

Chimie

Présentation du sujet

Le sujet de cette année comporte deux parties indépendantes. La première est consacrée à la caractérisation de la stéréoisométrie en chimie organique et à la synthèse asymétrique. La seconde partie consiste à étudier quelques propriétés physico-chimiques de deux diastéréoisomères, les acides maléique et fumarique. Les notions mises en jeu font appel à de nombreux domaines abordés dans les programmes de première et seconde années des classes préparatoires (acido-basicité, solubilisation, diagrammes binaires, électrochimie, cristallographie, activité optique, groupes carbonyle, alcène, ester...).

Le sujet fait appel à la fois à des questions de cours (ou d'application directe du cours), à des études nécessitant davantage de réflexion et à des points directement liés au domaine expérimental.

Les compétences évaluées dans cette épreuve sont :

- l'étude de la mise en œuvre de quelques techniques de laboratoire, recristallisation, électrolyse, titrages acido-basiques ;
- la maîtrise des paramètres physico-chimiques des processus mis en jeu, influence de la structure chimique et des quantités de réactifs utilisées dans une stratégie de synthèse (applications en chimiosélectivité et en régiosélectivité), rôle de la température dans la dissolution ou dans une cristallisation sélective ;
- les analyses de divers résultats expérimentaux, exploitation de divers titrages acido-basiques, étude de la structure d'un dépôt métallique à la surface d'une électrode, utilisations de données en spectroscopie RMN et IR pour la détermination de structure ;
- la proposition de modèles théoriques et leur confrontation aux données expérimentales, formalisation de mécanismes réactionnels dans des conditions expérimentales imposées, analyse comparée entre l'excès énantiomérique et la pureté optique ;
- la maîtrise du vocabulaire scientifique dans la définition et l'exploitation de notions directement liées à la stéréochimie, chiralité, énantiométrie, stéréosélectivité, descripteurs stéréochimiques.

Analyse globale des résultats

Les deux parties du sujet n'ont pas été traitées de manière équivalente, les questions de chimie organique étant les plus réussies.

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

La rigueur d'expression scientifique n'est pas toujours suffisante : les définitions sont ainsi assez souvent incomplètes (certains candidats oublient par exemple de préciser que deux molécules énantiomères, qui sont objet et image spéculaire, doivent être non superposables).

Le bon sens et le recul par rapport aux valeurs numériques proposées ne sont pas toujours de mise : ainsi, pour certains candidats, la somme des probabilités n'est pas toujours égale à l'unité !

Les questions proches du cours sont en général bien traitées. Les conditions des modifications chimiques sont connues (l'ozonolyse ou l'hydrogénation partielle d'un alcyne en synthèse organique par exemple), l'influence des paramètres thermodynamiques sur les transformations physiques est bien analysée (le rôle de la température sur la solubilisation ou la cristallisation par exemple), les structures cristallines sont bien représentées. . .

Les questions de réflexion (qui correspondent à environ 50% de l'évaluation) sont traitées de manière très inégale : ainsi la méthode de traitement des mélanges binaires conduisant à des diagrammes type conglomérat ou racémique vrai n'est pas toujours bien appliquée, le rôle de la chiralité axiale n'est pas souvent compris.

Les points qui font directement appel à l'aspect purement expérimental de la discipline ne sont parfois pas du tout — ou très peu — abordés. Lorsqu'ils le sont, les réponses sont souvent très pertinentes et très complètes.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux candidats

I Stéréoisomérisation en chimie organique

I.A *Excès énantiomérique et pureté optique*

Si l'illustration des divers stéréoisomères est souvent correcte (malgré quelques exemples qui ne sont pas concrets), les définitions présentées sont généralement incomplètes.

La différence entre la pureté optique qui est une grandeur observable (ou mesurable) et l'excès énantiomérique qui est une valeur calculée n'est pas toujours bien explicitée.

La représentation spatiale du (S)-acide-2-éthyl-2-méthylbutanedioïque n'est pas toujours juste, certains candidats éprouvant des difficultés à convertir le nom de l'espèce en structure moléculaire.

