

1 / REMARQUES GÉNÉRALES

Le sujet de 2021 était constitué de deux problèmes : le premier, de chimie organique, traite de la synthèse asymétrique de la (–)-swainsonine. Le second, de chimie générale, aborde différents aspects de la chimie de l'or, de son extraction à son utilisation en tant que catalyseur. Les deux parties couvraient de nombreux aspects de la chimie (synthèse, mécanismes, spectroscopies, atomistique, orbitales moléculaires, thermodynamique, cristallographie, cinétique chimique, oxydo-réduction, etc...) abordés au cours des deux années de préparation, et s'appuyaient sur des connaissances et certaines capacités développées en travaux pratiques.

L'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique est problématique pour bon nombre de candidats. Très peu pensent ainsi à équilibrer chaque étape (en atomes et en charges), se contentant de montrer des flèches de déplacement. L'analyse d'un protocole expérimental donne également lieu à des réponses fantaisistes.

D'une façon générale, on note un manque d'efforts de présentation de la part des candidats : écriture parfois illisible ; nombreuses ratures dans les copies ; numérotation des questions et notations utilisées dans les énoncés non respectées, etc. La lecture de certaines copies, qui s'apparentent parfois plus à des brouillons, devient ainsi problématique. Par ailleurs, certains candidats ne semblent pas lire l'ensemble des énoncés et ne répondent donc que partiellement aux questions.

2 / REMARQUES SPÉCIFIQUES

Q1. La question est bien traitée dans l'ensemble.

Q2. Un nombre important de candidats est incapable de donner un mécanisme correct pour la transestérification en milieu acide. Très souvent, une activation électrophile du mauvais atome d'oxygène de la lactone avec formation d'un ion acylium, puis attaque nucléophile du méthanol sur ce dernier est proposé. À noter que certains candidats proposent le mécanisme de la formation des éthers-oxydes benzyliques alors que celui-ci n'est pas demandé !

Q3. Les conditions de réduction des esters en aldéhydes ne sont pas maîtrisées. Il y a de nombreuses confusions entre oxydation et réduction. Beaucoup de candidats proposent la réduction directe de l'ester en aldéhyde avec LiAlH_4 voire NaBH_4 . Très peu de candidats proposent une séquence réduction – oxydation. On relève, quelques fois, l'action directe de DIBAL-H alors que ce réducteur est hors programme.

Q4. Dans l'ensemble les règles CIP (Cahn-Ingold-Prelog) sont maîtrisées.

Q5. L'attribution des signaux B et C a posé un problème pour de nombreux candidats. L'échange d'un proton à caractère acide (ici celui de la fonction alcool) avec le deutérium de l'eau lourde n'est pas maîtrisé. De nombreux candidats proposent ainsi la formation d'un alcoolate ou encore l'échange avec le proton de l'alcyne terminal (bien que moins labile que celui de l'alcool).

Q6. L'attribution des bandes d'absorption IR ne pose pas de difficulté. Toutefois, certains candidats continuent à attribuer ces bandes d'absorption à un groupe fonctionnel et non explicitement à une liaison.

Q7. La quasi-totalité des candidats identifient correctement le bromure d'éthylmagnésium.

Q8. Les raisons de l'utilisation de conditions anhydres et d'une addition lente lors d'une synthèse magnésienne sont connues. Les équations des réactions d'un réactif de Grignard avec l'eau ou du couplage de Würtz ne sont en revanche pas souvent correctement écrites. On rencontre ainsi souvent la formation d'un alcool lors la réaction acidobasique avec l'eau !

Q9. L'action en tant que base d'un organomagnésien n'est que trop rarement maîtrisée. Pour la plupart, les candidats n'exploitent pas la donnée des ordres de grandeur de pK_a des fonctions organiques à caractère acide. Partant de là, de nombreuses espèces chimiques (même si elles ne sont pas gazeuses !) sont proposées au lieu de l'éthane. Quelques candidats proposent l'addition du réactif de Grignard sur l'alcyne pour former un alcène.

Q10. Un schéma clair vaut mieux que tout discours, souvent pas très clair : confusion entre le vecteur moment dipolaire de la liaison et les flèches symboles de l'effet inductif attracteur de l'atome de chlore.

