

Question 17 : Le caractère disjoint des domaines est souvent cité. En revanche, peu de copies font mention du problème de précipitation de l'hydroxyde de manganèse.

Question 18 : Les demi-équations électroniques sont rarement écrites correctement. Les sens de déplacement des ions dans l'électrolyte ne sont presque jamais mentionnés.

Question 19 : Toute réponse plausible est valorisée.

Question 20 : Comme à la question 18, beaucoup de difficultés.

Question 21 : Cette question n'a jamais été traitée. Le lien entre la tension à vide de la pile et l'enthalpie libre standard de réaction n'est pas connu des candidats.

Question 22 : Des erreurs dans le positionnement, même si la configuration a été obtenue.

Question 23 : Population, condition de contact et expression de la masse volumique sont globalement bien traitées par les candidats, mais trop peu donnent un résultat numérique final, ce qui est pourtant indispensable. Lorsque c'est le cas, le jury rappelle aux candidats qu'ils doivent vérifier les ordres de grandeur des valeurs numériques obtenues. Trouver un rayon atomique plus grand que le diamètre de la Terre devrait les inciter à refaire le calcul.

3.1.2. Filière PC

Remarques générales

Le sujet de l'épreuve de chimie 2018 de la filière PC, comportait deux parties totalement indépendantes : La première partie (27 questions) était consacrée à l'étude de la synthèse d'un fragment du Leucascandrolide A, molécule aux propriétés anticancéreuses et antifongiques. Cette partie permettait d'aborder plusieurs thèmes étudiés en classes de PCSI et PC, tels que la stéréochimie des molécules organiques, la réactivité des composés carbonylés et des énolates, la prévision de la réactivité avec l'approximation des orbitales frontalières ainsi que la spectroscopie de RMN ^1H et la spectroscopie infrarouge.

La deuxième partie était consacrée à l'étude de l'iodure d'argent. Dans cette partie, les candidats pouvaient aborder, entre autres, la chimie des solutions aqueuses (réactions d'oxydo-réduction, réactions de précipitation), la cristallographie de solides ioniques ainsi que l'aspect thermodynamique de processus physico-chimiques.

Comme chaque année, bien des candidats ont fait preuve d'un esprit d'analyse remarquable et ont montré une bonne capacité à construire et exposer leurs raisonnements : ceci confirme leur bonne préparation pour cette épreuve. Que ces brillant(e)s candidat(e)s soient ici félicité(e)s.

Conseils aux futurs candidats

De manière générale, nous rappelons que lorsqu'il est clairement demandé une justification dans une question, toute réponse sans justification ne rapporte aucun point. De plus, les candidats ne doivent pas hésiter à aborder des questions *a priori* plus longues, car de nombreux points sont alors attribués aux étapes intermédiaires de ces questions.

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

En revanche, pour alléger l'écriture d'un mécanisme réactionnel, les candidats peuvent limiter l'écriture des doublets non liants, des lacunes électroniques et des charges formelles à la « partie réactive » de la molécule. Celle-ci englobe *tous* les atomes concernés par une réorganisation de la densité électronique de valence *dans au moins une étape du mécanisme*.

Les correcteurs réitèrent leur conseil d'utiliser de la couleur (flèches de déplacement électronique, doublets électroniques et électrons célibataires) pour rendre les mécanismes réactionnels plus lisibles et déconseillent fortement de les écrire au crayon à papier ou au critérium.

Enfin, pour la présentation des copies qui est toujours globalement correcte, nous rappelons que la numérotation des questions selon l'ordre indiqué sur le sujet doit être systématique.

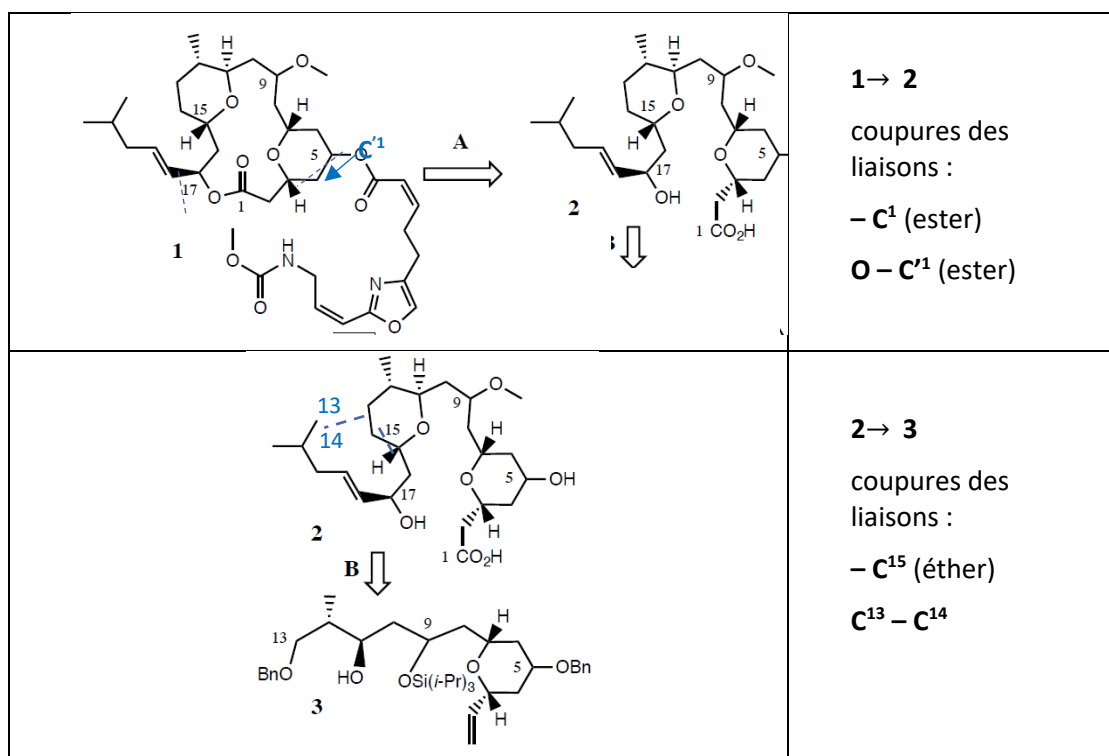
Remarques particulières

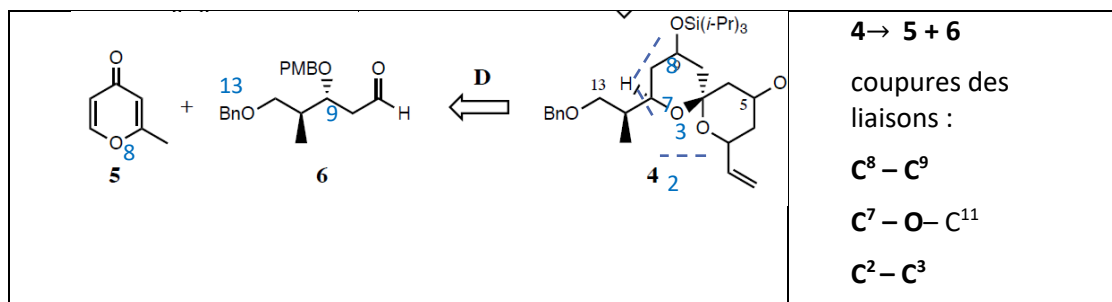
Nous espérons que ces quelques remarques pourront être utiles aux futurs candidats.

