



1/ CONSIGNES GÉNÉRALES

Le sujet de cette année était constitué de deux parties distinctes. La première partie de chimie minérale abordait l'étude physico-chimique du sodium, sa production par électrolyse et son utilisation dans l'accumulateur soufre-sodium ou dans les hydrures. La seconde partie de chimie organique traitait de la synthèse du fragment Nord-Est de la griséoviridine. Ces deux parties couvraient un large spectre des différents thèmes de chimie abordés au cours des deux années de préparation en s'appuyant sur des connaissances et certaines capacités développées notamment en travaux pratiques.

Globalement, les deux parties du sujet ont été traitées de façon similaire d'un candidat à un autre, les mêmes questions d'une copie à une autre étant abordées, les mêmes questions mal ou non traitées. Il s'avère qu'un nombre important de candidats ne maîtrisent pas les notions élémentaires d'acidité ou de basicité, d'oxydoréduction, d'écriture des équations correctement équilibrées ou d'électrophilie/nucléophilie en chimie organique, alors que ces mêmes notions sont le plus souvent introduites dès le secondaire. Au contraire, les thèmes plus actuels et présentés en seconde année tels que la chimie orbitale ou l'étude de cycles catalytiques utilisant les complexes des métaux de transition semblent mieux maîtrisés, ne nécessitant peut-être pas autant de connaissances que les précédents...

Dans l'ensemble, les copies sont correctement présentées et rédigées. Toutefois, la plupart des réponses sont le plus souvent non justifiées ou argumentées à partir des connaissances de cours. On relève également des fautes de grammaire et d'orthographe plus que surprenantes !

2/ REMARQUES SPÉCIFIQUES

PROBLÈME 1 – LE SODIUM

Les questions **Q1** à **Q9** traitent de thèmes très variés autour du sodium : architecture de la matière, cinétiques, solutions aqueuses et thermochimie et sont le plus souvent abordées.

Étude du noyau de sodium

Q1 À de très rares exceptions (confusion entre le numéro atomique et le nombre de masse), la configuration électronique du sodium est correctement écrite. On lit de nombreuses erreurs dans le nom de la famille du sodium : « *alcanes, alcanins, halogène, hydrogénéïdes...* ». Pour la composition du noyau, il y a des confusions entre les nucléons, les protons et les neutrons. Dans certaines copies, les électrons figurent également dans la composition du noyau !

Q2. Il y a de nombreuses imprécisions sur la définition de la demi-vie. Cette notion est par exemple définie comme « *le temps mis par le noyau pour se décomposer de moitié* ». Le choix de ^{24}Na en médecine nucléaire est le plus souvent bien perçu même si pour certains candidats une demi-vie de 2,6 ans « *laissera suffisant de temps pour faire les analyses* » !

Q3. Les équations proposées pour les transformations nucléaires, étudiées dans le secondaire, sont le plus souvent fausses et ne respectent pas la conservation du nombre de nucléons. Dans la plupart des copies, elles ne sont équilibrées qu'en nombre de masse ! Il y a une méconnaissance des éléments de numéro atomique 10 ou 12 et de leur symbole associé. L'expression de la loi de vitesse de décomposition nucléaire est le plus souvent correctement écrite ainsi que la relation entre la constante cinétique et la période.

Q4. C'est une question ouverte qui nécessite d'élaborer un raisonnement devant tenir compte de la dilution de ^{24}Na dans le volume sanguin et de la décroissance radioactive pendant les 6 heures d'attente avant le nouveau prélèvement. Peu de candidats qui se lancent dans un raisonnement parviennent à évaluer le volume sanguin. Malheureusement, la perte de près de 20 % de ce volume sanguin ne semble pas inquiéter les mêmes candidats. Certains précisent que le patient peut même faire « *un don de son sang* » au lieu d'envisager plus simplement une transfusion !

Propriétés physico-chimiques du sodium-soufre

Q5. La plupart des candidats expliquent sans problème les causes de la flottaison du sodium métallique à partir de la densité. Certains y voient un phénomène dû aux liaisons hydrogène. Peu de candidats parviennent à exploiter les données du document 1 pour évaluer la densité du sodium. Quelques candidats confondent la structure cubique centrée proposée avec cubique faces centrées, confondent multiplicité et coordinence, ou écrivent une relation de contact entre les atomes sur la « mauvaise diagonale ». On note aussi des expressions de masse volumique faisant apparaître le volume de l'atome et non celui de la maille cubique.

