

1/ CONSIGNES GÉNÉRALES

On relève que nombre de candidats ne cernent pas les questions posées et proposent par exemple un mécanisme lorsqu'une équation ou bien un protocole expérimental sont demandés. Les différentes problématiques abordées dans le sujet s'appuient sur l'ensemble des connaissances acquises au cours des deux années de préparation mais également sur des connaissances et sur certaines capacités acquises en travaux pratiques. Malheureusement, l'analyse d'un protocole expérimental donne très souvent lieu à des réponses fantaisistes ou paraphrasées. Par ailleurs, certains candidats utilisent des notions hors programme telles que le théorème de Gibbs pour le calcul de variance, la loi de modération de Le Chatelier... Ils sont alors sanctionnés en l'absence de tout autre justification.

En ce qui concerne la présentation des copies, elle est souvent très peu soignée cette année. Certaines écritures ou encre sont très peu lisibles. Les résultats ne sont encadrés que trop rarement ou pas assez proprement mis en valeur. Les réponses sont également dans certaines copies incomplètes et sans réelles justifications. La maîtrise du vocabulaire de chimie laisse le plus souvent à désirer et conduit le plus souvent à des contre-sens ou des explications incompréhensibles. De nombreuses fautes d'orthographe ou de grammaire sont enfin relevées dans bon nombre de copies rendant la lecture de ces dernières difficile.

Par conséquent, un effort est demandé aux futurs candidats sur la présentation, la rédaction et la rigueur grammaticale, points sur lesquels l'ensemble des correcteurs porte une attention particulière.

2/ REMARQUES GÉNÉRALES

Le sujet de 2020 est constitué de deux problèmes :

- le premier, de chimie organique traite de la synthèse de la (+)-synargentolide B en abordant une étude stéréochimique du ribose, diverses transformations au programme de chimie des deux années de CPGE, ainsi qu'une brève étude sur un polymère biosourcé et biodégradable, le PLA.
- le second, de chimie générale, traite des différents aspects de la chimie du tétrahydruroborate de sodium tels que sa formation, sa structure cristalline, ses utilisations en tant que mode de stockage chimique du dihydrogène, vecteur énergétique décarboné, sa cinétique de décomposition ainsi qu'une étude orbitale.

Les deux parties du sujet couvrent un large spectre des différents thèmes de chimie abordés au cours des deux années de préparation. Pratiquement tous les candidats ont abordé les deux problèmes, sans en privilégier un par rapport à l'autre. Au moins une bonne réponse a été apportée dans l'ensemble des copies à chaque question. Certaines questions ont été rarement traitées.

Le sujet s'articule également autour de différents documents dont la lecture et l'exploitation ont pour but de tester la capacité des candidats à analyser un texte scientifique. Cependant, cette lecture des documents par les candidats ne semble pas faire ressortir les points essentiels à utiliser pour répondre aux questions en rapport avec les documents ou décourage bon nombre de candidats qui ne répondent pas aux questions correspondantes.

Le niveau global des copies est toutefois bien plus faible cette année que les années précédentes :

- beaucoup de candidats n'abordent que peu de questions,
- certaines notions de base ne sont pas maîtrisées : configuration électronique, nombres quantiques, ajustement des coefficients stœchiométriques d'une équation bilan, présence d'électrons dans les équations d'oxydoréduction, protocoles expérimentaux et mécanisme réactionnel en chimie organique...

3/ REMARQUES SPÉCIFIQUES

PROBLEME 1 : SYNTHÈSE DE LA (+)-SYNARGENTOLIDE B

Q1. Les candidats mentionnent le plus souvent l'activité optique mais en confondant dextrogyre avec lévogyre. Toutefois cette propriété physique n'est pas systématiquement reliée à la notion de chiralité de la (+)-synargentolide B.

Q2. Très peu de candidats mentionnent la présence d'une stéréochimie prédéfinie comme élément d'intérêt ou la chiralité de ces espèces chimiques dans l'optique d'une synthèse énantiosélective.

Q3. La détermination d'un descripteur stéréochimique est bien maîtrisée. Toutefois le classement des 4 substituants selon les règles de Cahn Ingold Prelog n'est pas explicitement détaillé. La nomenclature est des plus fantaisistes, la priorité des fonctions n'étant pas connues.

