



1/ CONSIGNES GÉNÉRALES :

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 calcium et de ses dérivés. Elle fait notamment appel à de nombreux thèmes abordés en première et seconde années des classes préparatoires de PCSI et PC :

- composition du noyau de calcium, structure électronique et position dans la classification périodique ;
- décompositions simultanées nucléaires et datation de roches volcaniques s'appuyant sur un premier document d'accompagnement ;
- cristallographie portant sur l'étude de la nature d'un alliage calcium-magnésium ;
- diagramme de phase solide-liquide calcium-magnésium avec un composé défini ;
- solubilité du carbonate de calcium s'appuyant sur un document d'accompagnement ;
- étude thermodynamique de la calcination du carbonate de calcium s'appuyant sur un document d'accompagnement à commenter à l'issue de cette étude.

La seconde partie, à dominante organique, aborde deux synthèses stéréosélectives, à partir de réactifs chiraux tels que le (-)-menthol et l'acide (+)-camphosulfonique, de fragments de l'amphidinol 3. Elle s'appuie, elle aussi, sur deux documents d'accompagnement, l'un présentant les sulfoxydes, et l'autre la réaction de métathèse. Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires du carbène et les différentes réactions étudiées au cours des deux années de préparation sont abordés comme par exemple :

- l'étude stéréochimique du menthol ;
- l'analyse IR et RMN 1H du composé issu de la saponification de la γ -butyrolactone ;
- l'alkylation en α de C=O ;
- la réaction de métathèse.

La fin du sujet traite de la construction par la méthode des fragments des OM du carbène et celle frontalière d'un carbène métallique. Le but de cette sous-partie est de modéliser l'interaction entre OM frontalière du carbène métallique et l'éthène à l'origine de la cycloaddition [2+2] mise en jeu dans le cycle catalytique de la métathèse.

Aucune question n'était particulièrement difficile pour des candidats maîtrisant bien leurs connaissances de cours. La longueur et la difficulté du sujet ont semblé bien adaptées à l'épreuve. Par ailleurs, l'introduction de l'étude documentaire n'a pas posé de problèmes aux élèves. Ceux-ci ont souvent bien analysé les documents et ont su en extraire les informations pertinentes. Toutefois, la disparition, dans la version finale du sujet des éléments ressortant en gras dans le document 3, a perturbé quelques candidats. Seules les équations des transformations chimiques évoquées dans le document ont été écrites par quelques candidats, très peu ont fourni un commentaire de ce document.

Les bases de la cristallographie, de la thermodynamique chimique et de la théorie des OM sont acquises en général. Néanmoins, cette épreuve fait apparaître des lacunes de base trop fréquentes : écriture de l'équation cinétique, expression de la solubilité, connaissance des principes qui gèrent les déplacements d'équilibre.

Les bilans et les mécanismes réactionnels ainsi que les séquences réactionnelles ont souvent été relativement bien écrits en chimie organique. Le formalisme des flèches est en général bien assimilé. Les

élèves connaissent assez bien les réactifs les plus courants, qu'ils soient basiques, ou réducteurs. Ils savent également attribuer les bandes infrarouges et les signaux RMN et déterminer les descripteurs stéréochimiques.

Cependant, beaucoup de candidats éprouvent de réelles difficultés pour :

- représenter en perspective un dérivé du cyclohexane polysubstitué en conformation chaise ;
- faire référence au contrôle de la stéréosélectivité de certaines réactions menées à partir de réactifs chiraux ;
- proposer une stratégie de synthèse du 4-méthoxybenzyle à partir du 4-bromophénol....

Du fait de l'existence de nombreuses parties indépendantes et de beaucoup de questions de cours, les élèves ont eu la possibilité d'assurer un minimum de points. De façon générale, il est rappelé aux futurs candidats les points suivants auxquels sont particulièrement attentifs les correcteurs :

- présentation et lisibilité des copies, orthographe et construction grammaticale correctes, utilisation non abusive de correcteurs ;
- respecter les notations et la numérotation des questions du sujet ;
- rédaction et justification des réponses à partir des notions présentées en cours ;
- applications numériques (même en l'absence de calculatrices !), unités...

Enfin, un nombre non négligeable de points (15 sur un total de 250) sont attribués aux copies pour lesquelles la présentation, la rédaction, le respect des règles élémentaires de grammaire et la justification complète aux réponses sont soignés.