Q6. L'équation de la réaction du sodium sur l'eau est le plus souvent équilibrée avec des protons H^+ ou encore avec le dioxygène de l'air. Cette réponse ne peut être acceptable que si la solution est aérée. L'expression de la constante d'équilibre pose de sérieuses difficultés. Peu de candidats l'expriment correctement à partir des potentiels standard et de la constante d'auto-protolyse de l'eau. Beaucoup se lancent dans un calcul à partir de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$. Ils expriment et calculent une valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à partir des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ données. Par contre, l'absence d'entropie molaire standard ne gêne pas ces mêmes candidats qui donnent une expression de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à partir des capacités thermiques C_p° ! D'autres calculs, aussi faux que les précédents, s'appuient sur la relation de Van't Hoff. Là encore, l'absence de données

permettant d'estimer la valeur d'une constante d'équilibre ne perturbe pas les candidats qui n'hésitent pas à faire disparaître, lors de l'intégration de cette relation, la constante d'intégration !

Q7. Il s'agit d'une question classique de température de « flamme » pour laquelle la démarche du raisonnement est généralement bien acquise, le chemin fictif étant bien construit, la notion de fonction d'état étant connue. L'étape d'échauffement isobare, le choix des ions et surtout du solvant eau posent plus de problème, conduisant à des valeurs de température démentielle de plusieurs milliers de degrés (de quoi alors vaporiser la solution aqueuse !).

Q8. Il s'agit d'une question très mal traitée. Peu de candidats s'appuient sur les nombres d'oxydation usuels du sodium ou de l'oxygène pour proposer une formule correcte de l'oxyde de sodium. On trouve des réponses extravagantes du type « NaO, NaO₂ ou NaOH... » au lieu de Na₂O ! Parfois, l'oxygène n'apparaît même pas ou la notion d'oxyde est confondue avec celle d'hydroxyde. Le caractère basique de cet oxyde dans l'eau est mis en évidence avec la formation des ions hydroxyde et le changement de couleur. C'est l'origine de cette basicité qui est difficile à interpréter. On relève néanmoins que le virage « rose » de la phénolphthaléine est bien assimilé à un milieu basique.

Q9. Dans la plupart des copies, on trouve des réponses correctes comme « conservation à l'abri de l'air et de l'humidité, par exemple dans l'huile » à côté de de réponses plus exotiques : « passivation du sodium métallique » ou plus surprenantes « conservation à l'étuve à une température supérieure à 100° C » !

Élaboration industrielle du sodium métallique

Q10. On trouve de tout dans les réponses à cette question. Il y a peu d'analyses systématiques en rapport avec la conductivité de la solution, l'état physique « accessible » de l'électrolyte, la faisabilité du processus dans un solvant tel que l'eau. On doit donc se contenter de réponses partielles...

Q11. Le plus souvent, l'allure du diagramme binaire et la nature des phases dans les différents domaines sont correctes. Il subsiste une certaine ambiguïté sur la nature de la phase liquide lorsqu'elle coexiste avec une phase solide. Certains candidats tracent l'allure de diagrammes avec point indifférent pour des solides miscibles, voire de diagrammes liquide-vapeur. Il y a peu de conclusions concernant l'abaissement de la température de fusion ou d'indication d'un point représentatif sur le diagramme où la condition requise pour avoir un électrolyte à l'état liquide était vérifiée.

Q12. L'identification du gaz verdâtre est laborieuse. Le potentiel standard était donné pour le couple redox pour Cl₂(aq)/Cl⁻(aq), ce qui devait amener une réflexion sur la solubilité de ce gaz dans l'eau d'une espèce électriquement neutre telle que le dichlore. On trouve donc pour la nature de ce composé gazeux le

dioxygène, le dihydrogène, le méthane, voire plus surprenant CaCl_2 ou CaCl_3 ... Pour les transformations électrochimiques ayant lieu au niveau des électrodes en fonctionnement, on trouve, en général, à l'anode toutes les transformations pour lesquelles une espèce chimique peut s'oxyder (Na , Ca , H_2O ...), à la cathode, toutes espèces chimiques pouvant se réduire. Il n'y a que très peu de réflexion sur les potentiels standard et la prédominance des espèces chimiques présentes.

