

Chimie

Présentation du sujet

Le sujet de cette année, constitué de deux parties indépendantes, traite du biomimétisme. La première partie s'intéresse à l'étude d'un catalyseur bifonctionnel dont l'activité est proche de celle des enzymes. La seconde étudie l'hydratation de l'acétonitrile catalysée par un complexe du zinc.

Les notions mises en jeu font appel à de nombreux domaines abordés dans les programmes de première et de seconde année des classes préparatoires PCSI et PC : une part importante de l'épreuve concerne évidemment la cinétique (20 % du sujet) mais aussi l'acido-basicité, la thermodynamique, les orbitales moléculaires, les spectroscopies de RMN du proton et UV-visible, les groupes caractéristiques ester, carbonyle, et dérivé halogéné.

Beaucoup de questions ne sont pas guidées et mettent le candidat face à des tâches complexes qui nécessitent :

- la lecture et l'appropriation de documents aux formats divers, textes, graphiques, tableaux, schémas de structures ou représentations orbitales, données chiffrées ;
- la mise en place d'une stratégie pour exploiter ces informations et répondre à la question ;
- la proposition et l'analyse de stratégies de synthèse ;
- la validation de modèles par confrontation avec des données expérimentales.

La dimension expérimentale est particulièrement mise en avant car le sujet conduit à :

- analyser des protocoles de laboratoire ;
- proposer des techniques de mesures ;
- effectuer une analyse critique des résultats.

Le sujet illustre aussi comment la chimie utilise régulièrement la démarche de modélisation grâce à :

- l'utilisation des orbitales moléculaires pour analyser la réactivité d'espèces chimiques ;
- la validation de mécanismes avec des observations cinétiques.

Les compétences évaluées dans cette épreuve sont :

- décrire la mise en œuvre de quelques techniques de laboratoire. Ainsi est-il demandé de préciser l'objectif ainsi que le principe de la recristallisation ;
- étudier l'influence de la structure chimique des réactifs et des conditions expérimentales utilisées dans une stratégie de synthèse. Sont par exemple étudiés l'utilisation d'un organolithien dans la synthèse d'un ligand, le rôle des espèces introduites et des traitements lors d'une synthèse organique ;
- confronter un modèle aux données expérimentales dans le cadre d'une réaction de mutarotation analogue à celle du glucose par exemple. Une modélisation structurale est par ailleurs appliquée à l'étude de la réactivité dans le cadre de l'alkylation des ions énolates ;
- maîtriser le vocabulaire scientifique dans la description des phénomènes étudiés. Ainsi est-il par exemple demandé de nommer la nature des réactions successives dans le cadre d'une synthèse organique.

Analyse globale des résultats

Ce sujet est long et plutôt difficile. Les candidats les plus efficaces ont réussi à aborder l'ensemble des questions proposées et les meilleurs en ont traité avec succès environ 75 %. Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chaque question.

Une erreur sur la structure du composé 5 (figure 3) et une inversion entre les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} ont perturbé certains candidats et les membres du jury en ont tenu compte lors de la correction des questions correspondantes.

Les candidats ont parfois peiné à répondre de façon à la fois précise et concise aux questions posées. Leur rédaction pourrait s'améliorer notablement sur ce point.

Les questions relatives aux techniques expérimentales ont montré une inégale maîtrise du principe de ces techniques. Les questions relatives aux analyses de documents (Q12, Q15, Q41) ont souvent été abordées mais les réponses s'apparentent généralement plus à de la paraphrase du document qu'à sa réelle interprétation.

Plusieurs questions peu guidées, de type « résolution de problème », sont proposées dans ce sujet (Q5, Q6, Q26, Q44). Les deux premières questions ont souvent été abordées, la première souvent avec réussite, les deux dernières ont été beaucoup plus rarement traitées. Le barème tient bien sûr compte de la difficulté et du temps nécessaire à la résolution de ces questions (presque 20 % du total des points).

Les principales lois et relations exigibles des programmes sont connues (loi de Beer-Lambert, loi de Biot, formules de thermodynamique...) mais des erreurs de calculs ou d'unités ont souvent entaché le résultat final.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

Il est rappelé que pour faciliter l'assimilation du sujet il est préférable de traiter les questions dans l'ordre.

I Étude d'un catalyseur bifonctionnel

I.A- Étude cinétique de la mutarotation du glucose

Le mécanisme de l'hémiacétalisation est bien connu des candidats mais son application au cas du glucose est défailante : des candidats n'ont pas su rendre compte de la formation d'un hétérocycle à 6 chaînons lors de l'addition nucléophile d'un atome oxygène sur l'atome de carbone de la fonction aldéhyde protonée du D-glucose.

Les stéréoisomères alpha et bêta du D-glucose ont trop souvent été considérés à tort comme des stéréoisomères de conformation chaises de la molécule.