Q11. La question est très mal traitée alors qu'elle avait été posée à l'identique dans le sujet de l'an dernier. Les réponses sont trop souvent trop vagues (paraphrase) ou fausses.

Q12. La discussion sur le caractère acide des protons du composé **11** est le plus souvent effectuée directement sur l'espèce **11** et non sur sa base conjuguée. Certains candidats confondent carbanion et carbocation et proposent ainsi des formes limites de résonance chargées positivement pour la base conjuguée de **11**.

Q13. De nombreux candidats pensent, à tort, que la chiralité ne peut être due qu'à la présence d'un carbone asymétrique (chiralité centrale). Les candidats qui ont répondu correctement en se rattachant à la définition de la chiralité ont pu mettre en évidence la chiralité axiale, sans avoir besoin de la connaître.

Q14. Le nombre de stéréoisomères pouvant être formés lors de la transformation est trop souvent confondu avec le nombre de tous les stéréoisomères possibles du composé **I**. Cette erreur est observée malgré la représentation, dans le schéma de la transformation, de la structure des « autres stéréoisomères ».

Q15. L'équation de la réaction est souvent bien écrite mais le contre ion K^+ a posé des problèmes à certains (avec la formation de K_2HCO_3 ou $K_2HCO_3^+$ par exemple). Beaucoup d'étudiants justifient la non-faisabilité de la réaction par la différence de pK_a sans dire dans quel sens ils l'envisagent ! Par ailleurs, la méthode graphique du « gamma inverse » ne peut constituer une réponse correcte que si elle est accompagnée d'explications.

Q16. Si la première partie de la question est souvent bien traitée, la seconde démontre en revanche une mauvaise application du principe de Le Châtelier. Le déplacement de l'état d'équilibre de la transformation, par formation d'un précipité, n'est pas souvent donné. Certains candidats évoquent, à tort, une solubilité élevée du méthanolate de potassium pour leur discussion !

Q17. Le palladium de Lindlar est très justement cité, mais parfois le dihydrogène est oublié ! Citer des réactifs, ce n'est pas donner le nom d'une réaction ! La simple évocation d'une hydrogénation n'est donc pas suffisante, certains candidats indiquant que l'hydrogénation s'effectue avec de l'eau en milieu acide (confusion avec l'hydratation). Il faut être rigoureux même pour les questions simples !

Q18. Le mécanisme d'addition–élimination est généralement bien écrit mais il y a parfois des erreurs sur la charge formelle portée par l'atome de silicium.

Q19. La question est généralement bien traitée. L'erreur la plus fréquente (et récurrente d'une année à l'autre) est de proposer la formation d'un chlorure. Lorsque le candidat indique simplement que la transformation permet une activation de l'alcool, la réponse est considérée comme incomplète car il n'est pas fait mention du caractère électrophile de cette activation.

Q20. De nombreux candidats n'ont pas su identifier le gaz formé dans cette étape. Pour le mécanisme, certains proposent un rôle tardif pour NaH qui déprotone une forme ammonium issue d'une S_N et non l'action directe de NaH sur l'atome d'hydrogène à caractère acide porté par l'atome d'azote de l'espèce **16**. La donnée des ordres de grandeur de pK_a des couples acidobasiques en jeu n'a pas été exploitée !

Q21. Le début du mécanisme est souvent correct mais la formation de l'isobutène est plus rarement explicitée.

Q22. Question simple qui pourtant a été très mal traitée. Beaucoup de candidats confondent en effet mécanisme et équation de réaction modélisant la transformation ! Le rôle classique de la triéthylamine en tant que base pour éviter la formation de HBr et la déprotonation de l'ammonium **18** est ainsi mal retranscrit.

Q23. La question est dans l'ensemble bien traitée.

Q24. Comme pour la question **Q17.**, le dihydrogène est souvent oublié !

Q25. Lorsqu'elle est abordée, cette question est assez bien traitée même si parfois les candidats fournissent une représentation de l'un des stéréoisomères de la (-)-8-épi-swansonine et non du composé **5** comme demandé !

