

Chimie

Présentation du sujet

Le sujet de cette année comporte deux parties indépendantes. La première est consacrée à l'étude des énamines : le cœur de cette partie organique consiste à étudier la synthèse d'une substance naturelle d'intérêt biologique (une allomone de défense d'un millipède). Cette étude impose la description préalable d'une modélisation structurale, d'une approche théorique de réactivité, d'une analyse d'un protocole de préparation et enfin d'applications en synthèse. La seconde partie consiste à étudier quelques types d'interactions physico-chimiques : interactions faibles, modèle ionique et liaison métallique. Les notions mises en jeu font appel à de nombreux domaines abordés dans le programme de première et de seconde année des classes préparatoires (diagrammes E-pH, cinétique, acido-basicité, solubilisation, diagrammes binaires, cristallographie, groupes caractéristiques alcène, amine, carbonyle, dérivé halogéné ...).

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

Cette épreuve évalue :

- l'étude de la mise en œuvre de quelques techniques de laboratoire et l'analyse des paramètres physico-chimiques des processus mis en jeu lors de procédés industriels — distillation hétéroazéotropique, influence de l'acido-basicité du milieu (conséquences thermodynamiques et effets cinétiques), conditions de protection et de régénération de groupes caractéristiques ... ;
- l'influence de la structure chimique des réactifs utilisés dans une stratégie de synthèse — applications en régiosélectivité et en chimiosélectivité ... ;
- la proposition de modèles théoriques et leur confrontation aux données expérimentales — formalisation de mécanismes réactionnels dans des conditions expérimentales imposées, exploitation d'un modèle de modélisation structurale et application à l'étude de la réactivité dans le cadre d'un contrôle de charges ou d'un contrôle orbitalaire, analyse des limites du modèle ionique dans les prévisions structurales ou dans la comparaison qualitative de solubilités ... ;
- la maîtrise du vocabulaire scientifique dans la description des phénomènes étudiés — règles de nomenclature, stéréo-isomérisation, polarisabilité ...

Analyse globale des résultats

Les deux parties du sujet n'ont pas été traitées de manière équivalente, les questions de chimie organique ont été 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. À titre d'exemple, on peut citer les analyses des variations des températures de changement d'état qui ne s'appuient pas sur les caractéristiques structurales appropriées (molécules polaires ou apolaires, existence de liaisons hydrogène intermoléculaires, variation de polarisabilité) ou la justification qualitative de la conductivité des métaux.

L'analyse critique des modèles mis en jeu n'est pas assez poussée. Ainsi, si le modèle de Hückel permet d'interpréter la réactivité des énamines tant dans le cadre d'un contrôle orbitalaire que d'un

contrôle de charges, le modèle ionique ne permet pas de décrire intégralement la structure et les propriétés du fluorure d'ammonium. Le sujet montre que même pour un composé dont le caractère ionique est marqué, l'existence de liaisons hydrogène influence la nature du réseau cristallin ou la solubilité, ce que peu de candidats ont souligné.

Nombre de réponses peuvent être apportées par l'analyse des données numériques fournies, expérimentales ou calculées. Ainsi, la prévision du type de cristallisation dans le modèle ionique nécessite une comparaison des valeurs des rayons des ions ; la polarisabilité d'une espèce est en lien avec sa taille ; associer les niveaux d'énergie aux expressions des orbitales moléculaires passe par un décompte du nombre de nœuds ; la somme algébrique des charges partielles portées par les différents atomes d'une molécule doit être nulle.

Les questions proches du cours sont en général bien traitées en chimie organique. Les conditions opératoires associées aux processus protection/régénération sont connues, la représentation conventionnelle des OM est bien effectuée, les mécanismes réactionnels sont rigoureusement retranscrits à l'aide du formalisme des flèches courbes. En revanche, les structures cristallines au programme sont sources de nombreuses erreurs, tant au niveau de leurs représentations que dans les relations entre structures et coordinences.

Les questions de réflexion (qui correspondent à environ 50% de l'évaluation) sont traitées de manière très inégales, comme par exemple l'influence des effets électroniques sur le niveau énergétique des orbitales frontalières (et les conséquences en terme de réactivité), le lien entre le nombre d'électrons de valence et le degré d'oxydation maximum, la nécessité de prendre en compte à la fois l'étude thermodynamique et les facteurs cinétiques dans le processus de frittage ...