Les données numériques du tableau 1 ont généralement été bien exploitées pour déterminer l'expression de $(k_1 + k_{-1})$, mais très peu de candidats ont pensé à utiliser par exemple la valeur du pouvoir rotatoire de la solution de D-glucose à l'équilibre pour trouver séparément les valeurs des constantes k_1 et k_{-1} .

L'expression littérale de l'extremum de k a généralement été correctement établie mais rares sont les candidats qui ont pensé à déterminer le signe de la dérivée seconde de k en fonction du pH ou à procéder à l'étude mathématique de la fonction $k(\text{pH})$ pour justifier que k passe par un minimum.

I.B- Propriétés acido-basiques et forme tautomère de la 2-hydroxypyridine

L'erreur d'énoncé (figure 3) n'a pas pénalisé les candidats dans la partie I.B du sujet, tout comme la notion de structure tautomère. L'équilibre céto-énolique classique du cours a été accepté.

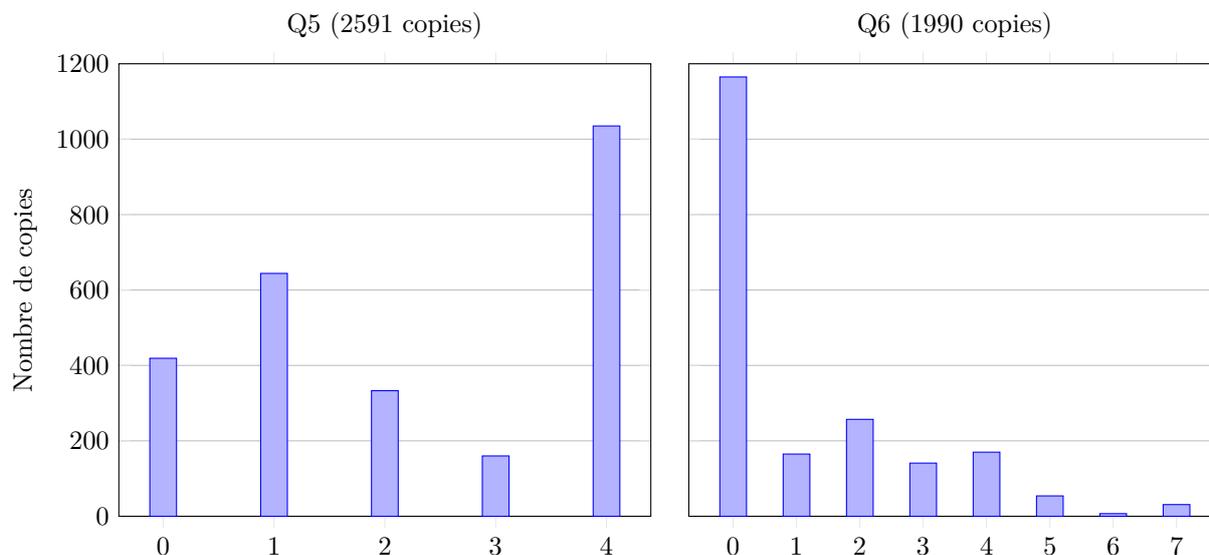


Figure 1 Points obtenus aux questions 5 et 6 par les copies les ayant abordées

Deux questions se sont avérées sélectives dans cette sous-partie. La première concerne le diagramme de prédominance des formes acido-basiques. De nombreux candidats ont du mal à lier diminution du caractère acide ou basique au bon sens d'évolution du pK_a du couple correspondant. La seconde concerne le calcul d'une enthalpie standard de réaction à partir d'enthalpies de dissociation de liaison.

I.C- Activité catalytique bifonctionnelle de la 2-hydroxypyridine

Les propriétés, respectivement acide et basique, du phénol et de la pyridine ont généralement été identifiées.

De nombreuses erreurs ont été relevées dans la question 14. Le terme de « mutarotation » n'a visiblement pas été bien compris, la structure du TMG (fournie dans l'énoncé) a souvent été mal recopiée, et les mécanismes proposés ont très rarement rendu compte de l'aspect concerté de l'action du catalyseur. De plus, les mécanismes proposés conduisent trop rarement à la régénération du catalyseur.

De nombreux candidats ont proposé une lecture des résultats du tableau de mesures (tableau 2), et correctement comparé les résultats expérimentaux en termes de catalyse. Cependant, peu d'interprétations ont été proposées pour justifier l'efficacité du catalyseur HP.

I.D- Méthylation de la 2-hydroxypyridine

La majorité des candidats identifie clairement des deux sites nucléophiles de l'ion énolate en étayant leur réponse par l'écriture de formes mésomères.

L'identification de l'orbitale frontalière de l'énolate nucléophile manque parfois de précision ou de rigueur. Un certain nombre de candidats n'identifie pas le contrôle de charge comme un cas de contrôle cinétique.