Q4. Dans le meilleur des cas, la réaction d'hémiacétalisation est confondue avec l'acétalisation. Certains candidats écrivent un mécanisme en milieu basique, l'absence de flèches d'équilibre pour cette réaction renversable étant sanctionnée.

Q5. Le squelette carboné d'une conformation chaise est le plus souvent correctement représenté mais la position des substituants est mal maîtrisée : toutes sortes d'orientations sont rencontrées.

Q6. Nombre de candidats proposent un suivi par polarimétrie, la loi de Biot étant citée mais sans rappeler son additivité. Rares sont ceux qui vont au bout des calculs menant à la relation de cette grandeur avec l'avancement chimique.

Q7. On est étonné de voir de nombreux candidats développer tout le mécanisme de l'acétalisation alors que seules les conditions opératoires sont demandées. De nombreux candidats proposent l'APTS comme solvant ou encore un diol vicinal comme réactif.

Q8. Le nom du montage expérimental permettant usuellement d'optimiser une réaction telle que l'acétalisation est correctement cité. Toutefois, les problématiques liées à l'utilisation de ce montage semblent loin des préoccupations de candidats. Les documents fournis sont peu exploités pour répondre à cette question. Ainsi, la discussion sur le fait qu'il n'est pas forcément pertinent d'utiliser un tel montage dans le cas étudié repose le plus souvent sur la composition de l'hétéroazéotrope eau – benzène ou eau – DCM. On s'attendait au contraire que la discussion porte sur le problème des températures des hétéroazéotropes correspondant avec celle de la propanone beaucoup plus faible.

Q9. Le fait que la réaction d'hémiacétalisation est renversable en milieu basique est très mal perçue pour justifier que la réaction de Wittig puisse alors être réalisée sur une forme acyclique hydroxyaldéhyde. La formation de l'ylure de phosphore est des plus laborieuses.

Q10. La coupure oxydante du diol en un aldéhyde est le plus souvent bien analysée. On rencontre malgré tout des erreurs dans les représentations topologiques liées au nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle principale. Bon nombre de candidats répondent que le mélange eau-THF sert effectivement de solvant mais sans trop justifier la nécessité d'un tel mélange.

Q11. L'analyse du spectre RMN consiste bien entendu en l'étude de l'attribution des signaux aux différents protons « étiquetés » par des lettres par exemple (et non entouré par des cercles colorés dont les couleurs sont trop similaires), ce qui nécessite une représentation de la structure annotée. Cette analyse doit cependant impérativement s'appuyer sur l'intensité relative des signaux, la table de déplacement chimique et l'étude de la multiplicité des signaux RMN en déterminant le nombre de protons couplés à ceux responsables du signal analysé. Ainsi la multiplicité de certains signaux est mal analysée, ce qui conduit à des attributions erronées notamment pour le signal ddd.

Q12. On relève certaines confusions pour l'intérêt de la tosylation d'un alcool, essentiellement entre activation électrophile et protection.

Q13. Pour le mécanisme de cette dernière transformation, de nombreux candidats proposent une activation nucléophile de l'alcool par déprotonation via une amine : les ordres de grandeur de pKa semblent ignorés des candidats qui, sinon, ne proposeraient pas un tel chemin réactionnel. Il s'agit malheureusement d'une erreur récurrente année après année.

Q14. La majorité des candidats se contente de recopier la succession des étapes techniques réalisées usuellement lorsqu'on stoppe une réaction en chimie organique mais sans en expliquer la finalité. Le terme d'extraction ou la notion est rarement explicité (au mieux on sépare des phases sans en préciser la nature). On trouve souvent la notion et/ou le terme de relargage alors qu'il y a des réactions acidobasiques lors du lavage par une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 . Tout cela dénote un manque de rigueur et de maîtrise technique...

Q15. Même si les candidats n'ont pas explicitement étudié la chromatographie séparative, le principe physique d'une telle technique par analogie avec la CCM est confondu avec le protocole expérimental à mettre en œuvre pour réaliser cette analyse. La finalité de cette technique séparative était indiquée dans les documents : les candidats ne les lisent pas suffisamment attentivement au vu des réponses fournies.

Q16. Si les notions de proticité/aproticité de solvant sont connues pour une majorité de candidats, la différence de comportement de ces hydrures est peu maîtrisée. Le rôle de LiAlH_4 est souvent décrit dans certaines copies comme permettant la déprotection de la fonction acétal et non la transformation de l'ester sulfonique ROTs en alcane RH.