Les deux parties du sujet sont traitées de manière équivalente, tant sur le plan quantitatif que sur la qualité avec toujours une légère préférence pour la partie organique. Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chacune des questions. On note cependant que la partie consacrée aux solutions aqueuses et plus particulièrement à l'étude de la solubilité du carbonate de calcium est peu ou mal traitée. Globalement les questions ouvertes ne sont pas correctement traitées, les candidats fournissant le plus souvent des réponses des plus farfelues, ce qui dénote une mauvaise maîtrise des connaissances de cours.

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 toutes les traiter ;
- maîtriser parfaitement les connaissances de cours avant de démarrer toute réflexion...

2/ REMARQUES SPECIFIQUES :

Partie A : autour du calcium

La **partie A1 Atomistique** a été systématiquement abordée. Les élèves savent en général écrire la configuration électronique d'un élément chimique, identifier ses électrons de valence et localiser cet élément dans la classification périodique. Mais, ils croient trop souvent à tort, que les électrons sont localisés à l'intérieur du noyau. De plus, il y a chez certains candidats une confusion regrettable entre le numéro atomique et le nombre de masse !

La **partie A2 Radioactivité et datation K-Ar** a été traitée de manière très hétérogène. Certains élèves ont très bien traité cette partie, alors que d'autres ne savent pas écrire une équation cinétique et ignorent qu'une réaction d'ordre 1 s'accompagne d'un déclin exponentiel de la population en radionucléides. Bon

nombre de candidats parviennent à donner un ordre de grandeur correct de l'âge de la roche volcanique mais beaucoup ne sont pas parvenus à écrire la loi de décroissance exponentielle de la population en potassium due à deux transformations nucléaires simultanées.

La **partie A3 Cristallographie** a systématiquement été abordée. Les questions **A3.2** et **A3.4**, classiques, relatives à la coordinence (mais souvent confondue avec la compacité), au nombre d'atomes par maille, au paramètre de maille et à la nature de l'alliage (de substitution) n'ont pas trop posé de problèmes. La question **A3.1** qui concernait la représentation projective sur une des faces du cube du centre des atomes, ainsi que la précision de leur côté n'a été que très rarement correctement traitée. De plus, étonnamment, beaucoup d'élèves ignorent la position des sites interstitiels dans une structure cfc. Certains confondent même sites interstitiels octaédriques et tétraédriques ou en oublient certains. D'autres candidats sont capables de retrouver la dimension d'un site octaédrique à la question **A3.4**. Néanmoins, ils peuvent ensuite conclure tout et son contraire sur la nature de l'alliage comme par exemple : "*l'atome de Mg est trop gros pour s'insérer dans le site octaédrique, donc il s'insère dans le tétraédrique*" et vice-versa...

La **partie A4 Diagramme de phase calcium-magnésium** a toujours été abordée, mais très peu souvent parfaitement traitée. Le nom de composé défini, sa composition chimique ainsi que la nature des différentes phases des domaines I à IV n'ont pas posé de problèmes. Il y a cependant chez certains candidats une difficulté à exprimer une fraction molaire à partir de fractions massiques et d'aboutir à un résultat numérique correct pour la formule du composé défini. Beaucoup de candidats représentent des courbes d'analyse thermique saugrenues. Trop peu ont correctement et complètement décrit les phénomènes observés au cours du refroidissement et rarement justifié les pentes relatives des portions de la courbe par un calcul de variance. L'excès de calcium pour l'obtention de magnésium solide pur après refroidissement de la phase liquide a été mal perçu.

La **partie A5 Solubilité du carbonate de calcium**, bien que classique, a posé beaucoup plus de problèmes. La question **A5.1**, relative à l'étude de l'anion carbonate et de la longueur des liaisons CO, a souvent été correctement traitée malgré un nombre non négligeable de représentations saugrenues d'un carbonate de calcium. La suite des questions révèle cependant des lacunes certaines en chimie des solutions : écriture de l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau, expression et calcul de la solubilité en mg.L^{-1} du carbonate de calcium, influence de la variation du pH sur cette dernière. De nombreux candidats confondent cette influence avec l'effet d'ions communs !

