

Chimie

Présentation du sujet

Le sujet de cette année, constitué de deux parties indépendantes, traite des analogies et différences entre la liaison hydrogène et la liaison halogène. La première partie de l'épreuve étudie quelques caractéristiques et applications de ces interactions. La seconde aborde le rôle de la liaison hydrogène en organocatalyse.

Les notions mises en jeu font appel à de nombreux domaines abordés dans le programme de première et de seconde année des classes préparatoires (architecture de la matière, solutions aqueuses, thermodynamique, réactivité orbitale, groupes caractéristiques alcène, carbonyle, dérivé halogéné...). Le sujet comporte à la fois des questions de cours (ou d'application directe du cours), des études nécessitant davantage de réflexion et des questions directement en lien avec les aspects expérimentaux. Il permet de valoriser la réflexion des candidats plutôt que leur technicité calculatoire.

Quelques questions ne sont pas guidées et proposent aux candidats des tâches complexes qui nécessitent :

- la lecture et l'appropriation de documents aux formats divers, textes, schémas de structures ou représentations orbitales, données chiffrées, graphiques ;
- 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.

Les compétences évaluées dans cette épreuve sont :

- décrire la mise en œuvre de techniques de laboratoire et analyser l'influence de paramètres mis en jeu lors de transformations physiques (changements d'état) ou chimiques. Ainsi sont décrites et analysées les conditions d'activation ou de protection de groupes caractéristiques, sont interprétés les divers traitements pour extraire et purifier un produit de synthèse, sont étudiés le rôle de la température et de la pression sur le taux de dissociation d'un assemblage gazeux ;
- étudier l'influence de la structure chimique des réactifs introduits et des conditions expérimentales utilisées dans une stratégie de synthèse. Par exemple, est analysée la nature du milieu réactionnel (réactifs, catalyseur, température, durée de la synthèse) sur les caractéristiques stéréochimiques des produits obtenus ;
- proposer ou analyser des modèles théoriques ; les confronter aux données expérimentales. Ainsi des prévisions structurales sont comparées aux structures réelles en ingénierie cristalline ;
- maîtriser le vocabulaire scientifique dans la description des phénomènes étudiés. Les qualificatifs adaptés doivent ainsi décrire ou justifier certaines propriétés, « accepteur de liaison halogène », « ditopique », « acide de Lewis ».

Analyse globale des résultats

Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chaque question. Les candidats les plus efficaces ont réussi à aborder l'ensemble des questions proposées et les meilleurs en ont traité avec succès environ 80 %. Les quatre questions (sur un total de 54) identifiées par une barre en marge représentent 14 % du barème total.

Un nombre relativement important de candidats a pu être mis en difficulté par le caractère non guidé de certaines questions. Un nombre important de candidats n'a pas abordé la cristallographie, mobilisée

à deux reprises dans le sujet. La thermodynamique (étude d'un équilibre en phase gaz et augmentation d'une solubilité par dissolution de diiode dans une solution d'iodure de potassium) a également été la source de difficultés.

En chimie organique, les mécanismes réactionnels ont été majoritairement écrits de manière rigoureuse. En revanche, des difficultés ont pu être mises en évidence dans la prise en compte ou la justification des conditions opératoires, l'analyse de protocoles expérimentaux ou l'utilisation autonome de données orbitales.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

I Caractéristiques et applications de la liaison halogène

I.A – Atomes d'halogène et ions halogénure, I.B – Caractéristiques structurales de la liaison halogène

Les sous-parties I.A et I.B abordent une description générale de la liaison halogène par le prisme de l'analyse de la structure électronique des halogènes et des molécules contenant des halogènes. Elles ont été traitées par la quasi-totalité des candidats, dans l'ensemble de manière satisfaisante.

Q1. Les réponses à cette question sont quasiment toujours correctes.

Q2. La majorité des réponses sont correctes mais on relève toutefois quelques erreurs sur le nombre de colonnes dans le tableau périodique. La réponse d'un tableau à 32 colonnes n'a pas été validée car elle ne correspond pas aux standards graphiques de la classification. Quelques candidats proposent un tableau à 8 colonnes ce qui n'a pas été accepté non plus.

Q3. Le lien entre la polarisabilité et le rayon atomique est établi correctement. Si la majorité des candidats indique que le rayon atomique augmente lorsque l'on descend dans la classification périodique, la justification de cette observation est souvent incorrecte. L'augmentation du nombre d'électrons ne peut pas être un argument suffisant car, sur une ligne, le nombre d'électrons augmente mais le rayon atomique diminue. Une référence à l'écrantage, au nombre de couches ou à la charge fictive du noyau était nécessaire.

