

1/ CONSIGNES GÉNÉRALES

Le sujet de chimie de cette année, de difficulté raisonnable, comportait deux parties d'importance sensiblement égale et abordait de nombreuses notions traitées dans le programme de chimie des deux années de CPGE. La calculatrice était autorisée. Le sujet amenait à traiter de nombreux aspects de la chimie tels que la chimie orbitale, l'oxydo-réduction, l'acido-basicité, la cinétique, la thermodynamique, la cristallographie et bien sûr la chimie organique sous ses divers aspects (mécanismes, réactifs, structures, caractérisations spectroscopiques RMN et IR...). Le sujet était assez équilibré, proposant des thèmes suffisamment variés et des questions de différents niveaux de difficulté, tout en incluant des documents intéressants et facilement exploitables, pour peu que l'on prenne le temps de les lire. En effet, les candidats gagneraient à lire en entier le sujet. De plus ils ne sont pas obligés de commencer par la partie I. Environ 2/3 des candidats ont commencé par la partie I.

Les deux problèmes ont été abordés par quasiment tous les candidats et ont été traités de manière équivalente, tant sur le plan quantitatif que qualitatif. Par ailleurs, l'étude documentaire n'a pas, en général, posé de problèmes aux élèves. Ceux-ci ont souvent bien analysé les documents et ont su en extraire les informations pertinentes. Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été correctement donnée à chaque question. L'existence de nombreuses parties indépendantes et beaucoup de questions de cours ont donné aux élèves la possibilité d'assurer un minimum de points. Les copies sont assez satisfaisantes, mais les questions traitées et/ou bien réussies et les questions non abordées et/ou mal traitées sont souvent identiques d'une copie à l'autre.

Le bilan est satisfaisant et positif : les candidats de PC ont acquis un niveau acceptable en chimie minérale et en chimie organique au cours de leur préparation. 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. Il reste quelques thèmes où les notions font défaut : c'est le cas de l'oxydoréduction, où l'utilisation d'outils : la relation de Nernst ou les enthalpies conventionnelles standard de demi-équation, reste très approximative.

Les copies sont généralement bien présentées mais la rédaction manque cruellement de rigueur. Des efforts non négligeables (écriture lisible, justification des réponses, résultats encadrés...), dont les correcteurs tiennent compte dans l'attribution de points de présentation, ont été réalisés par une grande majorité des élèves. On ne peut qu'inciter les futurs candidats à suivre cet exemple. Toutefois, une certaine rigueur quant au langage scientifique utilisé, une cohérence et une justification complète sont exigées, même pour des questions classiques très proches du cours.

2/ REMARQUES SPÉCIFIQUES

Le premier problème est consacré à l'étude physico-chimique des espèces radicalaires et plus particulièrement au radical hydroxyle. Les connaissances d'atomistique, de construction, d'exploitation de diagrammes d'orbitales moléculaires, d'oxydoréduction, de cristallographie, de thermodynamique et de cinétique sont sollicitées au cours de cette étude. Des documents portant sur la présentation des radicaux, la spectroscopie RPE, les potentiels redox standard, apparent et biologique, la radiolyse impulsienne, viennent en complément des connaissances acquises en CPGE ou nécessitent une lecture analytique pour répondre à certaines questions.