Synthèse du fragment C1 – C13 du Leucascandrolide A

Q2 : Environ 40 % des candidats ont considéré l'atome de carbone C₇* du Leucascandrolide A **1** dans le **schéma 1** (pour lequel les numéros des atomes ne correspondent pas à la numérotation utilisée pour la nomenclature IUPAC, ce qui est précisé dans l'énoncé du sujet p.1) alors qu'il faut utiliser la représentation de **1** de la **Figure 1** où l'atome de carbone C₇* est repéré.

Q3 : En page 2 du sujet, il y a de nombreuses informations — comme les structures de certains intermédiaires clés et certains renseignements sur leur stéréochimie — sont disponibles. Par exemple, même si la stéréochimie de l'atome de carbone asymétrique relié au vinyle n'est pas donnée dans le synthon **4**, elle l'est dans le synthon **3**. Un candidat astucieux pouvait donc déduire des informations cruciales et utiles pour les Q15 à 23. Dans une étape rétrosynthétique, les « points de déconnexion » sont des liaisons qui doivent être « rompues » : il faut donc pour répondre à cette question repérer les **liaisons** à rompre et non donner le nom d'atomes (par exemple C5, C9, etc.) comme dans les réponses de plus de la moitié des candidats. Comme précisé dans l'énoncé, la numérotation de **1** dans le **schéma 1** est différente de celle dans la figure 1 et dans le nom IUPAC (par exemple pour le C⁷(IUPAC) qui devient ici C⁵) :





Q4 : Les effets stéro-électroniques sont stabilisants, car leur énergie est négative. Les effets stériques sont déstabilisants, car leur énergie est positive.

IPG	IBG	EA
1,7 kJ mol ⁻¹	3,8 kJ mol ⁻¹	- 5,9 kJ mol ⁻¹

Dans le tableau ci-dessus : a = liaison en position axiale de l'autre cycle.

Q5 : Voici les représentations des différentes interactions pour les 3 conformations :

	EA	IPG	IBG
	-5,9 kJ mol ⁻¹	1,7 kJ mol ⁻¹	3,8 kJ mol ⁻¹
la			aucune car pas de C – C axiale
lb			
lc	aucune car pas de C – O axiale	aucune	

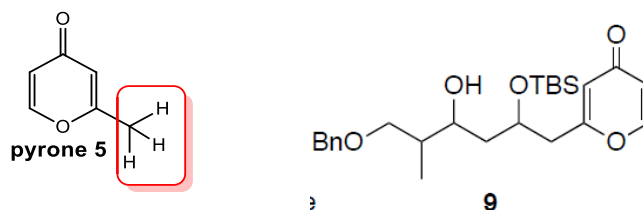
Remarque : pour **Ic** : on compte pour 1 IBG l'interaction gauche à 60° entre une C-C d'un cycle et une C-O d'un autre cycle. Ainsi, la conformation la plus stable est la conformation **la** car c'est la conformation d'énergie minimale.

Conformation	IPG	IBG	EA	Total
la	4	0	2	-5,0 kJ mol ⁻¹
lb	2	2	1	5,1 kJ mol ⁻¹
lc	0	4	0	15,2 kJ mol ⁻¹

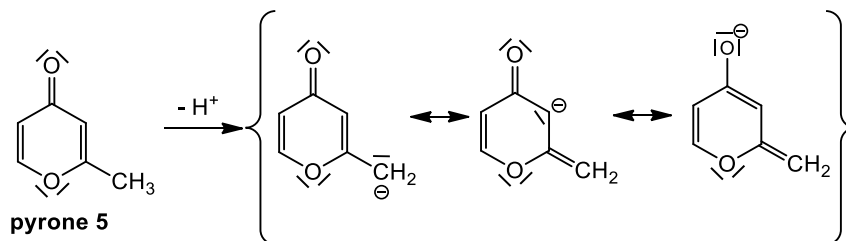
Q6 : RAS

Q7 : La moitié des candidats font l'erreur « classique » de déprotoner un alcool avec une amine, ce qui est impossible.

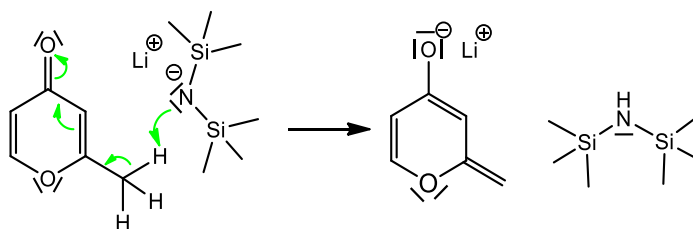
Q8 : Pour l'identification des protons acides de **5**, une indication était donnée dans l'énoncé par la structure de **9**, page 6 (cf. ci-dessous).



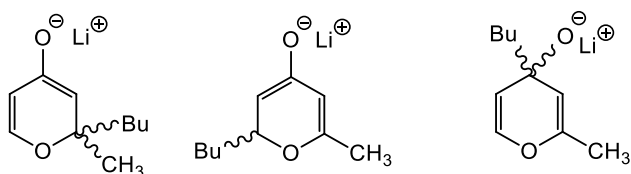
On pouvait justifier l'acidité des protons de la pyrone **5** entourés en rouge ci-dessus par la stabilisation de la base conjuguée par délocalisation électronique.



