

Mines Chimie PC 2009 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Yannick Spill (ENS Ulm) et Claire Besson (ENS Ulm).

Le sujet de cette année est composé de deux problèmes totalement indépendants, l'un de chimie générale, traitant de l'arsenic, l'autre de chimie organique centré sur différentes voies de synthèse d'une phéromone, la frontaline.

Le problème de chimie générale est partagé en plusieurs parties indépendantes.

- On commence par une description de l'atome d'arsenic, suivie de quelques considérations de géométrie moléculaire autour de la molécule d'arsine AsH_3 .
- Ensuite, on étudie brièvement la cinétique de décomposition de l'arsine.
- Les questions, jusqu'alors classiques et sans difficultés, se compliquent assez rapidement dans la partie cristallographie qui traite d'une structure hexagonale compacte d'arséniure de nickel. Il est dommage que cette partie ne soit pas suffisamment détaillée pour être abordable par la majorité des candidats.
- La dernière partie de ce problème propose plusieurs méthodes de détermination de la température de transition entre deux formes allotropiques de l'anhydride arsénieux. Ces méthodes utilisent de la thermodynamique des équilibres solide-liquide, des mesures de solubilité et pour finir, des mesures de potentiel dans une pile électrochimique. D'un bon niveau, cette partie demande des connaissances solides en chimie générale et exige de rester concentré pour choisir avec soin les méthodes de résolution appropriées.

Le problème de chimie organique, après quelques considérations de stéréochimie, propose trois méthodes de synthèse de la (–)-frontaline.

- La première synthèse, assez classique, repose sur un couplage de type synthèse malonique.
- La seconde fait intervenir une réaction de Diels-Alder.
- Enfin, la dernière est la seule à prendre en compte l'aspect stéréosélectif de la synthèse autour d'une addition nucléophile sur un carbonyle encombré, en précisant l'angle préférentiel d'attaque sur la fonction carbonyle lors d'un contrôle orbitalaire.

Le sujet de cette année fait appel à l'ensemble du programme de chimie de prépa, en utilisant notamment des notions que l'on ne rencontre pas fréquemment dans un sujet de concours. Assez long, il est aussi d'un très bon niveau : seuls les élèves maîtrisant parfaitement le cours pourront aborder la majorité du sujet.

INDICATIONS

Partie A

- 7 Pour justifier l'anomalie d'évolution de la première molécule, il faut réfléchir à toutes les liaisons intermoléculaires possibles.
- 8 Pour qu'une molécule soit soluble dans un solvant, il faut que les interactions solvant-solvant et les interaction solvant-soluté soient du même type.
- 10 On s'aidera d'un tableau d'avancement.
- 14 Il y a une forte déformation de la structure, ce qui signifie que le modèle est approximatif.
- 15 Les sites octaédriques sont dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$, au centre de deux triangles équilatéraux inversés formant un octaèdre.
- 16 Dans la structure NaCl, comment sont reliés les octaèdres de coordination ?
- 17 On pourra utiliser ici la relation de Van't Hoff.
- 18 Grâce à un cycle thermodynamique, on donnera une relation entre les enthalpies de fusion des deux cristaux et l'enthalpie de transition des changements deux formes solides.
- 19 Utiliser le point triple A sur le diagramme (P, T).
- 20 Redémontrer la relation de Clapeyron.
- 23 Utiliser l'égalité des pressions aux points triples B et C du diagramme (P, T).
- 26 Faire un cycle thermodynamique pour trouver une relation entre l'enthalpie libre de dissolution des deux formes allotropiques.

Partie B

- 34 La configuration absolue des deux carbones asymétriques n'est pas indépendante.
- 35 Penser à un acétal.
- 43 Penser à une synthèse malonique.
- 45 On a une décarboxylation comme pour la synthèse malonique.
- 47 Il faut penser ici à une addition nucléophile de l'oxygène de la fonction carbonyle.
- 59 On considère un contrôle frontalier, le recouvrement total doit être maximum.
- 63 Les deux voies d'attaque ne sont pas strictement équivalentes.
- 64 Choisir la face d'attaque la moins encombrée dans la conformation représentée.

LES CONSEILS DU JURY



Comme le sujet 2008, le sujet 2009 était composé de deux parties totalement indépendantes, chacune d'elle comprenant diverses sous-parties pouvant être abordées séparément :

La première partie était consacrée à l'étude de dérivés de l'arsenic : étude des propriétés de l'élément arsenic, de la molécule d'arsine AsH_3 , de la cinétique de décomposition de l'arsine en phase gaz, de la structure du solide cristallin $\text{NiAs}_{(s)}$ et des changements d'état de l'anhydride arsénieux (thermodynamique et solutions aqueuses).