PROBLÈME 1 : autour du radical hydroxyle

Partie I – Approche théorique et détection expérimentale du radical hydroxyle

- Q1.** Si l'écriture des configurations électroniques et l'identification des orbitales de valence sont correctes, la notion de nombres quantiques associés à une orbitale semble peu connue : très peu de candidats ont su donner correctement les triplets (n, l, m_l) pour les différentes OA. Beaucoup de candidats associent, à l'OA, un quatrième nombre quantique (m_s). Certains candidats ont perdu beaucoup de temps à énoncer les règles de Klechkowski, Hund et Pauli alors que celles-ci n'étaient pas demandées.
- Q2.** Question généralement bien traitée. Les élèves connaissent la représentation des OA et les règles de combinaison. Néanmoins, l'étude des symétries a parfois été trop exhaustive.
- Q3.** Si le caractère liant/non liant/antiliant des OM est généralement bien précisé, il n'en est pas de même pour le caractère σ ou π des OM. Alors que les élèves placent les électrons dans les OM du diagramme, ils oublient souvent de les placer dans les OA. La configuration électronique de HO^\bullet n'est pas souvent donnée et de trop nombreux élèves ont ajouté, à tort, un électron (l'électron célibataire représenté par le point) à ceux de valence de O et H.
- Q4.** Peu de réponses sont en corrélation avec le diagramme d'OM. Les candidats se contentent d'évoquer la différence d'électronégativité entre O et H pour expliquer la polarité du radical et peu d'élèves justifient correctement le fait que O soit porteur de l'électron célibataire.
- Q5.** Hormis quelques résultats très farfelus, l'indice de liaison est calculé correctement. Par contre, la justification du caractère stable ($I \neq 0$) du radical vis à vis de la dissociation n'est que très rarement donnée.
- Q6.** La structure de Lewis est généralement bien écrite. Mais la comparaison entre formalisme de Lewis et théorie des OM est souvent incomplète.
- Q7.** Le calcul de la longueur d'onde d'absorption maximum est généralement bien mené. Néanmoins, l'identification de la transition électronique correspondante pose un réel problème à certains candidats qui ne s'appuient pas sur les indications fournies dans l'énoncé.
- Q8.** Question souvent mal traitée ou traitée de façon très incomplète. La plupart des candidats expliquent correctement pourquoi l'observation du radical est délicate. Mais, il y a de nombreuses confusions entre la notion d'instabilité (thermodynamique) et celle de réactivité et temps de vie (cinétique). La différence entre les points de vue thermodynamique et cinétique ne semble donc pas être bien maîtrisée. Par ailleurs, concernant le décalage spectral, rares sont les candidats qui évoquent les limites des appareils de mesure ou la différence pouvant exister entre une valeur calculée théoriquement et une valeur mesurée expérimentalement.
- Q9.** Question traitée correctement pour la partie portant sur l'intérêt de la RPE. En ce qui concerne l'intérêt de travailler à basse température, une confusion entre considérations cinétiques et thermodynamiques est encore notable. Par ailleurs, beaucoup de candidats proposent des réponses farfelues invoquant l'« effet Doppler », l'« agitation thermique » ou une « stabilité du champ magnétique à basse température ».
- Q10.** La comparaison entre radicaux hydroxyle et hydrosulfure ne pose pas de problème particulier. Le choix de la technique de détection expérimentale liée à la vibration de la liaison OH et à son domaine spectral est parfois plus délicat, certains candidats choisissant la RMN.

Partie II – Réactivité du radical hydroxyle en milieu biologique

- Q11.** Question très bien traitée. La présence du point représentant l'électron célibataire n'a pas porté à confusion pour l'écriture des demi-équations électroniques.
- Q12.** Question mal traitée. Peu de candidats précisent clairement la signification de E° . Les notions de grandeurs intensives/extensives restent très vagues et sont souvent inversées.

Q13. Question très mal traitée. La plupart des candidats se contentent d'une simple somme des potentiels standard, ce qui est souvent totalement incohérent avec leur réponse à la question précédente où ils identifient bien E° comme étant une grandeur intensive...

Q14. Question souvent mal traitée ou limitée à la seule écriture de l'équation de la réaction de dimérisation. Néanmoins, la notion de quantitativité de réaction est bien comprise dans l'ensemble. Les candidats ayant correctement traité le calcul de la constante d'équilibre parviennent en général à interpréter, à partir de l'analyse de la structure électronique du radical, le caractère quantitatif de la réaction.

Q15. Question mal traitée. Si l'écriture des demi-équations électroniques ne semble pas poser de problème, il n'en va pas de même pour l'utilisation des outils d'étude des réactions redox (relation de Nernst, enthalpie conventionnelle standard de demi-équation, calcul de constante...). Trop de candidats font apparaître la concentration en eau sous le logarithme. Par ailleurs, les élèves ne répondent que rarement et de façon explicite à la totalité de la question posée (expression de E° pH puis calcul de E°), ce qui montre que la lecture du **document 4** n'est souvent que partielle...

Q16. L'écriture de l'équation de réaction acido-basique est correcte. La justification quantitative du caractère négligeable de la quantité de $O^{\bullet-}$ n'apparaît malheureusement que trop rarement. En effet, beaucoup de candidats prévoient de façon qualitative et non quantitative, la prédominance du radical hydroxyle devant sa base conjuguée sans établir la valeur numérique du rapport des concentrations à l'état d'équilibre.

Q17. Question généralement bien traitée. Néanmoins, on regrettera la malhonnêteté de certains candidats qui retrouvent la valeur du pK_a du couple sur la base d'expressions et de calculs faux.