Q26. La question est généralement bien traitée. Néanmoins il est parfois indiqué que la colonne de l'or est la colonne 1 car la dernière sous-couche de la configuration électronique est l'orbitale $6s$ ($6s^1$), sans prendre en compte les 10 électrons présents dans la sous-couche $5d$.
A l'inverse, l'or est parfois localisé à la colonne 25 ($4f^{14} + 5d^{10} + 6s^1$), indiquant une mauvaise connaissance de la structure du tableau périodique et de la position du bloc f .

Q27. La détermination du nombre d'oxydation de l'or particulièrement stable a fait apparaître des raisonnements erronés :

- certains associent stabilité à règle de l'octet, confondant modèle de formation d'un ion et modèle de formation d'une molécule. La configuration électronique proposée est alors en $4d^8$ pour obtenir ces « 8 électrons » de l'octet ;
- d'autres proposent de modifier la configuration électronique pour obtenir celle d'un gaz noble en citant des configurations $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ (sans prendre en compte la $6p$) ou $[Xe] 4f^{14} 5d^{10}$ (sans prendre en compte la $4f$ et la $5d$) ;
- enfin, quelques candidats proposent de retirer un électron et indiquent que le nombre d'oxydation est de -1 .

La réponse à une question demandant d'indiquer un seul nombre d'oxydation ne peut être constituée de plusieurs nombres d'oxydation différents. Ce n'est pas au jury de décider quelle proposition est la bonne.

Q28. De nombreux candidats ne font pas le lien entre le terme « plus dense » et un calcul de densité à l'aide de la structure cristallographique, ou confondent densité et compacité.

Il est parfois aussi proposé d'étudier le rayon atomique (gros rayon donc dense) ou d'étudier le nombre d'électrons (beaucoup d'électrons donc plus compact ou plus lourd).

Q29. La question est généralement bien traitée. Indiquer que les orbitales atomiques d se dissocient en deux blocs d'orbitales t_{2g} et e_g n'explique pas pourquoi il y a levée de dégénérescence.

Q30. La question est généralement bien traitée. Parfois les représentations de ϕ_9 et ϕ_{10} sont inversées.

Q31. Le dénombrement des électrons sur un centre métallique pose problème à de nombreux candidats. Ils essayent de faire intervenir les ligands alors que seules les orbitales moléculaires présentant un fort caractère d sont représentées, ou encore ils omettent le nombre d'oxydation.

Parfois la théorie VSEPR est utilisée pour choisir entre diamagnétisme ou paramagnétisme, malgré l'indication sur les électrons célibataires dans l'énoncé.

D'un point de vue présentation de la réponse, il est souvent observé un manque de déroulé logique, d'analyse précise de chaque géométrie ou de justifications.

Q32. Les candidats éprouvent une réelle difficulté à trouver l'oxydant et le réducteur intervenant dans l'unique réaction modélisant la transformation en présence d'un mélange de plusieurs espèces appartenant à des couples redox. Il n'est même pas rare d'observer des candidats proposant l'oxydation de l'or par le dichlore, alors que ce dernier n'est pas présent à l'état initial dans le système.

Comme pour la question **Q17.**, un schéma ou une méthode graphique comme le « gamma inverse » ne peuvent constituer une réponse correcte s'ils ne sont pas accompagnés d'un minimum d'explication permettant de comprendre l'interprétation qu'en fait le candidat.

La constante d'équilibre de la réaction directe est généralement trouvée. Parfois c'est celle de la réaction inverse qui est donnée.

Q33. La détermination du potentiel standard du couple $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ semble poser problème à de nombreux candidats, qui ne savent pas quelles équations de réaction utiliser. L'équation de complexation n'est pas utilisée à l'inverse de la $\frac{1}{2}$ réaction d'oxydoréduction associée au couple Cl_2/Cl^- .

La suite de la question fait écho aux remarques énoncées à la question **Q32.**

Q34. La question est très mal et très peu traitée. Peu de candidats comprennent que l'utilisation de l'acide chlorhydrique permet de former le complexe AuCl_4^- et donc d'utiliser le couple $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ (de potentiel standard plus faible que pour le couple Au^{3+}/Au) dans le cadre d'une réaction d'oxydoréduction avec les ions nitrate NO_3^- .