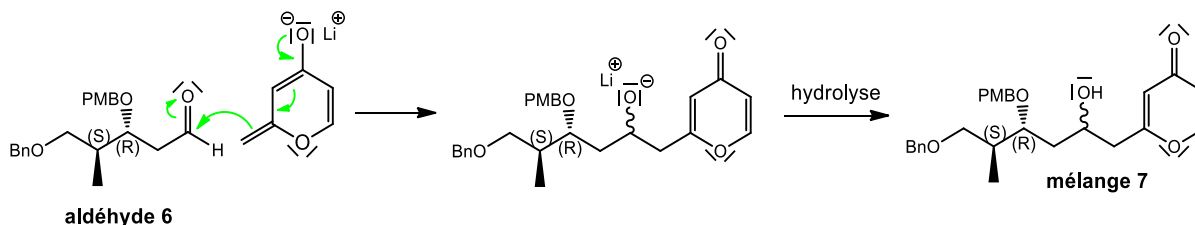
Le mécanisme de la formation de l'énolate de lithium peut être écrit comme suit :



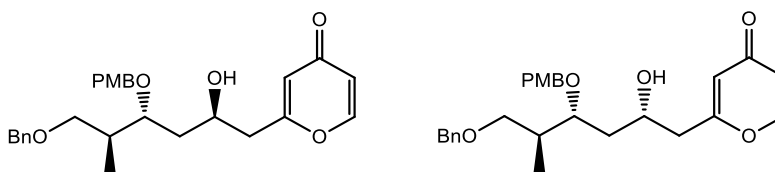
Q9 : Contrairement à LiN(Si(CH₃)₃)₂, base forte très encombrée donc peu nucléophile, BuLi peut réagir comme base forte ou comme nucléophile, on peut donc obtenir les produits suivants :



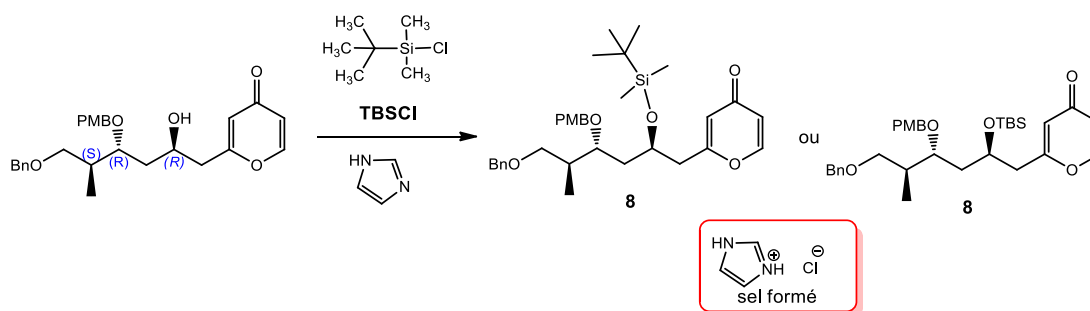
Q10 : Ainsi le mécanisme de la formation du mélange 7 peut s'écrire :



Les deux composants du mélange 7 sont **diastéréo-isomères**, car non superposables et non images l'un de l'autre dans un miroir plan.

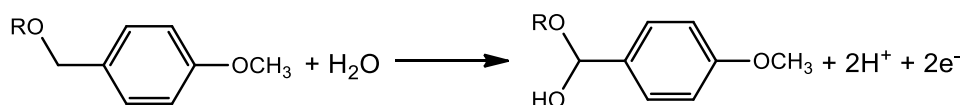
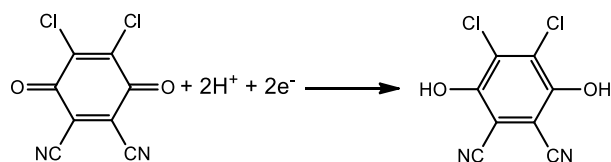


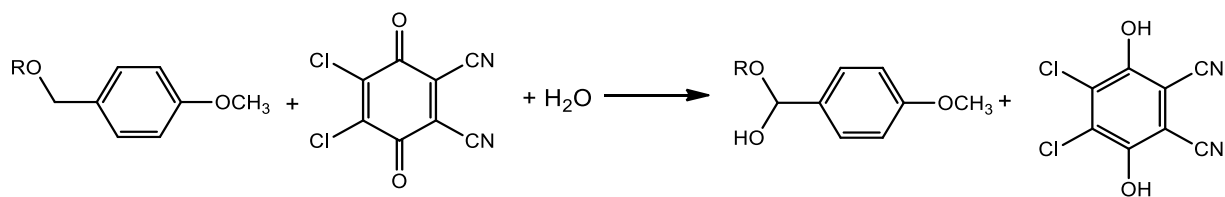
Q11 : La formule du composé 8 est la suivante :



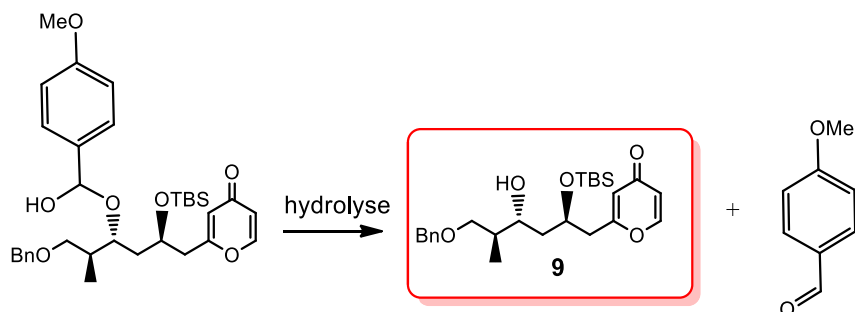
Le temps de réaction de 18h à température ambiante est long, car l'alcool (nucléophile) et le TBSCl (électrophile) sont stériquement encombrés donc peu réactifs par la réaction vue à la Q7 dans laquelle on passe par un atome de silicium pentavalent.

Q12 : Cette question n'a pas eu beaucoup de succès et a donné lieu à beaucoup d'erreurs.





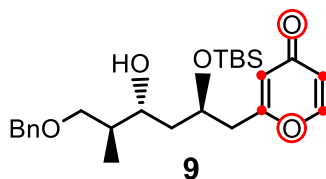
Ensuite, par hydrolyse de l'hémi-acétal, on obtient le composé **9**.



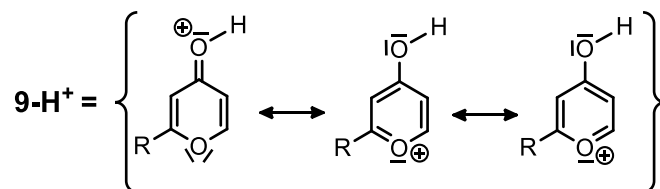
Q13 : Dans la réaction redox vue à la Q12, DDQ = oxydant et **8** = réducteur. Le DDQ permet de faire une déprotection (chimio)sélective de ROPMB sans déprotéger R'OBn. Par une hydrogénation catalytique, on aurait déprotégé les deux alcools (déprotection non sélective).

Q14 : La fonction acétal n'a pas été correctement repérée, et la question de cours qui suivant est restée sans réponse convaincante.