Q18. La relation entre grandeurs standard de réaction et le lien entropie/désordre sont généralement bien connus. Cependant, il est à noter qu'un certain nombre de candidats relie le signe de l'entropie standard de réaction à l'exothermicité de la réaction ou à sa spontanéité. Beaucoup proposent également des réponses trop rapides et stéréotypées, en évoquant par exemple « *une augmentation du nombre de moles de gaz* ».

Q19. Question mal traitée, toujours en raison d'une mauvaise maîtrise des outils d'étude des réactions d'oxydoréduction. Il y a une réelle difficulté pour certains à établir la relation entre le potentiel standard d'oxydoréduction E°_{vi} et le pK_a du couple acido-basique.

Q20. Question plus ou moins bien traitée. La comparaison entre potentiels standard apparents, pour montrer que le radical hydroxyle est le plus oxydant, est correctement réalisée.

Partie III – Génération du radical hydroxyle par radiolyse de l'eau

Q21. Question relativement bien traitée. La notion d'isotope est bien assimilée. Certains élèves ont néanmoins évoqué une différence en termes de nombre d'électrons ou de protons. On déplore toujours la malhonnêteté de certains candidats qui trouvent une valeur de constante de réaction exacte alors que son expression est fautive ainsi que le manque de jugement critique d'autres qui ne s'étonnent pas d'avoir une constante de vitesse négative !

Q22. Question souvent mal traitée. Le fait que H_2O et O_2 soient les réactifs qui permettent la formation des radicaux par ruptures homolytiques n'a pas toujours été compris. L'écriture du processus homolytique conduisant à la formation de HO_2^\bullet est, le plus souvent, absente.

Q23. Les élèves ayant pris la peine de lire les documents ont traité cette question correctement. La comparaison du domaine spectral d'observation de la Streak-Camera et de la longueur d'onde d'absorption du radical hydroxyle ne pose pas de problème majeur. Toutefois certains candidats évoquent à tort, pour ce problème de détection, la résolution temporelle de la caméra.

Q24. Souvent bien traitée. Mais, de trop nombreux élèves ont ajouté des protons côté réactifs pour équilibrer leur équation de réaction.

Q25. Le fait que HO[•] doive d'abord être formé pour pouvoir réagir sur CO₃²⁻ n'a été que rarement évoqué. Le tracé de l'allure du spectre d'absorption est généralement correct.

Partie IV – Production du radical hydroxyle en photocatalyse

Q26. Des réponses correctes à cette question, mais également des propositions farfelues. On trouve souvent des réponses basées sur des « économies d'énergie » ou évoquant la « chimie verte ». L'élargissement au domaine du visible et l'utilisation possible du rayonnement solaire ont été, néanmoins, parfois évoqués.

Q27. Question généralement bien traitée mais trop souvent de façon incomplète. On rencontre néanmoins des erreurs dans la détermination du degré d'oxydation du cérium ou de sa configuration électronique.

Q28. La maille de type cfc est le plus souvent correctement représentée, mais il y a confusion entre les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, d'où des erreurs dans les calculs menés aux questions suivantes. La coordinence cation/anion ou anion/cation est confondue dans certaines copies avec le nombre de motifs appartenant en propre à la maille cubique. La valeur de la coordinence demeure le plus souvent injustifiée.

Q29. Le calcul de la masse volumique a été souvent bien traité.

Q30. Contrairement au calcul du rayon cationique, la détermination de la valeur de la compacité s'est souvent révélée problématique.

PROBLÈME 2 : synthèse de l'oséltamivir

Partie I. Synthèse industrielle du phosphate d'oséltamivir

Q31. La représentation de l'énantiomère d'une molécule ne pose pas de problème. En revanche, définir la chiralité est plus difficile. Beaucoup de candidats justifient la chiralité par la simple présence de centres stéréogènes ou asymétriques.

Q32. Pas de problème en général.

Q33. Question bien traitée dans l'ensemble. Cependant, les bandes de vibration ne sont pas systématiquement attribuées à des liaisons mais souvent à des groupes caractéristiques comme le carboxyle.