Hormis la dernière question (**A6.6**) qui a souvent été ignorée à cause du problème de typographie du document 3, le reste de la **partie A6 Calcination du carbonate de calcium** a été relativement bien traitée. L'équation de la réaction de calcination et le calcul de variance n'ont pas posé de problèmes particuliers même si des erreurs sont relevées dans le décompte des paramètres intensifs décrivant le système et le nombre de relations entre eux-ci. Les questions relatives au calcul des grandeurs thermodynamiques et à l'optimisation des conditions de calcination ont été abordées de manière satisfaisante. La relation de Van't Hoff a même souvent été évoquée pour justifier l'influence de la température. Mais, de façon générale l'optimisation de la calcination est rarement discutée à partir des signes de l'enthalpie et entropie standard de réaction.

Partie B : synthèses de fragments de l'amphidinol 3

Certaines questions de la **partie B1 Synthèse à partir du (-)-menthol** ont régulièrement été très bien traitées. Les élèves maîtrisent la représentation en perspective d'une conformation chaise, mais beaucoup ne positionnent pas correctement les substituants du cycle cyclohexyle du (-)-menthol. La plupart connaissent les propriétés optiques d'un composé chiral et savent déterminer les stéréodescripteurs *R* ou *S* de centres stéréogènes (question **B1.2**). Toutefois, trop de candidats se contentent d'écrire la réponse à cette fin de question **B1.2** sans classer selon les règles de Cahn Ingold et Prelog.

La représentation spatiale du méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** est correctement réalisée à l'aide du document 4 mais l'explication de l'origine de la polarité de **1** pose un réel problème. Peu de candidats pensent à l'écriture de forme limite de résonance faisant apparaître des charges à l'origine de l'existence du moment dipolaire permanent.

La structure de **2** ne pose aucun problème et l'analogie de réactivité entre un chlorure d'acyle et **2** est bien perçue à la question **B1.4**. Néanmoins, malgré la donnée des ordres de grandeur de pKa à la question **B1.5**, on lit encore cette année, dans certaines copies, que la pyridine déprotonne un alcool pour conduire à la formation d'un alcoolate. Enfin, le mécanisme addition-élimination se résume le plus souvent à une substitution nucléophile d'ordre 2 chez certains candidats !

L'analyse de la différence de solubilité des stéréoisomères de **3** due à la relation de diastéréoisomérisation est rarement faite à la question **B1.6**.

L'électrophilie du sulfoxyde **1**, mise en évidence par l'écriture d'une forme mésomère limite faisant apparaître une charge positive sur le soufre, est là aussi mal faite et conduit alors à des conclusions erronées quant au choix du réactif (organomagnésien nucléophile) permettant la transformation de **1** en **3** à la question **B1.7**

Le carboxylate de sodium **4** est le plus souvent confondu avec un alcoolate (avec une fonction acide carboxylique !) sans aucun respect des propriétés acido-basiques des groupes hydroxyle et carboxyle.

L'analyse spectrale est généralement bien menée dans les questions **B1.9** à **B1.11**. L'échange de protons à caractère acide avec le deutérium de l'eau lourde est ainsi acquis. Par contre, peu de candidats écrivent l'équation acido-basique responsable de cet échange et donc de la disparition du signal de ce type de proton en RMN. L'attribution IR ne présente aucune difficulté particulière mais de nombreux candidats sont sanctionnés lorsqu'ils attribuent une bande à un atome ou encore à un groupe d'atomes et non à une liaison diatomique. Pour la fin de la question **B1.10**, la justification du faible nombre d'onde observé en IR pour la liaison C=O du groupe carboxylate s'appuie rarement sur la mésomérisation. L'attribution et la multiplicité des signaux observés en RMN ne posent aucun souci particulier. On note cependant une mauvaise attribution des signaux des protons Hb et Hc en dépit des déplacements chimiques donnés en annexe.

On note beaucoup d'erreurs sur la structure de **5** à la question **B1.12**. Le plus souvent, **5** est confondu avec un éther de méthyle et non un ester de méthyle alors que la structure de **6** donnée dans l'énoncé devrait guider les candidats. Le rôle du DMF en tant que solvant est mal perçu et souvent considéré pour une base ! L'écriture du mécanisme de transformation de **4** en **5** (SN2) est le plus souvent correcte.

Le dihydrogène issu de la réaction acido-basique entre l'hydrure de sodium et le groupe hydroxyle de **5** est le plus souvent remplacé par une panoplie étendue de divers gaz (CO₂, HCl...) ou d'espèces chimiques non gazeuses (NaCl, NaI...) ou encore peu connues des correcteurs (Na₂ ???). L'inconvénient d'utiliser de la soude est par contre mieux traité même si l'analyse reste incomplète dans cette fin de question **B1.13**.