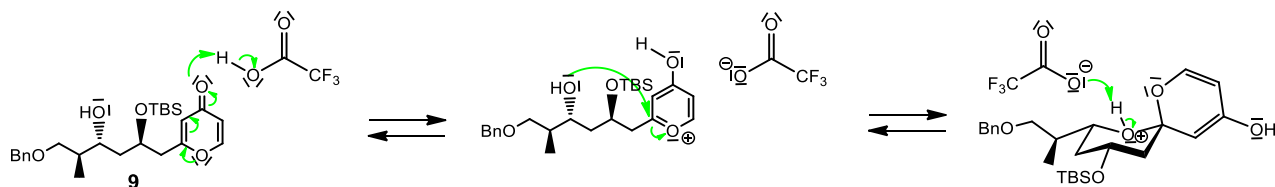
Q15 : les sites de protonation possibles de **9** sont en rouge dans la figure ci-dessous

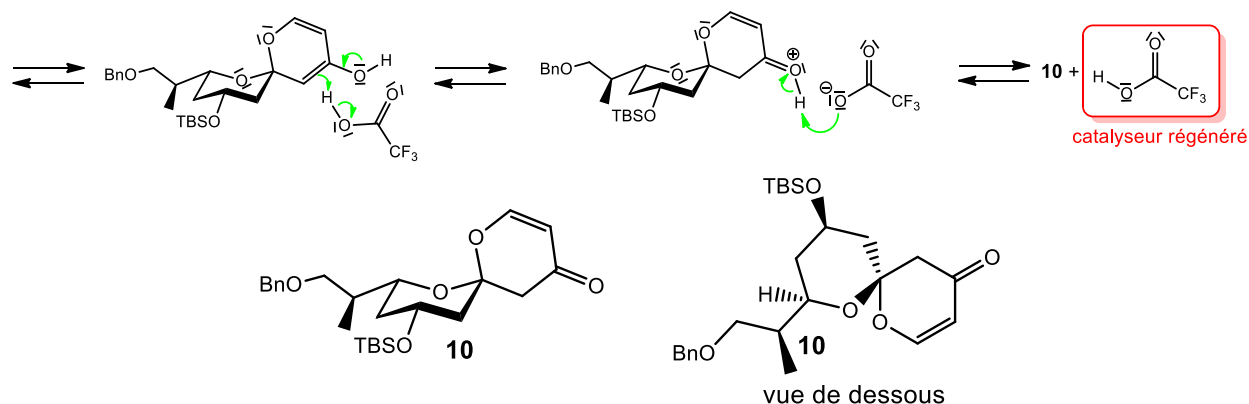


Le site de protonation le plus probable est celui qui conduit à l'acide conjugué le plus stable (stabilisé par délocalisation électronique + caractère aromatique) : c'est l'atome d'oxygène du carbonyle :



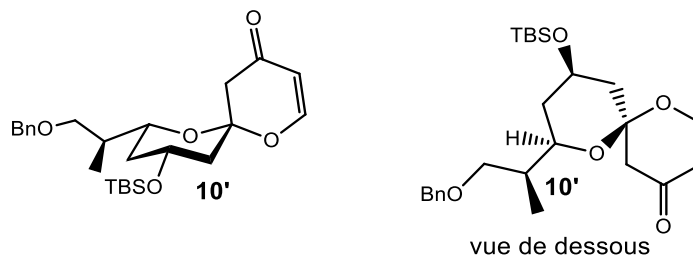
L'écriture du mécanisme de formation de **10** proposé ci-dessous est une question difficile.





Pour la représentation de **10**, on pouvait s'aider de la représentation de **4** en page 2 du sujet.

Q16 : Le temps de réaction étant long, on peut penser qu'en fin de réaction, on est à l'équilibre chimique et donc que le produit majoritaire est le plus stable : on pense ici à un contrôle thermodynamique. On peut proposer comme formule de **10'** :

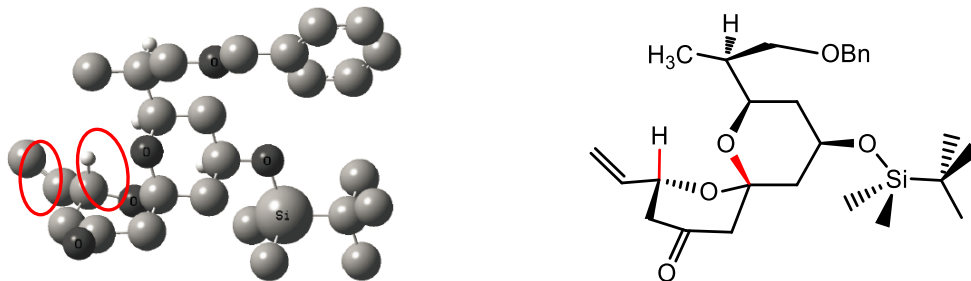


On peut, par exemple, expliquer la différence de stabilité entre **10** et **10'** par le fait qu'on a deux effets anomères pour **10** et un seul pour **10'**, donc **10** est plus stable que **10'**.

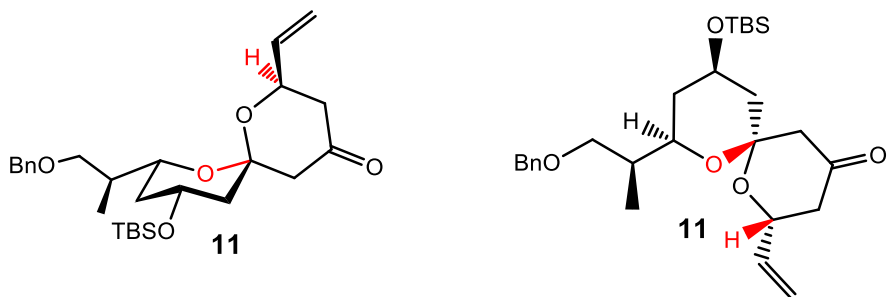
Q17 : Après réaction, environ 50 % de **9** a été transformé en spiroénone **10**. On peut isoler le produit **9** du milieu réactionnel final. La séparation entre **9** et **10** est possible, car ces deux produits ont des structures très différentes donc des propriétés physico-chimiques différentes, par exemple **9** possède une fonction alcool polaire protique que **10** n'a pas. Il est donc a priori possible de les séparer (par chromatographie, distillation, recristallisation, etc.). On répète ensuite la même réaction avec le produit **9** récupéré.

Remarque : Après n itérations, on a un rendement de $1 - (0,5)^n$. Pour $n = 3$, on a $1 - 1/8 = 87,5\%$.