La suite de la question fait écho aux remarques énoncées à la question **Q32.**

Q35. La question est très mal et très peu traitée. Généralement, la courbe d'oxydation de l'or en AuCl_4^- n'est pas présente. L'apparition d'un potentiel mixte et le lien courant-vitesse de réaction n'est quasiment jamais évoqué.

Q36. La question est généralement bien traitée. Néanmoins, le complexe $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ se transforme parfois en $(\text{OH})_4^-$ car certains candidats ne savent pas décoder l'écriture d'une formule chimique et confondent les notations AuCl_x et $(\text{AuCl})_x$.

Q37. L'équation de la réaction de formation de l'or par oxydation au dichlore est souvent indiquée, de même que l'enthalpie standard de réaction. En revanche, quelques candidats basent leur étude de la modification de la constante d'équilibre pour conclure sur le fait qu'une augmentation de température favorise la réaction, sans prendre en compte le compromis possible entre thermodynamique et cinétique.

Q38. L'impact de la pression est souvent correctement indiqué mais insuffisamment justifié. Quelques candidats expliquent l'impact de la pression à l'aide d'un modèle cinétique à l'échelle atomico-moléculaire : une augmentation de pression augmente le contact des entités réactives, sans pour autant analyser la réaction inverse.

Q39. Le calcul de rendement n'est toujours pas maîtrisé par bon nombre de candidats :

- confusion avec le taux de conversion,
- rapport entre la masse de produit obtenu et la somme des masses des réactifs.

Q40. La question est très bien traitée, malgré parfois la présence du catalyseur dans l'équation de réaction.

Q41. La question est globalement bien traitée.

Q42. Certains candidats proposent uniquement des processus élémentaires classiques dans un cycle catalytique comme l'insertion, l'addition oxydante, sans penser aux réactions courantes de la chimie organique.

Q43. Le mécanisme est souvent proposé. En revanche calculer une variation du nombre d'oxydation sur le centre métallique et en conclure sur la nature non rédox de la réaction pose plus de problème. De nombreux candidats invalident l'hypothèse de l'élimination réductrice car ils trouvent une variation du nombre d'oxydation positive, impliquant une réaction d'oxydation.

Q44. La question est bien traitée, même si quelques candidats confondent échelle de pH et échelle de pK_a .

Q45. La question est bien traitée et bien justifiée.

Q46. La question est mal traitée. Les candidats n'arrivent pas à faire le lien entre concentration des espèces absorbant à la longueur d'onde choisie et l'absorbance (ils citent juste la loi de Beer-Lambert sans plus de précision) et entre concentration de ces mêmes espèces et vitesse. La notion de vitesse initiale n'est aussi que très peu évoquée.

Q47. Les candidats ont généralement bien trouvé qu'il était possible de réaliser une dégénérescence de l'ordre, mais le choix de la concentration devant être incluse dans la constante de vitesse k_{obs} n'est pas toujours le bon. Les candidats pensent qu'une faible concentration n'aura que peu d'impact sur la vitesse, preuve que le principe de la méthode et le raisonnement mathématique sous-jacent ne sont pas acquis. Quelques candidats oublient d'indiquer les ordres partiels (donc considérés comme égaux à 1 dans leurs équations), ce qui complique la suite des raisonnements.

Q48. Généralement, l'équation reliant vitesse initiale à concentration initiale en $AuCl_4^-$ est correctement linéarisée. Quelques candidats associent la valeur du coefficient de corrélation R^2 à l'ordre partiel p .

Q49. Les candidats ayant trouvé les réponses aux questions **Q47.** et **Q48.** n'ont pas de problème avec cette question. L'ordre partiel non entier a dérouté quelques candidats, préférant de nouveau faire un lien entre R^2 et q .

Q50. La question est peu traitée, mais bien traitée lorsqu'elle l'est. La loi d'Arrhenius est très souvent citée, ainsi que l'idée de pouvoir déterminer l'énergie d'activation (exprimée malheureusement trop souvent en kJ ou en J). Le facteur pré-exponentiel est moins souvent évoqué et la détermination de sa valeur numérique est peu correcte (oubli de la concentration en $HCOOH$).