Q4. On relève quelques confusions entre acide et base de Lewis.

Q6. Cette question appelle une analyse des données fournies afin de construire une conclusion. Les problèmes observés dans les réponses des candidats sont souvent en lien avec la notion de causalité. Certains confondent cause et conséquence, ce qui les conduit à faire des raisonnements qui présentent une faute de logique.

I.C – Aspects énergétiques des liaisons hydrogène et halogène

La section I.C.1 aborde les aspects cristallographiques et énergétiques associés à l'existence de liaison hydrogène dans la glace. Bien que située en début de sujet, c'est la section la moins souvent abordée et la moins bien traitée. À peine 5 % des candidats ont apporté des réponses pertinentes. La partie dédiée au raisonnement et à l'analyse des résultats numériques comptait environ pour les trois quarts des points.

Q7. Les sites de la maille CFC sont bien localisés mais une grande confusion existe entre population de la maille et coordinence. Trouver une coordinence de 4 dans un tétraèdre est une réponse malheureusement trop rare.

Q8. Cette question ouverte est identifiée dans l'énoncé. Elle a été abordée dans 41 % des copies. Les candidats qui l'ont traitée ont obtenu en moyenne 20 % des points. Des erreurs de population et d'unité ne permettent pas de trouver la valeur de l'arête de la maille.

Q9 et Q10. Compte tenu des données, l'utilisation d'un cycle thermodynamique est illusoire. Faire l'approximation que la cohésion de la glace n'est assurée que par les liaisons hydrogène semble raisonnable ici. Un cinquième environ des candidats a bien vu que la sublimation de la glace permet de casser ces liaisons hydrogène, beaucoup moins qu'il faut diviser l'enthalpie standard de sublimation par deux pour obtenir l'énergie de la liaison. Pour estimer la proportion de liaison hydrogène détruite lors de la fusion, il fallait faire le rapport entre l'enthalpie de fusion et l'enthalpie de sublimation.

I.D – Liaison halogène à caractère covalent

Q12. Les schémas de Lewis proposés par la plupart des candidats sont corrects. Le jury n'attend en aucune manière des candidats qu'ils utilisent des notions hors programme comme la formulation AX_2E_3 de la méthode VSEPR. L'exploitation des caractéristiques géométriques de la liaison halogène établies à la question 6 permet d'apporter une justification à la linéarité observée.

Q13. La nature liante ou anti-liante des orbitales σ et σ^* ainsi que le type de recouvrement sont bien identifiés. En revanche, peu de candidats portent un regard critique sur le diagramme proposé dans l'article de *L'actualité chimique* ; en particulier, l'impossibilité de recouvrement entre le fragment sigma et l'OA p de l'ion iodure est rarement perçue. Les candidats identifient bien la cohérence entre *L'actualité chimique* et OrbiMol pour la BV mais soulignent assez rarement l'incohérence pour la HO.

Q14. L'occupation d'un niveau anti-liant par les électrons de valence est souvent judicieusement proposée comme cause de l'allongement de la liaison. Certains candidats calculent l'indice de liaison, réponse qui a également été acceptée.

Q15. Cette question est rarement traitée correctement par les candidats. Les équations de réaction sont souvent écrites en omettant les états physiques (s) et (aq) des constituants — en particulier pour I_2 — ce qui est problématique pour la compréhension du calcul proposé ensuite. Le déplacement d'équilibre par complexation est peu évoqué par les candidats pour expliquer une augmentation de la solubilité dans une solution d'ions iodure.

I.E – Un donneur-accepteur de liaisons hydrogène et halogène, le fluorure d'hydrogène HF

Cette sous-partie a été globalement peu réussie par les candidats, les calculs sont rarement menés de façon correcte jusqu'à leur terme.

Q16. Une majorité de candidats connaît la composition molaire moyenne de l'air et sait l'exploiter correctement pour évaluer M_{air} . Quelques mélanges fantaisistes sont toutefois proposés. Des confusions entre la densité d'un gaz par rapport à l'air et la densité d'un liquide par rapport à l'eau sont rencontrées. Certains raisonnements n'aboutissent pas, les candidats oubliant de considérer que la masse volumique du gaz et de l'air sont mesurées dans les mêmes conditions de température et de pression.

Q17. Trop souvent, les candidats se contentent de calculer le rapport entre la densité initiale et la densité finale du mélange pour calculer n . Ce raisonnement est faux, dans la mesure où l'assemblage $(HF)_n$ n'est pas totalement dissocié dans l'état final. Le calcul de la densité finale doit tenir compte des proportions de l'assemblage $(HF)_n$ et de HF dans le mélange gazeux.