Q18 : Grâce à la **figure 2**, on pouvait remarquer que la liaison C – H entourée en rouge dans la représentation ci-dessous est axiale vers le haut tout comme la liaison C – O entourée en rouge.

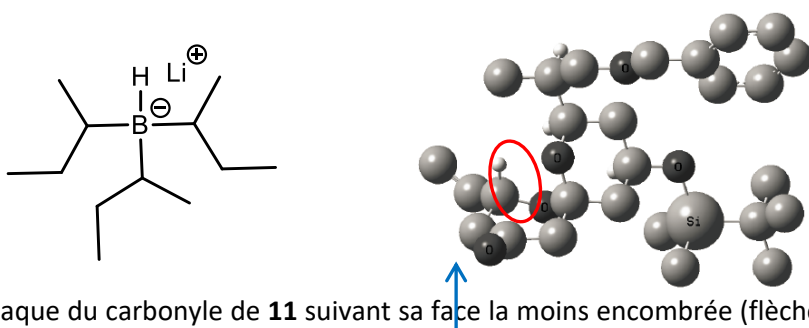


Pour la structure de **11**, on pouvait s'aider de la représentation du synthon **4** en page 2 du sujet :

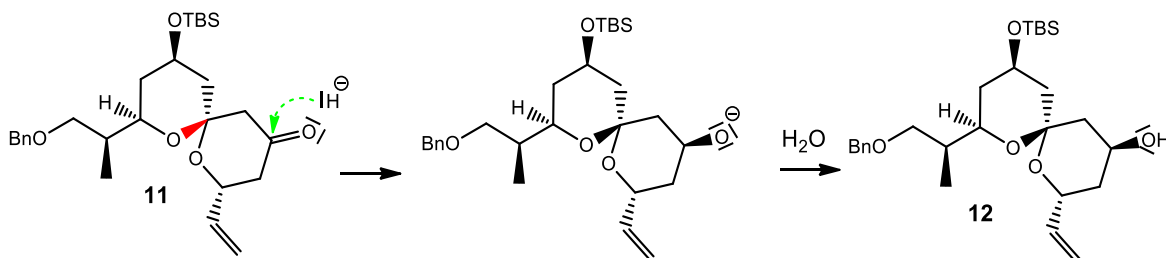


Q19 : L'erreur la plus fréquente dans cette question a été de prendre les charges partielles de la représentation de gauche de la Figure 3 pour des coefficients de la plus basse orbitale vacante.

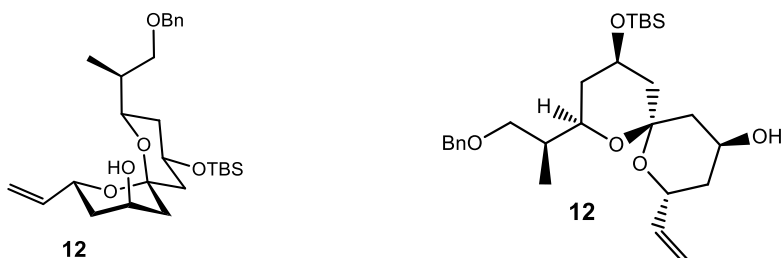
Q20 : le L-Sélectride® (cf. figure de gauche ci-dessous) est un donneur d'hydrure très encombré.

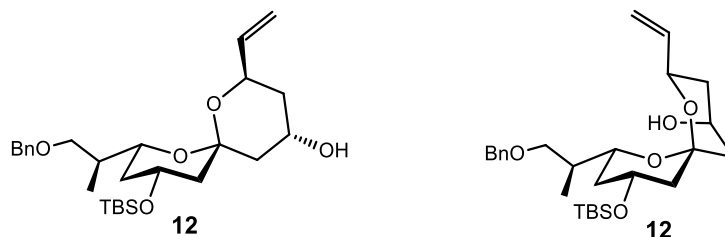


Donc on a donc attaque du carbonyle de **11** suivant sa face la moins encombrée (flèche bleue ci-dessus), soit en anti de la liaison C-O entourée en rouge dans la figure de droite ci-dessus. D'où le schéma simplifié :

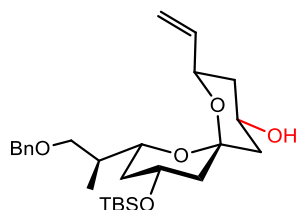


On donne ci-après différentes représentations de **12** :

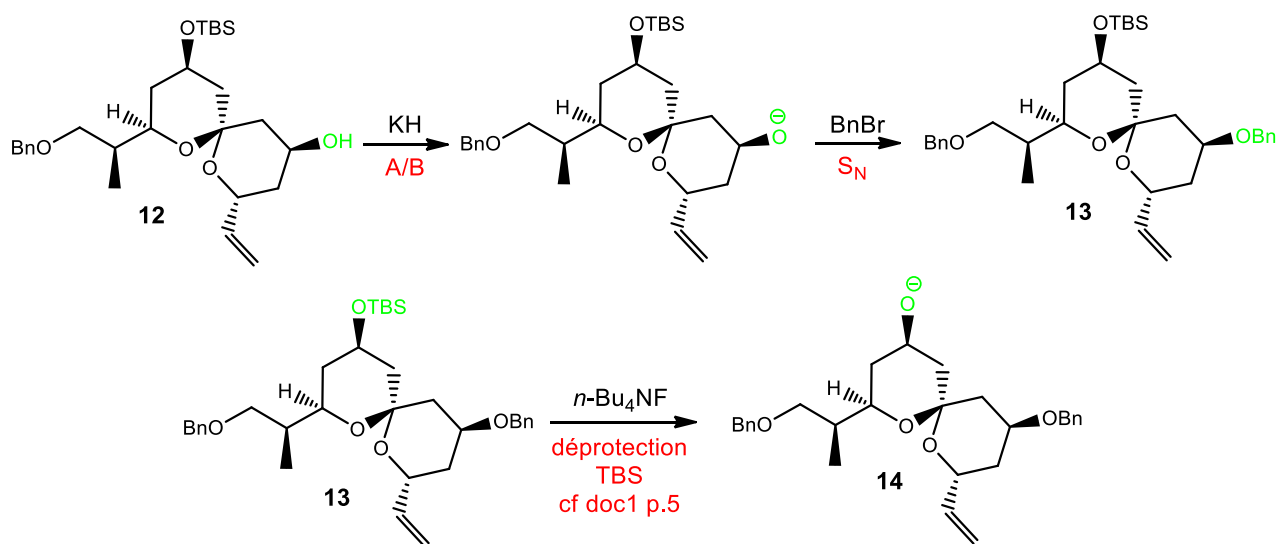




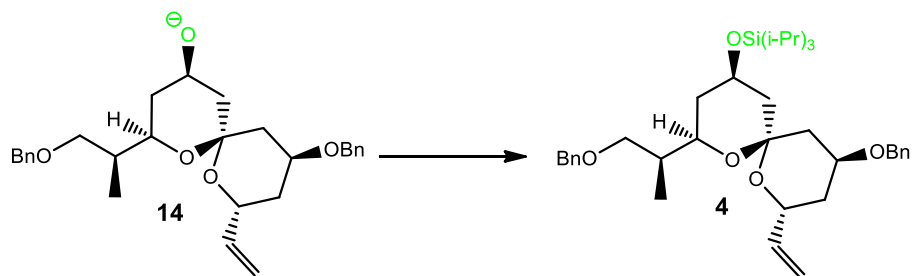
Ce n'est pas l'alcool le plus stable, car il possède un OH **axial**, l'alcool le plus stable aurait été :