Q17. Peu de candidats perçoivent la nécessité d'utiliser des conditions autres qu'en milieu acide pour cette double estérification vis-à-vis de la présence de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ susceptible d'être transformée dans ces conditions.

Q18. On relève de nombreuses incohérences entre la structure proposée et les résultats de spectroscopie RMN fournis. Les candidats n'ont pas cherché à prévoir quelle structure pouvait présenter le lactide, sachant après analyse de la formule élémentaire qu'il était issu de la transformation de 2 molécules d'acide lactique avec perte de 2 molécules d'eau.

Q19. Les étapes de protections nécessaires sont rarement mentionnées par les candidats pour cette dernière séquence réactionnelle. Les conditions de préparation d'un organomagnésien sont énoncées de façon très approximative mais le plus souvent la structure de l'organomagnésien n'est pas donnée.

Q20. L'unité de répétition proposée par les candidats est souvent fantaisiste. Les états physiques rencontrés en fonction de la température semblent mieux maîtrisés.

Q21. L'oxydation ménagée d'un alcool primaire en aldéhyde ne pose pas de problème particulier.

Q22. La structure correcte de l'organomagnésien est souvent donnée mais l'inconvénient d'un tel réactif vis-à-vis des conditions requises pour contrôler la diastéréosélectivité de la transformation en présence de l'auxiliaire chiral est très mal perçue.

Q23. Il y a une confusion le plus souvent entre réaction de Diels Alder et métathèse. Le catalyseur est souvent mentionné comme élément moteur alors qu'il ne fait qu'accélérer le processus contrairement à la formation d'éthylène gazeux.

Q24. Question correctement traitée lorsque la précédente l'était.

PROBLEME 2 : LE TETRAHYDRUROBORATE DE SODIUM NaBH_4

Q25. Question d'atomistique des plus classiques même si pour certains candidats la détermination du numéro atomique à partir de la position dans la classification périodique de l'élément a pu poser quelque problème. Toutefois, les nombres quantiques associés aux OA de valence sont souvent énoncés de façon incomplète.

Q26. Les structures de Lewis proposées ont parfois été fantaisistes, avec une hypervalence du bore, des doublets d'électrons en trop ou encore des charges apparentes négatives sur l'hydrogène. L'analyse des électronégativités a peu été proposée pour justifier les propriétés d'hydrure. La prévision de la géométrie autour de l'atome central à partir de la théorie VSEPR est également problématique pour bon nombre de candidats.

Q27. On note des schémas incomplets, sans générateurs, sans sens de circulation des porteurs de charge en solution. Le plus souvent, le montage permettant d'accéder aux courbes $i - E$ est représenté.

Q28. La plupart des candidats exclut l'eau désionisée, sans toujours correctement justifier ou alors en prétextant la nécessité d'avoir des protons pour former le dihydrogène ! Ainsi, l'un des deux acides est retenu pour son apport de protons. Une approche plus quantitative, à l'aide de courbes $i - E$ est rarement envisagée : de nombreux candidats se contentent d'une analyse très partielle des potentiels standard.

Q29. Les équations électrochimiques aux électrodes sont correctement écrites.