I.B *Augmentation de l'excès énantiomérique*

Les schémas de Lewis ne sont pas toujours écrits avec rigueur, les charges formelles étant parfois omises ou erronées.

Dans le calcul des proportions statistiques des divers stéréoisomères, le fait que le composé *dl* est identique au composé *ld* n'est pas toujours pris en compte. Ceci conduit alors à un calcul de probabilité de formation deux fois trop faible.

I.C *Synthèse du phaséate de méthyle*

Pour justifier la régiosélectivité de l'alkylation, certains candidats n'indiquent pas toujours que l'hydrogène le plus labile est celui qui est adjacent à la fois au groupe carbonyle et ester (ce qui permet la meilleure délocalisation électronique dans la base conjuguée).

Nombre de candidats oublient que le tétrahydroaluminate de lithium LiAlH_4 n'est pas un réducteur chimiosélectif et que, dans les conditions expérimentales utilisées, c'est alors le diol **4** qui est formé.

I.D *Chiralité axiale et synthèse asymétrique*

L'analyse du rôle de la base B est souvent incomplète. La présence du groupe acide (carboxylique) sur le substrat n'est pas souvent traduite en termes de quantité relative nécessaire.

La conjugaison entre le groupe alcène formé et le groupe carboxyle est rarement évoquée pour justifier la régiosélectivité de l'élimination.

Les conséquences de l'utilisation d'une base achirale comme l'éthanolate de potassium ne sont pas toujours correctement expliquées. Contrairement à ce que beaucoup de candidats affirment, l'ester ne peut se former dans ces conditions ; en revanche, en l'absence d'auxiliaire chiral, c'est le mélange racémique qui est obtenu.

I.E *Dédoublément par cristallisation directe : utilisation des diagrammes binaires*

Si l'allure des diagrammes binaires est souvent donnée correctement, la nature des phases présentes dans les différentes zones n'est pas toujours indiquée précisément, en raison notamment de l'éventuelle présence d'un composé défini.

La comparaison des techniques par cristallisation directe est abordée avec succès par de nombreux candidats mais l'analyse des résultats — en termes de faisabilité et d'efficacité — est souvent incomplète.

II Étude de deux diastéréoisomères : acide maléique et fumarique

II.A *Propriétés acido-basiques des deux diastéréoisomères*

Les courbes de titrage ne sont pas toujours exploitées complètement, tant sur le plan de la détermination des grandeurs thermodynamiques (les limites d'une simple lecture en ordonnée pour accéder à la valeur des constantes d'acidité) que de l'évaluation des quantités de matière (dans le cas du mélange notamment).

II.B *Solubilité des deux diastéréoisomères*

Certains candidats supposent *a priori* qu'une dissolution est endothermique alors que l'analyse de données expérimentales (la variation de solubilité avec la température) est nécessaire pour justifier le signe de la grandeur thermodynamique.

II.C *Propriétés complexantes de l'acide maléique et de ses dérivés*

Les calculs de quantités de matière ou de dimension sont rarement justes (de nombreuses erreurs sont dues aux conversions d'unités) ou menés à leur terme.

Le lien entre la structure cubique à faces centrées et l'empilement des plans hexagonaux a rarement été détecté.

Conclusions

Les prestations des candidats sont assez rarement faibles, les questions d'application directe du cours étant en général assez correctement traitées. Les candidats ont acquis pendant leurs années de préparation une base de connaissances assez solide qu'ils savent exploiter.

Le jury apprécie de mettre en valeur un nombre non négligeable de copies de grande qualité, rédigées par des candidats qui poussent assez loin leur degré de réflexion.

En revanche, on peut regretter le manque d'application de certains candidats dans l'analyse de problèmes liés directement à l'aspect expérimental de la discipline et les difficultés qu'éprouvent un nombre important de candidats dans l'expression écrite et l'utilisation d'un vocabulaire scientifique riche et précis. On peut encourager les candidats à produire des efforts dans ces domaines.