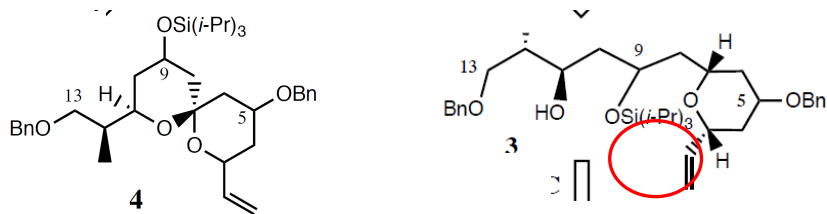


Q21 : Pour la formation des composés **13** et **14**, on peut proposer :

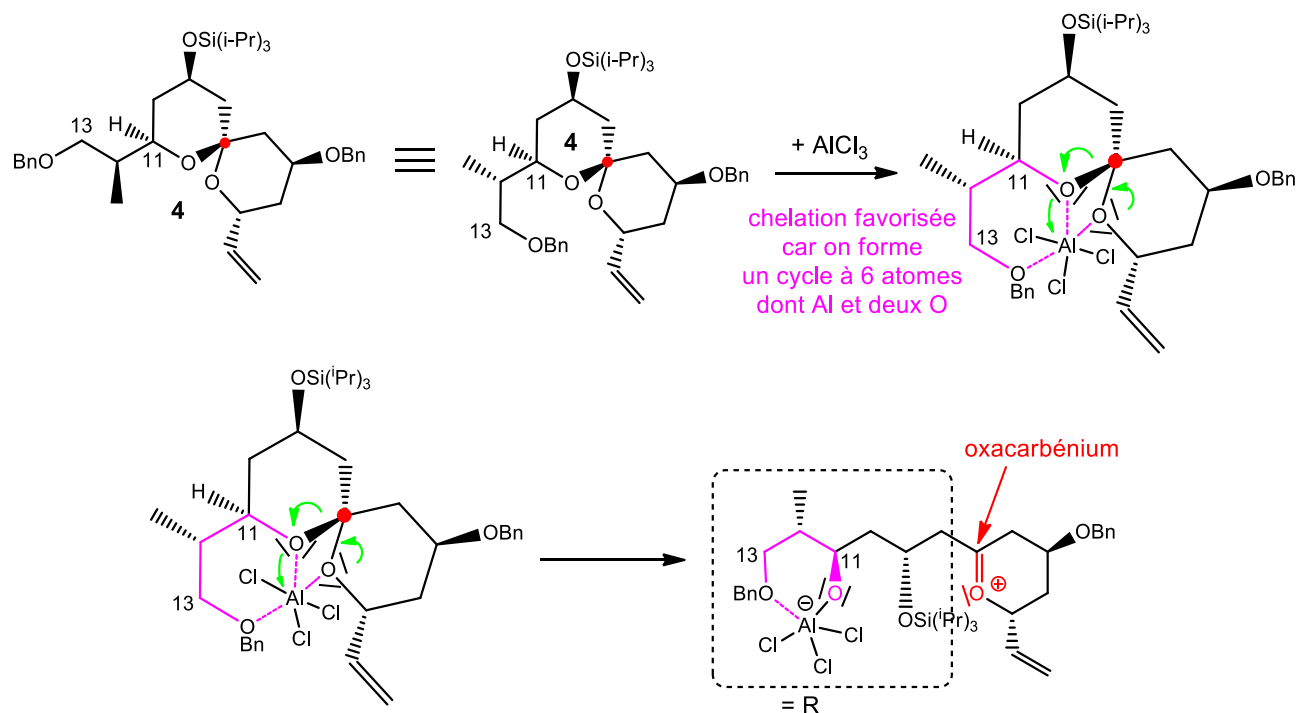


Q22 : D'après le **document 1** p.5 : on fait réagir **14** avec $\text{ClSi}(\text{i-Pr})_3$ dans CH_2Cl_2 en présence d'une base telle que NEt_3 ou imidazole. La formule de **4** sans la configuration des atomes de carbone 9, 5 et 3 est donnée dans le **schéma 1** de l'énoncé p.2 (cf ci-dessous). La configuration de l'atome de carbone C^{3*} est donnée dans la formule de **3** (**schéma 1** de l'énoncé p.2).

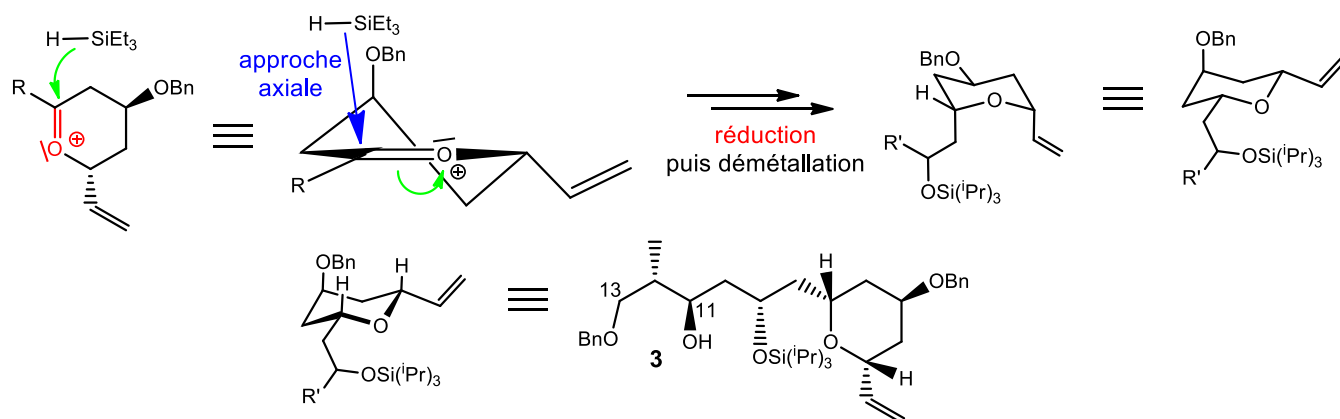




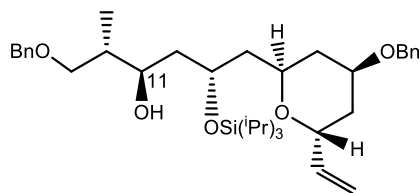
Q23 : On rappelle que l'atome de carbone 7 est l'atome de carbone commun aux deux cycles du composé spiro.



