

1/ PRESENTATION DU SUJET ET CONSIGNES GENERALES :

Le sujet de cette année comportait deux parties d'importance égale et abordant de nombreuses notions traitées dans le programme de chimie des deux années de CPGE.

Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été correctement donnée à chaque question.

La première partie est consacrée à l'étude physico-chimique de l'iode et de ses dérivés. Les connaissances d'atomistique, de cristallographie, de thermodynamique, de cinétique et d'électrochimie (diagramme E-pH et électrolyse) sont sollicitées au cours de cette étude.

La deuxième partie aborde une synthèse d'un fragment d'un anti-cancéreux, le *laulimalide*. A travers cette synthèse, de nombreuses transformations chimiques étudiées au cours des deux années de préparation sont ainsi mises en application : oxydation d'alcools en acide et estérification, analyse IR et RMN, ozonolyse, réduction « ménagée » d'ester, cycloaddition de type Diels-Alder, substitution nucléophile. En fin de sujet, une réflexion est menée sur quelques mécanismes de réactions nécessitant une bonne maîtrise du cours.

Enfin, quelques questions s'appuient sur des techniques de laboratoire acquises en travaux pratiques : préparation d'une solution aqueuse et de la verrerie adéquate, mesure de pouvoir rotatoire.

On note qu'une majorité de candidats obtiennent généralement plus de points sur la seconde partie de chimie organique. Toutefois, si les transformations chimiques (conditions opératoires, mécanismes...), abordées en seconde année, sont généralement bien connues des candidats, il n'en est pas forcément de même pour celles de première année (mécanisme et justification du type de substitution nucléophile, SN1/SN2, par exemple). Enfin, certaines (rares) copies ne traitent exclusivement que l'une ou de l'autre de ces deux parties.

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 ainsi qu'une justification complète sont exigées, même pour des questions classiques très proches du cours.

On conseille donc aux étudiants de bien étudier l'ensemble du programme des deux années de préparation et de consacrer, à chacune des parties de l'épreuve, autant de temps lors de la composition. En effet, certaines questions faciles d'une partie, pour lesquelles des réponses concises sont attendues, n'ont pu être traitées simplement parce que le candidat consacre plus de temps à l'une des deux parties ou répond à des questions non posées. De nombreuses parties étant indépendantes, il est possible d'en traiter un certain nombre sans avoir abordé ou résolu celles qui précèdent.

2/ REMARQUES SPECIFIQUES :

1.1 Atomistique

Il s'agit d'un ensemble de questions sans aucune réelle difficulté. On regrette cependant :

- des erreurs sur la détermination de la configuration électronique de l'iode ;
- une incohérence entre la configuration et le nombre d'électrons de valence de cet élément ;
- une méconnaissance du nom de la famille d'éléments chimiques à laquelle appartient le diiode ; les réponses, parfois rencontrées, sont : « halogénoalcane », « alcalin », « lanthanide »...

La notion de nombre d'oxydation n'est pas maîtrisée. C'est notamment flagrant dans la question **1.6** où les demi-équations redox sont souvent mal équilibrées. La valeur du nombre d'oxydation minimal (-I) est le plus souvent correctement donnée et justifiée. Il n'en va pas de même pour celle du nombre d'oxydation maximal (+VII) !

1.2 Etude du diiode solide

Les notions de cristallographie sont correctement assimilées. Il subsiste néanmoins, chez certains candidats, une confusion entre :

- solides moléculaires et ioniques ; la maille d'une structure de type NaCl est ainsi souvent représentée ;
- nombre d'entités de diiode appartenant en propre à la maille et la coordinence.

L'estimation de l'énergie d'interaction entre deux molécules de diiode, à partir de l'enthalpie standard de sublimation, est très rarement abordée. Beaucoup de réponses sont fausses car beaucoup de candidats oublient de considérer que l'interaction calculée met en jeu deux molécules !

1.3 Etude thermodynamique de la solubilité du diiode dans l'eau pure

L'équation traduisant l'équilibre de mise en solution aqueuse du diiode et la solubilité sont très souvent erronées. On trouve ainsi des réponses où la solubilité n'est pas homogène à une concentration molaire ! Certains candidats cherchent à faire apparaître des ions iodure ou iodate qui ne pourraient provenir, respectivement, que d'une réduction ou d'une oxydation du diiode et non d'une mise en solution dans l'eau du diiode !

Les expressions des potentiels chimiques d'un solide pur et d'un soluté infiniment dilué sont correctement écrites. Elles permettent ainsi de traiter avec succès la dernière question de cette sous-partie.

1.4 Etude thermodynamique de la solubilité du diiode en présence d'ions iodure à 298 K

On note une grande disparité de réponses dans cette sous-partie due à :

- un manque de rigueur dans le calcul des électrons de valence et donc des doublets d'électrons de l'anion triiodure ;
- un manque de maîtrise de la théorie VSEPR permettant de prévoir la géométrie autour de l'atome central ;
- une non maîtrise, à nouveau, de la définition de la solubilité.

1.5 Etude cinétique d'une réaction mettant en jeu les ions triiodure

La verrerie nécessaire à la constitution de la solution aqueuse de propanone est souvent bien maîtrisée. Les calculs relativement simples des concentrations initiales posent manifestement plus de problèmes et induisent alors des erreurs sur la dégénérescence de l'ordre observée.

La détermination de l'ordre partiel par rapport aux ions triiodures est mal justifiée alors qu'il s'agit d'un ordre nul. L'observation d'une droite conduit trop fréquemment à un ordre de 1 dans certaines copies ! L'analyse de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour la détermination des deux derniers ordres ne pose pas de réelles difficultés pour les candidats ayant traité correctement les questions précédentes.

