

Chimie

Présentation générale du sujet

Le sujet de cette année comporte trois parties indépendantes. La première consiste à étudier quelques synthèses et électrosynthèses de l'acide oxalique et de ses dérivés puis à exploiter certaines propriétés. La deuxième partie analyse l'influence de la température sur quelques grandeurs thermodynamiques associées à différents acides. Le dernier volet étudie la structure et les propriétés d'un composé aromatique de première importance, le furane. Les notions mises en jeu font appel à de nombreux domaines abordés dans le programme de première et de seconde année des classes préparatoires (acido-basicité, oxydo-réduction, cristallographie, diagrammes potentiel-pH et diagrammes d'Ellingham, aromaticité, substitutions nucléophiles, déshydratations...).

Les compétences évaluées dans cette épreuve sont :

- l'étude de la mise en œuvre de quelques procédés industriels ou de laboratoire (nature et choix des électrodes lors de titrages à courant nul ou au cours d'électrosynthèses, mise en évidence de la polarité ou des propriétés requises pour le solvant, rôle du bain électrolytique support, technique de recristallisation...);
- la maîtrise des paramètres physico-chimiques des processus mis en jeu (choix des température et pression de travail, durée des procédés, intervention de catalyseur ou de réactifs sélectifs...);
- les analyses critiques de divers résultats expérimentaux (réalisation de titrages rédox ou acido-basiques et exploitation des résultats, réflexion sur la précision des mesures et sur le nombre de chiffres significatifs, analyse d'informations en spectroscopies RMN et IR...);
- la proposition de modèles théoriques et leur confrontation aux données expérimentales (modélisation de systèmes délocalisés par la méthode de Hückel, comparaison des critères théoriques et expérimentaux concernant la description de l'aromaticité);
- la maîtrise du vocabulaire scientifique adapté (nature du contrôle, adéquation nomenclature-structure, descripteurs stéréochimiques...);
- l'analyse de la logique d'une synthèse organique dans le but d'atteindre une molécule-cible (l'acide 3-oxobutanoïque, l'acide 2-éthylbutanoïque) et la justification des choix effectués (ordre et nature des transformations);
- la mise au point d'un protocole opératoire (pour extraire et purifier un produit) et l'analyse critique de procédés expérimentaux dans le choix des réactifs et des conditions requises.

Analyse globale des résultats

Les première et ultime parties du sujet ont été traitées de manière équivalente, mais les prestations sont bien meilleures dans la partie à dominante organique. La partie intermédiaire a été très peu abordée.

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

Les candidats possèdent des connaissances solides : la loi de Hess est appliquée avec justesse, les conditions opératoires des transformations organiques usuelles sont correctement précisées, les mécanismes sont justement formalisés, l'approche orbitale des réactions est maîtrisée, les conditions expérimentales sont prises en compte dans les modélisations.

En revanche, l'analyse critique des résultats obtenus est rare (nombre de candidats n'apportent aucune justification à l'absence de point d'inflexion du titrage, peu de candidats relient le déblindage prononcé d'un signal RMN au caractère aromatique du composé, la métastabilité des acides organiques est rarement signalée...).

De même les candidats ont des connaissances qu'ils ne savent pas justifier ou adapter au problème précis qu'il leur est posé (la prise en compte de la double acidité lors du titrage de l'acide oxalique, la réactivité du furane dans la réaction de Diels-Alder, la régiosélectivité de la substitution électrophile).

Enfin, le vocabulaire scientifique n'est pas suffisamment maîtrisé (la nomenclature systématique en chimie organique) et la rigueur fait parfois défaut (le critère de Hückel relatif à l'aromaticité n'est pas exprimé avec la précision souhaitée, les approximations utilisées dans le calcul de pH ne sont pas toutes justifiées).

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux candidats

Partie I - L'acide oxalique

IA – Électrosynthèses autour du dioxyde de carbone

L'espèce intermédiaire (I) est souvent représentée par un seul schéma de Lewis. Sa géométrie n'est pas toujours donnée et justifiée.

Le volume molaire du magnésium est rarement déterminé même lorsque la maille cristalline est représentée.

La nomenclature associée au groupe « oxo » et au suffixe « ate » n'est pas toujours connue.

La synthèse multi-étapes de l'acide 3-oxobutanoïque est rarement proposée même lorsque la structure est précisée.

I.B – Solutions aqueuses d'acide oxalique

La détermination de la concentration de l'acide oxalique est souvent erronée, en raison de la non prise en compte de la double acidité. La vérification de la valeur initiale du pH de la solution aqueuse n'est pas toujours menée à bien. L'oubli le plus fréquent concerne le facteur de dilution et les vérifications des hypothèses sont souvent incomplètes.

L'établissement de la frontière du couple $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HCOOH}$ n'est pas réalisé en raison des difficultés éprouvées dans la détermination du potentiel standard à partir des données tabulées.

La superposition des diagrammes potentiel-pH de l'acide oxalique et de l'eau est très peu exploitée. L'intervention de facteurs cinétiques (pourtant fréquente en oxydo-réduction et en chimie organique !) est rarement signalée.

La détermination du volume équivalent du titrage rédox est souvent fautive, y compris lorsque l'équation support du titrage est correctement établie.

Partie II - Thermodynamique de quelques réactions de dissociation d'acides dans l'eau**II.A – Grandeurs thermodynamiques associées aux réactions**

Les valeurs tirées des données tabulées sont très souvent correctement calculées.

II.B – Influence de la température

Le lien entre la variation de la constante avec la température et la loi de Van't Hoff (et donc la valeur de l'enthalpie standard de réaction) n'est pas toujours observé.

Les propositions de synthèses multi-étapes - même partielles - sont rares.

L'analogie entre les courbes tracées sur la figure 4 et les diagrammes d'Ellingham est très rarement effectuée.

La délimitation des domaines de prédominance des espèces acido-basiques n'est pas établie, même qualitativement.

Partie III - Quelques aspects de la chimie des composés du furane**III.A – Aromaticité du furane**

Le critère de Hückel n'est pas toujours énoncé avec la rigueur souhaitée.

La valeur relative de l'intégrale coulombienne n'est pas toujours reliée à l'électronégativité de l'élément impliqué dans la délocalisation.

III.B – Quelques synthèses du furane

Le mécanisme de substitution nucléophile n'est pas toujours justifié, même de manière succincte.

La catalyse acide n'est pas toujours prise en compte dans la proposition de mécanisme de passage de l'aldopentose au furfural.

III.C – Quelques utilisations classiques du furane

La description des propriétés requises du solvant (le THF en l'occurrence) dans une synthèse magnésienne est confuse.

Les produits de nitration sont rarement indiqués, de même que le caractère « désactivant » du groupe nitro.

La relation de diastéréoisomérisation entre les produits « endo » et « exo » de la réaction de Diels-Alder n'est pas toujours signalée, de même que leur achiralité.

III.D – Synthèse de polyesters furaniques

La caractérisation de l'aromaticité par l'analyse RMN est rarement évoquée.

Le principe de la recristallisation n'est pas toujours précisé.

La structure du polymère est en général bien établie.

Conclusions

Le jury peut se réjouir qu'un nombre important de candidats concourent au groupe Centrale-Supélec avec un degré de préparation très sérieux et apprécie de mettre en valeur un nombre non négligeable de copies de très grande qualité.

Le jury encourage l'analyse critique des résultats qui sont établis et le discernement, dans l'application précise à un problème précis, des connaissances acquises pendant les deux années de préparation.