D'où :

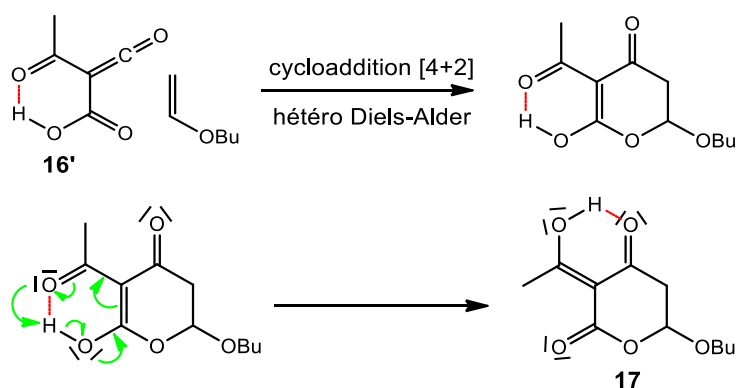


Le produit minoritaire est formé par l'approche suivant l'autre face du cation oxacarbenium

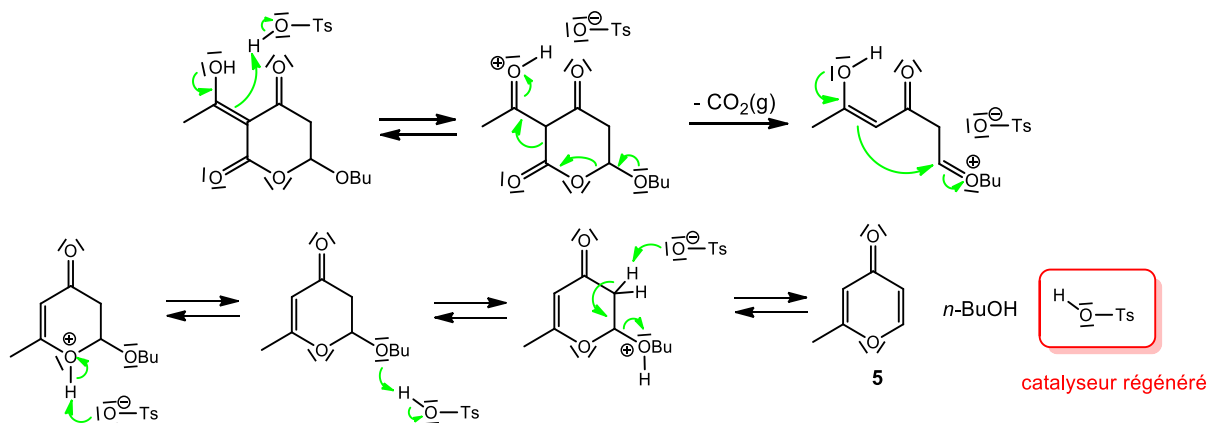


Q24 : Quelques bonnes réponses ont émergé ; il faut penser pour cette séquence (en s'inspirant du document 1 p.5) à protéger d'abord la fonction alcool en C11, avec si possible un dérivé silylé différent de celui déjà présent en C9, avant d'effectuer les transformations fonctionnelles de la double-liaison vinylique pour obtenir l'acide demandé.

Q25 : La majorité des candidats a vu la réaction d'hétéro Diels-Alder, la deuxième étape du mécanisme de formation de **17** a posé plus de problème.



Q26 : Cette question ouverte n'a quasiment pas été traitée par les candidats, ce qui est normal vu la longueur et la difficulté du sujet. On pouvait par exemple proposer le mécanisme suivant pour la formation de la pyrone **5** :



L'iodure d'argent

Q28- 29 -30 -31 : Ces questions classiques ont été dans l'ensemble bien traitées par les candidats

Q32 : RAS

Q33 : l'utilisation de concentration virtuelle a perdu bien des candidats...

Q34 : De manière étonnante, cette question a posé problème dans plus de 75 % des copies. Dans la Q33, on voit que $x_1 = a$. Donc, si $x < x_1 = a$ alors $c = K_s \cdot (C^\circ)^2 / (a - x)$ et si $x > x_1 = a$ alors $c = x - a$.

Q35 : Le schéma du montage demandé doit comporter **deux** électrodes (une électrode de mesure et une électrode de référence) reliées à un voltmètre et plongeant dans la solution aqueuse contenue dans un bécher muni d'un barreau aimanté, une burette tenue par une pince fixée à un statif par une noix de serrage, etc. De plus, le schéma demandé doit être **légendé**.

Q36 : L'allure de la courbe de titrage doit être représentée sur un graphique où apparaissent clairement les grandeurs reportées en abscisses et en ordonnées ainsi que leur unité. Dans le cas étudié, on a en abscisse x (en mol L^{-1}) et en ordonnée ΔE (en V). La courbe de titrage $\Delta E = f(x)$ est une sigmoïde présentant un saut de potentiel pour $x = a$.

Q37 - Q38 : RAS

Q39 : Cette question a posé problème à près de la moitié des candidats. Dans le modèle du cristal parfait, les atomes ou ions sont considérés comme des sphères dures dont les plus proches sont tangentes. La figure 5 indique qu'il y a tangence entre les ions Ag^+ et les ions I^- le long des diagonales des petits cubes d'arête $a/2$: la distance Ag-I demandée est la distance entre les centres des sphères dures modélisant un ion Ag^+ et un ion I^- tangents entre eux. On trouve $d(\text{Ag} - \text{I}) = a\sqrt{3}/2 = 284 \text{ pm} < r(\text{Ag}^+) + r(\text{I}^-)$. La liaison $\text{Ag} - \text{I}$ possède donc un certain caractère covalent.

Q40 : Dans le cas de la phase β on a $a\sqrt{3} = 504 \cdot 7/4 \text{ pm} = 126 \cdot 7 = 700 + 140 + 42 = 882 \text{ pm} > 4r(\text{I}^-) = 216 \cdot 4 = 864 \text{ pm}$. Le modèle ionique est donc possible ici.