Q18. Les réponses à cette question sont majoritairement fausses. Le bilan de matière est rarement effectué, le taux de dissociation de $(HF)_n$ est parfois confondu avec la fraction molaire de HF. L'expression littérale de la constante d'équilibre est souvent erronée.

Q19. La loi de Van't Hoff est souvent correctement énoncée. Néanmoins, peu de candidats justifient correctement que la transformation est endothermique et ne peuvent donc pas conclure.

Q20. La loi de Le Châtelier, pourtant hors programme, est régulièrement proposée comme justification. Il aurait été souhaitable d'examiner l'effet de l'augmentation de la pression sur le quotient réactionnel pour ensuite déterminer le sens d'évolution du système par comparaison à la constante d'équilibre thermodynamique.

Q21. Les domaines de prédominance sont correctement attribués et la valeur du pK_a est correcte dans la plupart des copies.

Q22. Les réponses à cette question sont majoritairement fausses. La constante d'équilibre associée à l'équation de réaction fournie dans le sujet est en général bien exprimée, mais les conventions de frontière sont mal appliquées. Il fallait écrire, pour les deux espèces fluorées concernées, l'égalité des concentrations atomiques en fluor à la frontière, pour obtenir une valeur correcte de K° .

Q23. L'équation de réaction et la valeur numérique de la constante d'équilibre sont souvent correctes. La pente de la droite est généralement retrouvée. De nombreux candidats se contentent d'une lecture graphique de l'ordonnée à l'origine, alors que l'énoncé demandait explicitement un raisonnement théorique.

I.F – Ingénierie cristalline

Cette sous-partie évoque le rôle des liaisons hydrogènes et halogènes dans la formation de certains cristaux ioniques ou matériaux polymères et représente 8 % du barème global. Elle a été abordée par les deux tiers des candidats mais correctement traitée par seulement environ 10 % d'entre eux. Elle fait appel à des raisonnements classiques, mais non guidés, de cristallographie et à des raisonnements qualitatifs sur la formation des polymères.

Q24. Cette question ouverte est identifiée dans l'énoncé. Elle a été abordée dans 50 % des copies. Les candidats qui l'ont traitée ont obtenu, en moyenne 41 % des points. Les raisonnements sont amorcés mais aboutissent rarement. Selon les tailles respectives des cations et des anions, deux inégalités différentes sont attendues.

Q27. Cette question sur les polymères utilise la notion de liaison halogène pour prédire la structure de matériaux polymères. Elle a été plutôt bien traitée quand elle a été abordée, même si un schéma ou une explication simple et claire manque souvent.

II Liaison hydrogène et organocatalyse en synthèse organique

II.A – Préparation des catalyseurs TADDOL

Cette sous-partie étudie la synthèse du catalyseur organique TADDOL. Elle fait appel à des notions et compétences très classiques. Elle a été abordée par de très nombreux candidats qui ont globalement fourni des réponses adaptées aux exigences du concours.

Q28. Si des réactifs pertinents sont très souvent proposés, les références à un déplacement d'équilibre mettant à profit un excès d'alcool ou un appareil de Dean-Stark sont rarement précisés.

Q29. Le mécanisme d'acétalisation est très souvent bien écrit.

Q30. La référence explicite à l'existence d'une lacune électronique est précisée dans la majeure partie des copies.

Q31. La non stéréosélectivité de la réaction n'est pas toujours indiquée. Quel que soit le catalyseur, la réaction ne peut pas être stéréosélective car aucun nouveau centre stéréogène n'apparaît lors de la transformation.

Q32. Le mécanisme par addition suivie d'une élimination est très souvent bien écrit.

Q33. De nombreux candidats identifient le risque d'hydrolyse de l'acétal précédemment formé, ou d'altération de la fonction alcool si un acide fort est utilisé.

Q34. Si les rôles de l'extraction liquide-liquide et du séchage sont bien explicités, la chromatographie sur colonne n'est pas toujours vue comme une méthode de purification. De plus, peu de candidats commentent l'intérêt de l'évaporateur rotatif pour éliminer le solvant.

II.B – Réaction hétéro Diels-Alder et organocatalyse par liaison hydrogène

Cette sous-partie demande de réinvestir, sur un exemple de synthèse énantiosélective, les connaissances et savoir-faire concernant la réaction de Diels-Alder à la réaction hétéro Diels-Alder. Elle compte pour 22 % des points.

Q35. L'interprétation du spectre RMN est bien effectuée.

Q36. La justification de l'acidité de l'hydrogène par évocation de la stabilisation de la base est mentionnée dans la plupart des copies.

