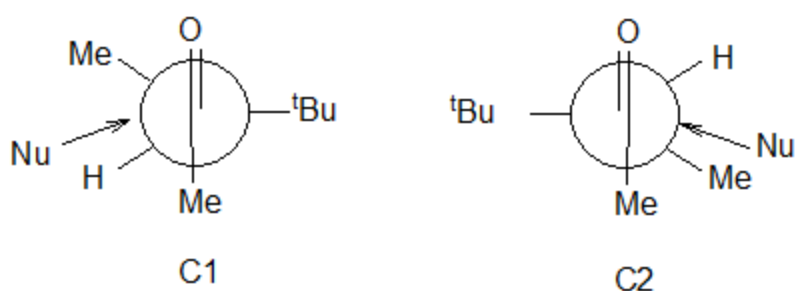
La justification de la régiosélectivité de cette réaction pose problème à plus de la moitié des candidats. On rappelle que l'addition n'étant pas synchrone, la liaison sigma qui se forme en premier dicte la régiosélectivité.

Q58 : La réponse devait comporter une représentation de la BV de la cétone, ce qui permettait de répondre à la question suivante.

Q59 : Un angle d'attaque de  $107^\circ$  permet de diminuer le recouvrement antiliant (*cf* schéma ci-dessous) par rapport à l'angle d'attaque  $90^\circ$ .



Q62 : Les faces d'attaques privilégiées étant celles où le groupement le plus encombrant (ici <sup>t</sup>Bu) ne se trouve pas, et l'angle d'attaque étant voisin de 107°, on peut attribuer la légère sélectivité à la gêne stérique plus grande pour -Me (conformation C<sub>2</sub>) que pour -H (conformation C<sub>1</sub>).



Les expressions « attaque par le haut / par le bas », « attaque par la gauche / par la droite » ou « face avant / face arrière » ne veulent rien dire sans un schéma du type de celui ci-dessus!!

Q63 : Beaucoup trop de candidats confondent encore les représentations de Cram et de Newman.