Q13. On trouve des erreurs sur la nature des couples redox mis en jeu dans la réaction d'électrolyse. Toutefois, les notions de surtensions anodiques et cathodiques, la résistance interne de l'électrolyte permettant d'expliquer une tension effective bien supérieure à celle prévue par la thermodynamique sont maîtrisées.

Q14. Les candidats traitant cette question prévoient la formation ou de calcium ou de baryum. Cependant, là encore, on peut lire des réponses surprenantes faisant intervenir des impuretés non pas métalliques mais ioniques.

Utilisation du sodium métallique

Q15. Il y a quelques erreurs dans l'attribution des domaines du diagramme E-pH du soufre à l'une de ses espèces chimiques, notamment pour les couples acido-basiques. Pour interpréter la formation de soufre par oxydation de sulfure d'hydrogène H_2S , très peu de candidats mettent en avant les domaines disjoints de cette espèce chimique avec le dioxygène. Aucun ne s'interroge sur la stabilité thermodynamique du soufre en présence de dioxygène. Cette réflexion aurait dû amener une discussion sur un blocage cinétique de cette transformation expliquant l'obtention de soufre et non d'ions hydrogénosulfate ou sulfate comme le laisse supposer le diagramme.

Q16. Rares sont les candidats qui prévoient à l'aide du diagramme la dismutation du soufre en milieu basique. La plupart écrivent des équations de transformations acido-basiques ou des demi-équations redox !

Q17. Il y a de nombreuses erreurs sur l'écriture des schémas de Lewis dont des structures cycliques à l'encontre de la précision de l'énoncé. Les doublets non-liants sont le plus souvent oubliés. La théorie VSEPR est mal maîtrisée, il y a des confusions entre le polyèdre de coordination et la géométrie de la molécule.

Q18. L'équation de fonctionnement de l'accumulateur est le plus souvent écrite à partir des ions sodium et trisulfure. La circulation des porteurs de charge ne fait pas systématiquement intervenir ni les électrons ni les cations sodium.

Q19. Cette question ouverte n'est traitée que dans un nombre très restreint de copies. Il y a de réels embarras à exprimer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à partir des potentiels standard. On constate aussi une difficulté à utiliser les grandeurs standard de réaction pour exprimer une valeur de l'enthalpie standard de formation du sulfure de sodium.

Q20. Peu de candidats se « risquent » à établir la relation entre la capacité et les quantités de matière ou la masse de sodium et de soufre. Les applications ne sont pas réalisées. Dans ces conditions, il ne peut y avoir de discussions sur la faible autonomie de l'accumulateur.

Polarité de la liaison Na-H

Q21. La polarité de l'hydruure de sodium est le plus souvent correcte, la génération de dihydrogène à partir d'eau ou d'un composé acide est bien connue. Parfois, il y a quelques confusions entre hydruure à caractère basique, tel que NaH et ceux à caractère nucléophile, tel que NaBH_4 .

Q22. Il s'agit d'une question le plus souvent correctement traitée lorsque les candidats l'abordent. Le choix des OA à partir des critères énergétiques et de symétrie est évoqué ou implicitement appliqué. Par contre, les niveaux énergétiques (de signe négatif) des OA sont mal positionnés dans certaines copies. Les OA 3p du sodium, n'interagissant pas avec la 1s de l'hydrogène, disparaissent du diagramme des OM.

Q23. Le remplissage des OM est correct à la seule condition que le décompte des électrons de valence du sodium et de l'hydrogène le soit. Ce n'est pas tout le temps le cas. La configuration électronique est écrite dans certaines copies avec les OA du sodium ! La polarité de la liaison Na-H est bien interprétée dès lors où les OM ont été correctement représentée.

PROBLÈME 2 – SYNTHÈSE DU FRAGMENT NORD-EST DE LA GRISÉOVIRIDINE

Stéréochimie de la griséoviridine

Q24. La justification de la chiralité (notion de la classe de terminale) lorsqu'elle est donnée par les candidats est justifiée par le nombre de centres stéréogènes et non par sa définition. Par ailleurs, pour certains, une structure non superposable à son image spéculaire est le plus souvent achirale ! Le classement des substituants en appliquant des règles de Cahn Ingold et Prelog fausses, basées par exemple sur la notion d'électronégativité et non sur le numéro atomique, conduit à des erreurs sur le stéréodescripteur du centre C24.