Q34. Beaucoup d'erreurs dans le schéma de Lewis où le doublet non-liant sur l'atome de soufre manque souvent. Un nombre non négligeable de candidats a traité SO₂Cl₂ au lieu de SOCl₂ ! Donner la géométrie VSEPR et la valeur des angles à partir du schéma de Lewis pose aussi d'énormes problèmes. De plus, il n'y a souvent pas de relation entre la géométrie et les angles proposés. Par exemple, la géométrie déduite de la théorie VSEPR de type AX₃E est le plus souvent associée à une géométrie tétraédrique et non pyramidale. Beaucoup de candidats oublient d'expliquer la polarité de SOCl₂ par la polarisation des liaisons due aux différences d'électronégativité et par la géométrie particulière autour de l'atome central de soufre.

Q35. Question assez bien traitée dans l'ensemble.

Q36. La majorité des candidats n'ont pas su dire que la fonction créée est un acétal (ou cétal). L'élimination de l'eau (à l'aide d'un appareil de Dean-Stark) et l'utilisation d'un acide ont souvent correctement été citées dans les conditions opératoires. En revanche, de façon surprenante, de nombreux candidats ont oublié de mentionner l'utilisation de la propanone comme réactif ! Une autre erreur fréquente a été de proposer un diol à la place de la propanone. »

Q37. Question assez bien traitée dans l'ensemble même si un nombre non négligeable de candidats a proposé le mécanisme et non l'équation de réaction. La triéthylamine sert encore trop souvent à déprotoner l'alcool malgré les valeurs de pKa des couples acido-basiques fournies !

Q38. Question très mal traitée dans l'ensemble. La majorité des candidats n'ont pas compris que **6** est un alcoolate. De nombreux candidats ont envisagé une réaction d'élimination sans s'interroger suffisamment sur la formule de **7** et l'indication du texte (« *produit bicyclique 7* »). Il s'ensuit une discussion stérile sur le choix de la base qui permet de former sélectivement l'alcoolate **6**, une base de pKa suffisamment élevée par rapport au pKa d'un alcool/alcoolate et non nucléophile pour éviter une substitution nucléophile sur le mésylate.

Q39. Question mal traitée dans l'ensemble. Les candidats parlent souvent de protection de l'alcool. Les mêmes candidats n'hésitent pas à ajouter que le mésylate étant un bon nucléofuge, l'électrophilie de l'alcool a été ainsi activée. Aucune contradiction dans ces propos n'est relevée, ce qui dénote une non-maîtrise des notions de protection ou d'activation ou plus simplement du langage. Très peu de candidats ont en fait été capables d'analyser le **document 11** correctement pour en tirer les informations utiles.

Q40. La structure de **7** a souvent été donnée mais sans stéréochimie ou avec une stéréochimie fautive.

Q41. Question assez bien traitée dans l'ensemble même si les 3 structures de résonance ne sont pas toujours présentes. Le non-respect de l'octet pour l'azote est l'erreur la plus fréquente.

Q42. Question très mal traitée dans l'ensemble. Peu de candidats ont compris que **8bis** est un régioisomère de **8** et non un stéréoisomère de **8**.

Q43. Question dont la réponse dépend de la bonne lecture du **document 12** bien traitée dans l'ensemble.

Q44. Question bien traitée dans l'ensemble.

Q45. Question sans réelle difficulté bien traitée dans l'ensemble.

Q46. Question très mal traitée dans l'ensemble. La première partie de la réponse quant au choix d'une alternative à l'ammoniac est contenue dans le **document 13**. Il semble très difficile aux candidats de proposer des séquences réactionnelles de plus de 2 étapes.

Q47. Question bien traitée dans l'ensemble même si certains candidats attribuent le signal observé au proton de la fonction amide et non à celui de la fonction alcène.

Partie II. Modification de Karpf et Trussardi

Q48. Question très mal traitée dans l'ensemble. Si la plupart des candidats ont su proposer le benzaldéhyde comme réactif, très peu ont été capables d'expliquer le principe et le rôle de la distillation hétéroazéotropique dans cette réaction.

Q49. Question bien traitée dans l'ensemble. Certains candidats proposent quand même une configuration *R* ou *S* !

Q50. Question peu traitée dans l'ensemble. Le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium est, pour certains, de déprotonner l'amine primaire en amidure, ce qui est en désaccord total avec les pKa... Le mécanisme a été vu 2 ou 3 fois sur un volume de 220 copies.

Q51. Question assez bien traitée quand elle a été abordée....

La structure de **18** n'a pas posé de problème aux candidats qui ont traité cette dernière question. À noter que la présentation de la synthèse du phosphate d'oséltamivir à partir de **14** pouvait aider les candidats à proposer une séquence réactionnelle viable pour répondre à **Q46**.