Q41 : RAS

Q42 : On a $V_{m,\gamma} = \frac{V}{n_{\text{AgI},\gamma}} = \frac{M_{\text{AgI},\gamma}}{\rho_{\text{AgI},\gamma}} = \frac{(108+127) \cdot 10^{-3}}{5710} \approx \frac{235}{5,7} \cdot 10^{-6} \approx 41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 41 \text{ cm}^3$ et, en appelant N le nombre de maille élémentaire présentes dans le volume V , on a $V_{m,\alpha} = \frac{V}{n_{\text{AgI},\alpha}} = \frac{N \cdot (a_{\text{AgI},\gamma})^3}{2N/N_A} = \frac{N_A \cdot (a_{\text{AgI},\gamma})^3}{2} = \frac{6,0 \cdot 10^{23} \cdot 504^3 \cdot 10^{-3 \times 12}}{2} \approx 3,0 \cdot 125 \cdot 10^{23+6-36} \approx 375 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \approx 38 \text{ cm}^3$.

Q43 : Pour les points $A(T,P)$ et $B(T+dT, P+dP)$ de la courbe d'équilibre entre les phases α et γ de $\text{AgI}(s)$, chacune des deux phases étant pures, on a respectivement $\mu_\alpha(T,P) = \mu_\gamma(T,P)$ et

$$\mu_\alpha(T + dT, P + dP) = \mu_\gamma(T + dT, P + dP).$$

Soit :

$$\begin{aligned} \mu_\alpha(T,P) + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P}\right)_T dP &= \mu_\gamma(T,P) + \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial P}\right)_T dP \\ \Leftrightarrow -S_{m,\alpha} dT + V_{m,\alpha} dP &= -S_{m,\gamma} dT + V_{m,\gamma} dP \end{aligned}$$

Q44 : Pour la transformation physico-chimique d'équation $\text{AgI}_\gamma(s) = \text{AgI}_\alpha(s)$, on a à l'équilibre et à la température d'équilibre $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$:

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r H - T_{\gamma \rightarrow \alpha} \Delta_r S \Leftrightarrow \Delta_r H = H_{m,\alpha} - H_{m,\gamma} = T_{\gamma \rightarrow \alpha} \cdot \Delta_r S = T_{\gamma \rightarrow \alpha} \cdot (S_{m,\alpha} - S_{m,\gamma})$$

Q45 : D'après les Q43 et Q44, on a, à l'équilibre, $\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m,\gamma} - S_{m,\alpha}}{V_{m,\gamma} - V_{m,\alpha}} = - \frac{\Delta_r H(T,P)}{T_{\gamma \rightarrow \alpha} (V_{m,\gamma} - V_{m,\alpha})}$. Si on suppose que $\Delta_r H$ (et donc $\Delta_r S$) varie peu avec T et P dans les intervalles de températures et de pression considérés, on a :

$\Delta P = P - P_{atm} \approx - \frac{\Delta_r H \cdot \Delta T}{T_{\gamma \rightarrow \alpha} (V_{m,\gamma} - V_{m,\alpha})}$ avec $\Delta T = T - T_{\gamma \rightarrow \alpha}$, d'où :

$$\Delta P = - \frac{6700 \times (25 - 147)}{(147 + 273) \cdot (41 - 38) \cdot 10^{-6}} = \frac{6700 \times 122}{420 \cdot 3 \cdot 10^{-6}} \approx 6 \cdot 10^8 \text{ Pa} \gg P_{atm}$$

Comme le critère d'évolution à T et P constantes est $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$, la phase α est stable si pour la transformation physico-chimique d'équation $\text{AgI}_\gamma(s) = \text{AgI}_\alpha(s)$, on a $\Delta_r G(T, P) < 0$. D'après ce qui précède, en posant $P_1 = P_{atm} + \Delta P$, on a $\Delta_r G(T_a, P_1) = 0$. En faisant varier la pression à $T = T_a$ constante, $\Delta_r G(T_a, P_2) \approx \Delta_r G(T_a, P_1) + \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P}\right)_T (P_2 - P_1) = (V_{m,\alpha} - V_{m,\gamma}) \cdot (P_2 - P_1)$.

Comme $V_{m,\alpha} - V_{m,\gamma} < 0$, la phase α est stable si $P_2 > P_1 \approx 6000 \text{ bar}$.

Q46 : La transformation physico-chimique d'équation $\text{AgI}_\gamma(s) = \text{AgI}_\alpha(s)$ s'accompagne d'une expansion des cristaux de $\text{AgI}(s)$ (d'après la Q42, $V_{m,\alpha} = 38 \text{ cm}^3$ et $V_{m,\gamma} = 41 \text{ cm}^3$). Si les cristaux de $\text{AgI}_\alpha(s)$ sont dans une matrice de verre, cette expansion est impossible ce qui bloque la transformation de la phase α en phase γ .

Q47 – 48 : Pour une particule sphérique de rayon r , $E_{\text{surf}} = 4\pi r^2 \sigma$. Pour une mole de AgI , en notant N_φ le nombre de particules sphériques de rayon r_φ dans la phase φ , et V_φ le volume d'une de particule sphérique de rayon r_φ on a :

$$E_{m,\text{surf}}(\varphi) = \frac{N_\varphi 4\pi r_\varphi^2 \sigma_\varphi}{n_\varphi} = \frac{3N_\varphi V_\varphi \sigma_\varphi}{n_\varphi r_\varphi} = \frac{3V_{m,\varphi} \sigma_\varphi}{r_\varphi}$$

Q49 : jamais vu correcte dans une copie.

Q50 – 51 : À l'anode en $\text{Ag}(s)$: $\text{Ag}(s) \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$, à la cathode en graphite : $\frac{1}{2} \text{I}_2 + e^- \rightarrow \text{I}^-$ d'où l'équation de la réaction de fonctionnement $\text{Ag}(s) + \frac{1}{2} \text{I}_2(s) = \text{AgI}(s)$.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r = \Delta_r G^\circ(\text{AgI}(s), T) = -\mathcal{F} \Delta E$$

$$\Leftrightarrow \Delta E = \frac{\Delta_r G^\circ(\text{AgI}(s), T)}{-\mathcal{F}} = \frac{-66200}{-96500} \approx \frac{6,6}{9,7} \approx \frac{2}{3} \approx 0,7 \text{ V}$$

Question quasiment jamais vu correcte dans une copie.

Q52 - 53 – 54 – 55 : Très peu abordées par les candidats, jamais vues correctes dans une copie.

3.1.3. Filière PSI

Remarques générales

Le sujet de la session 2018 avait pour thème le bioéthanol et abordait des thèmes variés de la chimie générale. De nombreuses questions étaient indépendantes, ce qui évitait aux candidats d'être bloqués en