On relève, dans la question ouverte **B1.14**, d'énormes erreurs et lacunes dans la synthèse proposée par les candidats du chlorure de 4-méthoxybenzyle à partir de 4-bromophénol. La formation de l'éther méthylique selon une synthèse de Williamson est le plus souvent correctement traitée. Pour la formation de la liaison C-C, la synthèse magnésienne est généralement évoquée. Cependant, la fragmentation est des plus farfelues ou l'électrophile opposé à l'organomagnésien présente une fonction hydroxyle incompatible avec ce type de synthèse. Finalement, la justification de l'enchaînement des étapes n'apparaît pas.

Beaucoup de candidats justifient l'existence de protons à caractère acide non pas sur **1** mais sur **7**, représenté juste au-dessus de la formulation de la question **B1.15**. On recommande encore de bien lire le texte et de savoir revenir en arrière lorsque le fil est perdu...

Le mécanisme de formation de **7** ainsi que sa représentation ne posent pas de difficultés mais certains candidats fournissent une représentation plane et non spatiale de **7**.

L'analyse IR nécessaire à la détermination de la structure de **8** peut être mal faite comme à la question **B1.10**. La détermination de la structure de **9** à l'aide du document 4 est généralement bien traitée.

Dans la **partie B2 Synthèse à partir de l'acide (+)-camphosulfonique**, les élèves connaissent en général les conditions opératoires de réduction d'une double liaison (question **B2.1**).

Le choix du réactif (électrophile) permettant la transformation de **11** en milieu basique (présence d'hydrure de sodium pour renforcer la nucléophilie de **11**) pose de réels problèmes. Le propanal et l'acide propanoïque sont le plus souvent proposés au lieu du chlorure de propanoyle ou de l'anhydride d'acide propanoïque.

Les formules topologiques des composés **13** et de l'alcène permettant la formation de **14** selon la réaction de métathèse (questions **B2.3** et **B2.5**) sont correctes (même si on compte un nombre de carbone insuffisant pour cet alcène).

Par contre, l'intérêt d'utiliser l'acide (+)-camphosulfonique afin de contrôler la stéréochimie de **14** ainsi que la diastéréosélectivité des réactions menant à la formation de ce fragment de l'amphidinol 3 sont très mal perçus.

Les structures de **A**, **B** et **M3** (question **B2.6**) correctement écrites démontrent à nouveau la bonne analyse et la capacité à exploiter des documents. On note néanmoins des erreurs dans la structure de **B** ou de celle de l'intermédiaire **M3** relatives aux substituants R_1 et R_2 .

La question **B2.7** relative à la construction du diagramme des OM du dihydrogène est dans l'ensemble bien traitée. Des erreurs de nomenclature (confusion entre OM σ et π) ou l'absence de justification de ce type de symétrie sont cependant relevées.

Beaucoup d'élèves ne maîtrisent pas à la question **B2.8** le numéro atomique du carbone d'où des erreurs sur le choix des orbitales de valence de cet atome pouvant interagir avec les OM de H_2 ! Par ailleurs, certains candidats ne respectent pas le choix du repère orthonormé dans lequel sont représentés le carbène, l'éthène ou le carbène métallique. Mais dans l'ensemble, le critère de symétrie est relativement bien compris.

La configuration électronique du carbène peut être confondue avec celle du carbone ! Le nombre total d'électrons de valence du carbène est le plus souvent de 8 et non de 6 comme attendu. D'où les nombreuses erreurs rencontrées à la question **B2.9**. Les OM frontalières sont par contre correctement identifiées ou du moins en accord avec le décompte des électrons.

A nouveau le choix du repère orthonormé imposé par l'énoncé gouverne la justesse des réponses à la question **B2.10**. La connaissance approximative des OA d est, elle aussi, préjudiciable pour l'analyse des symétries et donc des interactions possibles entre ces OA d et les OF du carbène.

Enfin, la représentation correcte de Φ_3 par analyse de celle de Φ_2 ainsi qu'une schématisation acceptable du recouvrement entre les OM frontalières HO (carbène métallique) et BV (éthène) ne posent pas de problèmes aux candidats qui abordent ces deux dernières questions du sujet.