La deuxième partie était consacrée à l'étude d'une synthèse de la front-line. De très nombreux points du programme étaient ainsi abordés, comme par exemple la stéréochimie de molécules cycliques et acycliques, la réactivité des composés carbonylés (formation d'un cétal cyclique, synthèse malonique, stéréochimie d'une addition nucléophile, etc), la régiosélectivité d'une réaction type Diels-Alder, les bases de la spectroscopie RMN ^1H etc.

Comme tous les ans, de très nombreuses questions font appel à des notions de base du programme. Nous invitons donc les futurs candidats à poursuivre leurs efforts pour maîtriser ces notions de base, efforts qui seront bien plus payants que du « par coeur » voué de toute façon à l'échec. De manière générale, les candidats doivent comprendre qu'affirmer n'est pas démontrer. Donc lorsqu'il est clairement demandé une justification dans une question, toute réponse sans cette justification est bien-sûr nulle et non avenue.

Cette année, le jury a constaté un léger mieux dans l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique et réitère ses recommandations de 2008 : pour une « grosse » molécule, on peut omettre les doublets non-liants des parties non-réactives (i.e. non-réactives dans toutes les étapes du mécanisme réactionnel), mais tous les doublets non-liants des parties réactives doivent impérativement être écrits pour toutes les étapes.

Sans cela, les mécanismes réactionnels n'ont aucun sens. Ainsi, plus de 80% des candidats du concours 2009 n'ont pas écrit correctement un mécanisme aussi simple que celui de la saponification d'un ester (3 étapes seulement !!), et ce malgré la mise en garde du rapport du jury 2008 [...].

Le sujet de cette année étant particulièrement long, le jury a été particulièrement impressionné par la pertinence et la qualité de la rédaction de certain(e)s candidat(e)s, où la concision des réponses n'empêchait nullement une rigueur irréprochable. Que ces brillant(e)s candidat(e)s soient ici félicité(e)s.

La présentation des copies est toujours globalement correcte. Nous rappelons que la numérotation des questions selon l'ordre indiqué sur le sujet doit être systématique.

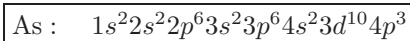
Le jury réitère son conseil d'utiliser de la couleur (pour les flèches réactionnelles) pour rendre les mécanismes réactionnels plus lisibles.

A. L'ARSENIC

1 L'arsenic est le 33^e élément du tableau périodique. Son isotope stable a un nombre de masse de 75. Le numéro atomique caractérise le nombre de protons d'un élément, tandis que le nombre de masse donne le nombre total de nucléons dans le noyau. Ainsi, l'isotope de l'arsenic possède **33 protons et $75 - 33 = 42$ neutrons**.

Les isotopes sont des atomes ayant le même nombre de protons, mais qui diffèrent par leur nombre de neutrons. Des isotopes ont donc le même numéro atomique et représentent le même élément chimique, mais ils diffèrent par leur nombre de masse (nombre de nucléons dans le noyau).

2 On détermine la structure électronique d'un atome en utilisant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkowski. La structure électronique de l'arsenic dans son état fondamental est :



L'état d'un électron est caractérisé par quatre nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ, m_s . D'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons d'un même atome diffèrent d'au moins un nombre quantique.

La règle de Klechkowski donne l'ordre de remplissage des orbitales atomiques pour obtenir l'état fondamental d'un atome : on remplit les orbitales atomiques par valeurs de $(n + \ell)$ croissantes. En cas d'égalité sur la valeur de $n + \ell$, on remplit en premier l'orbitale atomique de n le plus petit.

3 D'après la configuration électronique déterminée à la question précédente, la valeur de n , la plus grande parmi les orbitales atomiques contenant des électrons, est $n = 4$ ce qui indique que **l'arsenic est sur la 4^e ligne** (ou période).

Les éléments d'une même colonne du tableau périodique ont la même configuration électronique de valence. Les électrons de valence de l'arsenic sont $4s^2 4p^3$. L'arsenic possède donc 5 électrons de valence. Compte tenu des éléments de transition entre les orbitales s et p , l'arsenic est sur **la 15^e colonne** du tableau périodique.

4 Les électrons de valence de l'arsenic sont $4s^2 4p^3$. **Les ions les plus stables sont ceux pour lesquels la configuration électronique ne contient que des orbitales atomiques totalement remplies.** C'est le cas pour

- As^{3+} dont la configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
- As^{5+} dont la configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

Lors de l'ionisation d'un atome, on enlève les électrons en commençant par les couches les plus externes. Ainsi, ici on retire en premier les électrons de la couche $n = 4$, $4p$ puis $4s$.