La définition d'un mécanisme par stades est rarement mentionnée ou juste. La détermination de la loi de vitesse à partir du mécanisme pose alors de réelles difficultés aux candidats utilisant l'AEQS (appliquée, en outre, à tort à AH^+). La tautomérie entre **A** et **B** est le plus souvent bien cernée.

1.6 Diagramme E-pH de l'iode à 298 K

Le calcul (simple en posant les bonnes approximations) du pH d'une solution aqueuse est toujours aussi problématique. Il ne suffit pas d'appliquer une formule de cours sans en vérifier la validité !

L'attribution des domaines du diagramme E-pH conduit à de fréquentes inversions, entre l'ion iodate et son acide conjugué notamment. La détermination du potentiel de frontière entre le diiode et les ions triiodure ne tient pas compte du choix de la convention de frontière. La détermination de la pente de la droite frontière s'appuie fréquemment sur des demi-équations redox mal équilibrées. L'interprétation des phénomènes chimiques (dismutation du diiode) grâce au diagramme conduit à des équations erronées.

Les deux dernières questions sont très mal traitées et notamment le calcul de la constante d'équilibre d'oxydoréduction.

1.7 Formation des ions triiodure

Rares sont les candidats qui comprennent que les ions ne peuvent être formés que par électrolyse à partir de la solution d'iodure de potassium. Les réponses alors données à cette dernière partie relèvent bien plus du hasard que d'une simple réflexion sur les réactions d'électrolyse.

Partie 2 : le laulimalide

Les candidats ont traité les différentes questions de manière très progressive, en étant rarement bloqués. Il y avait, en effet, de nombreuses possibilités de reprendre la synthèse étudiée.

Il est cependant très étonnant de constater que peu de candidats réussissent à avoir la totalité des points sur des mécanismes aussi simples et classiques que celui de la réaction d'estérification ou de SN1. Il reste donc de nombreux progrès à faire dans ce domaine.

2.1 Etude stéréochimique du (-)-citronellole

On note de nombreuses erreurs dans la représentation spatiale du **(-)-citronellole**. Peu de candidats justifient leur réponse pour la configuration du centre asymétrique par un classement selon les règles de Cahn Ingold et Prelog des 4 substituants.

La notion de pouvoir rotatoire est mal maîtrisée et les réponses restent évasives : « *cette molécule dévie un rayon lumineux qu'on envoie vers la gauche* ».

2.2 Transformation du (-)-citronellole

Les erreurs relevées précédemment dans la représentation spatiale du **(-)-citronellole** réapparaissent pour les structures de **3** et **4**.

L'attribution des signaux de RMN est très peu justifiée avec l'analyse des intégrations relatives et de la multiplicité. Il est vivement recommandé pour ce type de questions de représenter la molécule et d'attribuer les signaux observés aux différents protons sans modifier les notations imposées par l'énoncé.

L'écriture du mécanisme de la réaction d'estérification n'est pas maîtrisée pour beaucoup de candidats. Favoriser la formation de l'ester par déplacement d'équilibre en éliminant l'eau formée n'est manifestement pas une évidence pour tous.

2.3 Ozonolyse et tritylation

On rappelle que la triéthylamine n'est pas une base assez forte pour permettre la formation d'un alcoolate. Le mécanisme de type SN1, mettant en jeu l'alcool **5** nucléophile et se justifiant par la grande stabilité du carbocation issu du chlorure de trityle, est correctement écrit dans de trop rares copies.

2.4 Action de l'hydrure de diisobutylaluminium

Les données spectroscopiques sont correctement exploitées pour cette question.

2.5 Formation du cycle dihydropyranyle

Il y a de nombreuses erreurs quant à la relation d'isomérisation entre **11** et **11 bis**. Il ne s'agit pas, en effet, de régioisomères mais d'isomères de constitution ou de fonction.

Les électrons π sont correctement dénombrés pour le méthanal. Mais ce n'est pas systématiquement le cas pour le 1-méthoxybuta-1,3-diène. La réponse à cette question conditionne le succès aux suivantes.

La structure de **10** a été judicieusement déterminée par de nombreux candidats qui s'appuient sur les structures-repères proposées dans la suite de l'énoncé.

2.6 Ether d'énol silylé

On note, dans l'écriture du mécanisme de formation de l'énolate, certaines erreurs quant à la circulation des doublets d'électrons.

Le mécanisme de formation de **12** s'appuie sur celui de la réaction de crotonisation en milieu basique (soit de type E1cb).

2.7 Réarrangement

L'indication de l'énoncé « réaction d'ordre 1 » est le plus souvent synonyme, pour un grand nombre de candidats, de mécanisme en une seule étape ! La SN1 est donc rarement perçue.

2.8 Fonctionnalisation de chaîne

Le mécanisme de type addition-élimination mené sur un chlorure d'acyle est généralement bien maîtrisé. Il en va de même du rôle de la pyridine pour la transformation de **16** en **17**.

La suite de cette sous-partie est correctement traitée. Un nombre non négligeable de candidats se trompent cependant sur la configuration de la double liaison C=C de **19** alors que la structure de **21** présentant cette même stéréochimie est proposée dans l'énoncé.

Le mécanisme de l'hydrolyse de **19**, mettant en jeu à nouveau une SN1, est le plus souvent mal écrit et incomplet.

2.9 Formation et réactivité du sel d'Eschenmoser

C'est une sous-partie abordée par de nombreux candidats avec un certain succès. La seule difficulté majeure est dans l'écriture du mécanisme de formation du sel d'Eschenmoser.

Cependant, l'observation des composés **21** ou du *laulimalide* aurait dû éviter aux candidats de nombreuses erreurs dans l'agencement de la chaîne carbonée du fragment C1-C14.