Q37. La structure de l'intermédiaire est en général correcte, mais peu de candidats pensent à invoquer l'encombrement du LDA pour justifier son choix d'utilisation.

Q38. Le calcul du rendement n'est abordé que dans deux tiers des copies et un grand nombre d'erreurs est commis, par exemple parce que le rendement est défini comme le rapport de masse produit/réactif.

Q40. Cette question ouverte est identifiée dans l'énoncé. Elle a été abordée dans 63 % des copies. Les candidats qui l'ont traitée ont obtenu en moyenne 40 % des points. La détermination de la nature du produit lors d'une réaction sous contrôle frontalier est souvent menée correctement même si la représentation de l'interaction principale manque souvent ; une discussion de la modélisation du diène en termes d'effets électroniques ou de conformation est rarement effectuée.

Q41. La stabilisation de la BV du benzaldéhyde, grâce à l'acide de Lewis est mentionnée.

Q42. La représentation spatiale du composé 7 est généralement correcte.

Q43. Cette question ouverte est identifiée dans l'énoncé. Elle a pour but de mettre en relief les paramètres impactant l'énantiosélectivité ou le rendement de la synthèse. Elle a été abordée dans 43 % des copies. Les candidats qui l'ont traitée ont obtenu en moyenne 45 % des points. En générale, les candidats comparent bien deux expériences ne différant que par un seul paramètre.

Q44. Cette question est peu abordée ; certains candidats proposent à tort un hydrogène lié à un carbone pour faire une liaison hydrogène.

Q45. La représentation montrant les interactions secondaires n'est pas systématiquement effectuée.

Q46. Cette question de rétrosynthèse n'est traitée que dans 18 % des copies. Les candidats devaient proposer le catalyseur (SS) et une synthèse du 3-phénylpropanal. Toute réponse cohérente a été acceptée.

II.C – Synthèse de la (–)-pestalotine et d'un de ses analogues non naturels

Q47. Le descripteur stéréochimique du (+)-glycidol est généralement bien déterminé. Les règles CIP sont bien appliquées.

Q48. La majorité des candidats considère la triéthylamine comme une base suffisamment forte pour réagir quantitativement avec le groupe hydroxyle du (+)-glucitol. Or cette activation nucléophile n'est pas envisageable dans les conditions expérimentales décrites.

Q49. Les deux isomères sont souvent bien représentés. Des arguments stériques ou cinétiques ont permis aux candidats d'identifier le régioisomère majoritaire.

Q50. La protection des alcools en éther-oxydes par la synthèse de Williamson est une stratégie bien connue des candidats. Le choix des conditions expérimentales pour l'activation nucléophile doit être illustré par un exemple précis : base forte comme l'amidure de sodium ou réducteur fort type sodium.

Q51. Les candidats proposent des mécanismes plausibles faisant appel à une activation électrophile de l'éther-oxyde par l'APTS.

Q52. La notion de protection de fonction est bien connue. Peu de candidats notent cependant le caractère orthogonal de la protection étudiée.

Q53. La relation de diastéréoisomérisation est identifiée par la plupart des candidats.

Q54. La déprotection de l'éther-oxyde par un acide fort est la méthode la plus fréquemment proposée. Cependant, l'utilisation d'un acide fort est à proscrire en raison des risques d'hydrolyse de la lactone. Une hydrogénéolyse lui est préférable.

Conclusion

Les candidats ayant abordé avec sérieux la préparation sur les deux années auront trouvé dans ce sujet matière à réinvestir connaissances, méthodes et raisonnements. En revanche, le sujet a pu déstabiliser les candidats qui ont privilégié, au cours des deux années de préparation, une démarche de mémorisation-restitution de connaissances, car il était souvent attendu des candidats qu'ils transposent leurs connaissances dans un contexte nouveau.

Lorsque les questions ne sont pas guidées, le jury valorise toute tentative de résolution argumentée et cohérente, même si elle n'aboutit pas. De la même façon, les analyses spontanées d'ordres de grandeur tout comme la prévision d'un résultat (déplacement d'équilibre par exemple) sont valorisées même si la valeur numérique obtenue est erronée. Ainsi, le jury encourage les candidats à commenter systématiquement les résultats qu'ils obtiennent, ce qui encore trop peu réalisé. Dans le même ordre d'idées, lorsqu'il est demandé de comparer deux valeurs, il est conseillé de proposer un argument pour justifier l'ordre constaté ou prévu.

En termes de communication enfin, la présentation des copies est globalement satisfaisante. Le jury invite les candidats à aérer leur copie pour en faciliter la lecture. La maîtrise d'un vocabulaire précis et une rédaction concise sont la garantie de pouvoir aborder le sujet dans son ensemble.