Les points qui font directement appel à l'aspect purement expérimental de la discipline ne sont pas toujours traités avec la rigueur souhaitable et les connaissances ne sont pas toujours appliquées à la situation étudiée avec suffisamment de précision. Ainsi, l'intérêt de la distillation est rarement évoqué en termes de déplacement d'équilibre ou d'accroissement de rendement, les avantages et inconvénients du milieu ammoniacal dans le processus de nickelage sont trop peu analysés, l'influence de facteurs cinétiques ou l'existence de réactions parasites sont rarement pris en compte dans l'analyse des résultats.

Enfin les questions relatives à l'approche purement thermodynamique sont très souvent éludées.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux candidats

I À propos des énamines

I.A – Modélisation de structure

Si l'écriture des formules mésomères et la détermination du nombre d'électrons délocalisés ont très souvent été correctes, la qualification de « nucléophile ambident » a souvent été incomplète.

I.B – Application à l'étude de la réactivité nucléophile

L'utilisation du modèle de Hückel a été correcte dans nombre de copies. Le jury constate cependant des erreurs dans la détermination de l'énergie de résonance (en raison souvent d'un mauvais choix de modélisation du système localisé) et un manque de justification dans l'affectation d'une valeur d'énergie à chaque OM (par défaut d'analyse du nombre de plans nodaux).

I.C – Synthèse d'énamines

L'équation de la réaction n'a pas toujours été écrite avec la rigueur attendue, trop de candidats oubliant de prendre en compte la formation de l'eau.

Le volume de toluène nécessaire à l'extraction de l'énamine a rarement été déterminé.

I.D – Intérêt des énamines en synthèse organique

Les règles de nomenclature n'ont pas toujours été appliquées avec succès sur le produit d'aldolisation E.

Le schéma de Lewis du nitroéthène n'est pas toujours correct, la capacité électronique des éléments étant parfois dépassée.

Les effets électroniques des substituants NO_2 et NH_2 sont très souvent incomplets. L'analyse des conséquences de l'existence d'effets attracteurs ou donneurs sur la variation qualitative du niveau des OF est parfois dénuée de bon sens.

II Interactions physico-chimiques

II.A – Les interactions faibles

La polarité des composés hydrogénés des éléments de la colonne 17 est rarement opposée à l'absence de polarité des molécules hydrogénées des éléments de la colonne 14. De même la variation de polarisabilité des liaisons de type HX, lorsqu'on parcourt la colonne des halogènes, est trop rarement évoquée. Enfin l'existence de liaisons hydrogène pour « l'anomalie apparente » que constitue HF n'est pas systématiquement signalée.

L'étude de la variation de densité avec la température a été très rarement traitée.

II.B – La liaison ionique

Les imprécisions sont nombreuses dans la description et l'étude des structures ioniques de stoechiométrie 1-1.

Le caractère ionique marqué est rarement relié à une forte électronégativité de l'anion (ou à sa faible polarisabilité).

L'existence de liaisons hydrogène entre anions et cations est rarement évoquée pour interpréter la structure du fluorure d'ammonium. L'étude de la structure cristalline de la glace, qui présente certaines analogies, aurait pourtant pu permettre une transposition de connaissances à la structure étudiée.

II.C – La liaison métallique

Si les domaines des espèces phosphorées sont souvent bien attribués, la superposition des diagrammes potentiel-pH phosphore-nickel est rarement exploitée pour l'analyse du nickelage.

L'intervention des facteurs cinétiques est rarement signalée. Dans l'expression de la vitesse de disparition du complexe nickeltétracarbonyle, la conservation de matière est rarement prise en compte.

De manière analogue à la partie A, la partie purement thermodynamique (la corrosion en phase sèche) a souvent été éludée.

Conclusions

Le jury peut se réjouir qu'un nombre important de candidats concourt 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 la pratique de l'analyse critique des résultats établis, et le travail des compétences de transposition à un problème nouveau des connaissances et capacités acquises pendant les deux années de préparation.