Obtention du synthon 4

Q25. Il s'agit d'une question le plus souvent bien traitée même si pour certains candidats l'action d'un peracide sur un alcane peut conduire à la formation d'un époxyde ! On relève dans certaines copies la

formation de l'époxyde à partir du propan-1,2-diol transformé en mono-ester sulfonique puis en époxyde avec une base.

Q26. La réactivité de l'acétylure de lithium, analogue à celle d'un organomagnésien, est très mal perçue. Il y a ainsi de nombreuses confusions entre électrophilie et nucléophilie (là encore des notions de terminale). La plupart des candidats justifient l'utilisation d'une atmosphère de diazote pour éviter ou la présence d'eau ou celle de dioxygène ou encore celle de dioxyde de carbone sans toutefois expliciter l'action de ces espèces chimiques sur un organométallique.

Q27. La structure de l'organomagnésien est bien identifiée même si on note parfois l'absence d'halogène lié au magnésium. Par contre, la formation de cet acétylure à partir d'éthyne et d'un organomagnésien de structure simple selon une transformation acido-basique n'est pas maîtrisée. Le plus souvent les candidats cherchent à transformer l'acétylène en bromoacétylène avec des conditions opératoires assez farfelues.

Q28. Le DMSO est le plus souvent identifié comme un solvant (a)polaire, (a)protique (beaucoup d'erreurs étant relevées). On trouve cependant très peu de justifications correctes quant à l'intérêt de ces caractéristiques pour la transformation étudiée.

Q29. La transformation d'un organométallique sur un époxyde est connue. Le mécanisme réactionnel peut poser problème (ouverture de l'époxyde avec le cation lithium ou protonation de l'alcoolate avec l'éthylène diamine !).

Q30. C'est une question très mal traitée. On observe que les protocoles usuels de chimie organique développés en TP à l'issue d'une hydrolyse ne sont pas du tout maîtrisés. Ainsi, on lave les phases organiques, éventuellement avec de l'éther ! Pour enlever des impuretés (lesquelles ?), on sèche les phases organiques le plus souvent à l'évaporateur rotatif ou par distillation hétéroazéotropique ou bien avec NaCl. On purifie une huile par re-cristallisation !

Q31. L'analyse RMN peut être menée à partir d'une structure de l'alcool **6** fausse. Beaucoup de candidats confondent l'attribution du proton de l'alcyne terminale et celle du proton de la fonction alcool, la multiplicité est rarement justifiée par le nombre de protons voisins (notion de terminale).

Q32. Le réactif limitant n'est pas systématiquement recherché. Le calcul du rendement se fait à partir du rapport de la quantité du produit sur la somme des quantités de matière en réactifs !

Q33. L'identification du stéréoisomère **5a** est généralement correcte. Toutefois, le fait que l'on ne puisse pas utiliser un mélange racémique n'est pas très clairement explicité.

Q34. Le caractère basique est le plus souvent confondu avec le caractère acide, d'où les nombreuses erreurs quant à l'interprétation de la basicité de l'imidazole, le plus souvent avec une forme déprotonnée de cette espèce ! Pour les candidats ayant trouvé l'azote responsable de ce caractère basique, on ne trouve pas, en général, de justification. Son rôle, afin d'éviter la formation de HCl, est clairement identifié, mais trop de candidats considèrent que son caractère basique permet de transformer l'alcool en alcoolate.

Obtention du synthon 3 : activation électrophile de la cystine

Q35. La dimérisation, voire la polymérisation, est le plus souvent évoquée au lieu d'analyser la variation du nombre d'oxydation du soufre. On trouve également des substitutions nucléophiles ou encore des réactions acido-basiques.

Q36. De nombreux candidats reconnaissent les conditions d'une acétalisation et non d'une estérification de Fischer en désaccord avec l'indication générale des groupes protecteurs du synthon 3. Ces candidats proposent alors une structure ressemblant à un acétal acyclique d'une fonction acide carboxylique. Lorsque les conditions de formation d'un ester sont connues, de nombreux candidats n'envisagent que l'estérification d'une seule fonction acide carboxylique et non des deux... Le mécanisme de l'estérification/acétalisation est le plus souvent bien écrit. Le rôle de l'APTS est bien vu, son intérêt plus difficilement, quant à la justification des 2,2 équivalents en raison de la protonation des fonctions azotées, elle n'est que trop rarement évoquée.