- Q30.** De nombreux candidats oublient que l'enthalpie standard de réaction est liée à un jeu de nombres stœchiométriques. S'ensuit alors des erreurs sur le calcul de l'énergie massique.
- Q31.** On note un manque de rigueur pour équilibrer les équations, notamment dans la détermination du nombre stœchiométrique du dioxygène. La détermination du volume équivalent d'essence n'est pas correctement réalisée, nombre de candidats se contentent de déterminer ce volume par conversion de la masse d'essence donnée dans l'énoncé en volume à l'aide de la masse volumique.
- Q32.** Là encore, les équations de réaction doivent présenter des nombres stœchiométriques ajustés et faire apparaître les états physiques bien utiles pour la discussion suivante, cette réaction ayant lieu entre solides présente certainement des problèmes d'homogénéité du milieu.
- Q33.** – Le calcul de variance est réalisé sans difficulté même si certains candidats utilisent encore la règle de Gibbs, hors programme, pour ce calcul.
- Q34.** Les candidats se limitent à l'influence d'un seul facteur (P ou T). Le lien avec l'affinité est mal fait.
- Q35.** Question classique de cristalochimie le plus souvent bien traitée. Toutefois les conditions de tangence entre ions de même charge peuvent poser quelques problèmes.
- Q36.** Question là encore des plus classiques sur la nature des sites interstitiels dans le réseau cubique faces centrées. On relève toutefois des oublis dans la localisation de ces sites, notamment pour le site octaédrique au centre du cube. La condition de tangence d'ions de charge opposée est le plus souvent correctement établie.
- Q37.** Le calcul du rayon de l'ion BH_4^- laisse à désirer, conséquence directe de la non maîtrise de la géométrie de cet anion ou de la définition d'un rayon covalent ou d'un rayon ionique.
- Q38.** Le plus souvent l'attribution des différents domaines du diagramme E – pH est faite à partir d'un calcul du nombre d'oxydation du bore qui est faux, cet élément étant au même degré d'oxydation dans les différentes espèces.
- Q39.** Il y a de façon générale une confusion entre demi-équation de couple redox et équation de réaction d'oxydoréduction. Le calcul de la constante d'équilibre de cette réaction d'oxydoréduction est des plus laborieux. Rares sont les étudiants qui se risquent à déterminer la capacité de stockage.
- Q40.** L'équation de cette dernière transformation est plus aisée à établir. On note cependant que la grande majorité des candidats renonce à réaliser à nouveau la détermination de la capacité de stockage.
- Q41.** Cette question qualitative est trop peu souvent traitée.
- Q42.** Les étudiants qui abordent cette question traitent la première partie de la question liée à la détermination de la fem de cette pile à borohydrure. La détermination de l'énergie spécifique théorique n'est pratiquement jamais abordée.
- Q43.** L'ordre 1 est le plus souvent reconnu dans la première partie de courbe mais l'ordre zéro surprend dans la seconde partie. Les étudiants proposent par conséquent plus volontiers l'ordre 2 sans réelle justification !
- Q44.** Le début de la question est en relation directe avec le cours de cinétique de première année. Toutefois, les applications numériques liées au temps de demi-réaction sont fausses, ce qui rend la discussion, en fin de question, quant à la stabilité de l'hydrure en milieu basique des plus délicate.
- Q45.** L'application de l'AEQS est généralement faite avec succès. Toutefois, peu de candidats aboutissent dans les calculs menant à la détermination de la loi de vitesse à partir de ce mécanisme simplifié. La discussion qui doit alors suivre sur la validité de ce mécanisme et sa confrontation à la loi expérimentale établie à la question 43 ne peut être menée à bien.
- Q46.** Question de cours, liée à la construction du diagramme énergétique des OM d'une molécule telle que le dihydrogène, traitée sans aucun réel problème.
- Q47.** Les niveaux d'énergie sont généralement bien attribués à une/des OM après analyse des symétries mais le niveau dégénéré résulte le plus souvent d'une interaction de toutes les orbitales liantes et antiliantes de H2.
- Q48.** C'est souvent la dernière question traitée du sujet mais rarement de façon complète ou juste. Une analyse supplémentaire des différentes symétries est nécessaire pour en déduire les différentes interactions possibles entre orbitales de fragment. La représentation des OM lorsqu'elle est réalisée est le plus souvent faite avec succès.
- Q49.** C'est une question rarement traitée ou alors sans réelle justification.

Q50. C'est une question « ouverte » partiellement traitée lorsque les candidats ont le courage de l'aborder. Certains candidats ont proposé une hypothétique structure de l'intermédiaire BH5 mais sans s'appuyer sur une analyse orbitale. Celle-ci nécessitait au préalable de s'interroger, au vu du mécanisme proposé en cinétique, sur la formation de BH5 à partir de H⁺, modélisant l'ion oxonium, et de l'hydrure BH₄⁻ et d'appliquer le théorème de Fukui pour en déduire la/les structure(s) possible(s).

4/ CONCLUSION

On ne peut qu'encourager les futurs candidats à bien lire les questions, à mieux utiliser la compétence « s'approprier, analyser » avant de « réaliser », de soigner la présentation et de bien maîtriser les différentes notions du programme des deux années de préparation pour les utiliser au mieux dans la construction de leur argumentaire.