L'utilisation d'un sel anhydre pour « sécher » une phase organique, le principe d'un calcul de rendement ou l'objectif d'une recristallisation sont généralement bien maîtrisés, mais trop de candidats confondent « extraction par un solvant organique » et « lavage », ou s'appuient sur des valeurs de masses pour discuter de la présence en excès d'un réactif.

I.E- Étude cinétique d'une substitution nucléophile catalysée par la 2-hydroxypyridine

Cette sous-partie a été globalement peu traitée à l'exception des questions 22 et 23. Le principal obstacle est la difficulté à comprendre que les deux mécanismes A et B sont simultanés. Beaucoup de candidats

ont traité chaque mécanisme indépendamment et ont cherché à les comparer, ce qui a été bloquant pour la suite des questions de cette partie.

Le caractère mésomère attracteur des groupes cyano et nitro est connu.

La majorité des candidats écrit correctement l'AEQS afin d'isoler l'intermédiaire réactionnel, que ce soit dans le cas où les mécanismes ont été traités comme intervenant simultanément ou dans le cas où chaque mécanisme a été traité indépendamment. En revanche, on constate que la définition de la vitesse de réaction est souvent mal posée ce qui empêche les candidats d'aller au bout de leur développement.

II Hydratation de l'acétonitrile catalysée par un complexe du zinc

II.A- Synthèse du ligand Rim_4

Les schémas de Lewis, la géométrie des espèces chimiques et les formules mésomères sont dans l'ensemble bien maîtrisés par les candidats.

Les questions liées à l'attribution de signaux RMN n'ont pas toujours été bien rédigées. L'identification des protons s'est avérée parfois ambiguë alors qu'un document réponse était fourni ; le signal à 3,62 ppm a souvent été correctement attribué. En revanche, le signal à 5,57 ppm n'a pas été compris. Le jury attendait l'attribution du signal à deux protons non équivalents d'un CH_2 .

Les caractéristiques du DMF sont généralement connues, mais de nombreux candidats ont qualifié le DMF de solvant anhydre, ce qui est peu pertinent. Son rôle quant à l'utilisation de l'hydrure n'a été que rarement précisé.

II.B- Synthèses de complexes $[Rim_4ZnS](ClO_4)_2$

La justification de la position de l'acétonitrile au sein du complexe (Q 40) a rencontré peu de succès. L'argumentation doit reposer sur la symétrie de la molécule qui est préservée lorsque le ligand est en position endo et entraîne peu de modifications de la multiplicité et de l'intégration des signaux du spectre de RMN 1H . Certains candidats qui ont répondu à cette question argumentent à l'aide d'une gêne stérique qui serait moindre en position endo.

La détermination des constantes A et B (Q 44) a été traitée dans environ 10 % des copies et menée à son terme dans moins de 5 % d'entre elles. La conservation de la quantité de matière en ligand et en élément baryum a rarement été écrite correctement ; l'expression du quotient réactionnel à l'équilibre est écrite correctement mais le développement de cette expression est souvent erroné.

Si les relations entre l'entropie standard de réaction à l'enthalpie libre standard de réaction et l'enthalpie standard de réaction, puis la constante d'équilibre sont souvent correctement rappelées, l'application numérique et l'unité sont souvent incorrectes. L'interprétation du signe de l'entropie standard de réaction est rarement proposée.

II.C- Activité catalytique du complexe $[Rim_4ZnS]^{2+}$

Si la structure de l'imidazolium avec le bon atome d'azote protoné a été écrite, une justification portant sur la délocalisation a rarement été apportée.

De nombreuses erreurs ont été constatées dans le calcul de la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction acido-basique, nombre de candidats ont proposé l'inverse de la valeur attendue.

Beaucoup de structures des complexes B, C et E ne sont pas en accord avec les descriptions pourtant très claires proposées par l'énoncé.

Conclusion

Les candidats connaissent dans l'ensemble bien leur cours, ont convenablement avancé dans cette épreuve de chimie plutôt ambitieuse et affichent un niveau d'ensemble satisfaisant.

Malgré la période de confinement ayant précédé les épreuves écrites de cette session, le jury n'a pas observé de différence notable par rapport au niveau des années précédentes.

Le jury tient à féliciter les candidats qui se sont engagés dans les modélisations des différentes situations proposées. Toute tentative de résolution cohérente, même non aboutie, a été valorisée.

Cependant, le jury a noté un nombre non négligeable de copies présentant cette année des lacunes importantes sur le programme des deux années et notamment dans le domaine expérimental. Il encourage les futurs candidats à bien maîtriser les notions, capacités exigibles et compétences de la démarche scientifique par un travail régulier au cours des deux années de CPGE et à ne pas négliger la composante expérimentale, importante en chimie, notamment pour proposer ou justifier des choix de conditions opératoires ou de techniques mises en œuvre.