Q37. L'optimisation de la transformation à l'aide d'un montage Dean-Stark est présentée, le déplacement de l'état d'équilibre alors engendré n'est par contre pas évoqué. La transformation de l'acide carboxylique en chlorure d'acyle afin d'activer l'électrophilie n'est pas systématique.

Q38. C'est une question, dans l'ensemble correctement traitée, lorsque les candidats l'abordent. Le mécanisme de type addition-élimination est connu. La formation de dioxyde de carbone peut poser problème à certains élèves qui envisagent des prototropies improbables et ne font pas intervenir la triéthylamine en tant que base.

Q39. De trop nombreux candidats affirment que l'électrophilie du soufre est renforcée, sans préciser l'atome de soufre concerné. D'autres considèrent que c'est le soufre lié aux deux atomes d'oxygène qui est électrophile en raison de l'apparition d'une charge positive sur cet atome par l'écriture de formes mésomères limites sans réfléchir à la structure du produit formé qui ne devrait pas alors correspondre à celle proposée dans l'énoncé !

Formation du synthon 2 : formation de la liaison S-C

Q40. On trouve la plupart des espèces gazeuses mais pas forcément le méthane attendu. Pour sa formation, là aussi, on a droit à des transformations en tout genre mais pas systématiquement une réaction acido-basique par analogie avec la réactivité des organomagnésiens sur les alcynes terminaux.

Q41. La structure du monomère proposé est rarement un alcène, le plus souvent un alcane ou un alcool. Quand la fonction alcène est présente, la double liaison est souvent substituée par un méthyle surnuméraire. Peu de candidats identifient la fonction acide sulfonique de la résine (alors que dans les questions précédentes l'APTS était évoqué) et son intérêt en tant que précurseur solide facilement éliminable en fin de réaction n'est que trop rarement exposé.

Q42. L'hydrolyse acide de l'éther de silyle, la saponification de l'ester et la stratégie de synthèse nécessitant des étapes de protection et déprotection ne sont que trop rarement précisées.

Macrolactonisation selon la réaction de Mitsunobu

Q43. C'est une question qui nécessite une lecture attentive et une maîtrise du langage. Les candidats éprouvent de nombreuses difficultés pour l'écriture des formes mésomères du DEAD (de structure analogue à une α,β -énone) et l'identification de ses sites électrophiles. Le plus souvent, les doublets non-liants non délocalisables de l'azote sont malheureusement délocalisés pour faire apparaître des charges formelles. La fin du mécanisme n'est pratiquement pas représentée, les candidats ne parvenant manifestement pas à comprendre les termes employés pour le décrire.

Q44. La structure de la lactone est le plus souvent correcte, sauf quelques erreurs sur sa stéréochimie.

Aminocarbonylation

Q45. C'est une question de « reprise » du sujet pour de nombreux candidats qui écrivent pour la plupart une équation correcte de la réaction d'aminocarbonylation à partir du cycle catalytique. La nature de la catalyse mise en jeu n'est pas évidente, sûrement à cause d'une méconnaissance des symboles « PPh_3 » représentant le ligand organique triphénylphosphine qui permet une dissolution du catalyseur dans la plupart des solvants organiques usuels.

Q46. C'est une question assez bien traitée mais on peut noter quelques erreurs sur le calcul des degrés d'oxydation des complexes du palladium et certaines confusions dans la dénomination des actes élémentaires du mécanisme.

Q47. Le début d'énoncé aidait grandement pour répondre à cette question.

Q48. L'influence de l'électronégativité sur l'énergie des OA est maîtrisée pour la plupart des candidats. On relève toutefois un certain nombre d'erreurs sur le remplissage des OM ce qui induit alors des erreurs sur l'indice de liaison.

Q49. Il y a de nombreuses erreurs sur les schémas de Lewis de CO. Les électrons de valence ne sont pas correctement décomptés, la répartition des doublets et l'application de la règle élémentaire de l'octet sont des plus hasardeuses. Il est alors difficile à bon nombre de candidats de justifier par ce modèle la coordination de ce ligand *via* l'atome de carbone.

Q50. Les orbitales frontalières sont correctement identifiées par les candidats ayant correctement traité la question **Q48**. Cependant, la schématisation des phénomènes de donation et de rétro-donation pose de sérieuses difficultés.