

Composition de Chimie, Filière PC
(XEULC)

Rapport de Céline CHIZALLET, Elise PROVOST et Sébastien REYMOND, correcteurs.

L'épreuve de chimie comporte deux problèmes indépendants. Le premier problème traite des propriétés de matériaux poreux, les zéolithes, incluant les propriétés acido-basiques des solutions de préparation, les caractéristiques du réseau cristallin d'une zéolithe, la ZSM-5, ainsi que ses propriétés de séparation de molécules et de catalyseur. La résolution de ce problème fait appel à des notions de structures moléculaires, de thermodynamique, de cristallographie et de réactivité chimique. Le second problème traite de la synthèse du Rippertenol, et fait notamment appel à des notions de stéréochimie, de mécanismes réactionnels en chimie organique, de spectroscopies, d'analyse orbitale de la réactivité.

Nous encourageons plus que jamais les candidats à lire avec attention l'énoncé, et par exemple à proposer le mécanisme de la réaction demandée, et non d'une réaction la précédant ou la suivant dans la synthèse. Une certaine rigueur est attendue de la part des candidats, il est par exemple particulièrement inacceptable de voir des équations-bilan fréquemment non-équilibrées, en espèces et/ou en charges. Des points de cours centraux (montage de la synthèse d'un organomagnésien par exemple) donnent lieu à des traitements approximatifs, illustrés par des schémas confus et/ou peu soignés. Rappelons également à toutes fins utiles qu'une base / respectivement acide de Brønsted va déprotoner / protoner et non l'inverse. Il est ainsi déroutant de voir proposer, à de trop nombreuses occurrences, une déprotonation par l'APTS. Ces points particuliers illustrent une tendance générale au manque de rigueur, de soin et de connaissances de trop nombreux candidats.

Certains candidats ont toutefois su aborder cette épreuve en traitant la partie de chimie organique avec rigueur et en faisant preuve d'un sens physique et chimique aigu dans le traitement du premier problème. L'attribution des meilleures notes est en effet conditionnée par le traitement des deux parties, en persévérant sur les questions demandant le plus de réflexion.

Les notes des candidats se répartissent selon les données du tableau suivant :

$0 \leq N < 4$	35	2,58 %
$4 \leq N < 8$	371	27,30 %
$8 \leq N < 12$	659	48,49 %
$12 \leq N < 16$	258	18,98 %
$16 \leq N \leq 20$	36	2,65 %
Total	1359	100 %
Nombre de copies : 1359		
Note moyenne 9,60		
Ecart-type : 3,03		

Nous précisons dans la suite le pourcentage de candidats ayant obtenus le maximum de points à chaque question.

Premier problème

Les zéolithes : des solides microporeux

Ce problème est constitué de quatre sous-parties. Les deux premières sous-parties s'intéressent à l'interprétation des valeurs de pKa de couples auxquels appartiennent des oxoacides et leur structure moléculaire. La troisième sous-partie traite la porosité des zéolithes et ses conséquences sur les propriétés de séparation de ces solides. Enfin, la quatrième sous-partie aborde les propriétés acides des zéolithes, pour des applications en catalyse.

I. Les oxoacides

1. Les doublets non liants, ainsi que les éventuelles charges formelles de certains atomes, ont trop souvent été omis dans l'écriture des formes de Lewis. Une hypervalence de l'azote a parfois été invoquée. La théorie VSEPR est utilisée avec plus ou moins d'exactitude pour en déduire la géométrie. (28%)
2. Une assez large méconnaissance des ordres de grandeur de pKa d'espèces fréquemment rencontrées peut, comme les années précédentes, être relevée. La comparaison des stabilités relatives des ions éthanoate et éthanolate permet de justifier l'ordre observé. (13%)
3. Des formes de Lewis très surprenantes (poly-péroxydes) ont été fréquemment proposées. L'ordre observé est rationalisé par le nombre de formes mésomères présenté par chaque base conjuguée. (21%)
4. Les données du tableau permettent simplement d'aboutir à une relation approchée. (54%)

5. On en déduit le pKa du couple $\text{HClO}_4/\text{ClO}_4^-$. (57%)
6. Les électronégativités différentes de I et Cl permettent d'expliquer les écarts observés. (27%)
7. La représentation d'un doublet non-liant est fréquemment confondues avec celle d'une lacune électronique, comme celle présente dans $\text{B}(\text{OH})_3$. (71%)
8. L'expression de l'acidité de Brønsted de l'acide borique passe par la coordination d'une molécule d'eau suivie par la libération d'un proton. Ecrire une équation bilan équilibrée en atomes et en charges a constitué une difficulté pour de nombreux candidats. (35%)

II. Des monoacides aux polyacides : étude détaillée

9. En invoquant les espèces A_{gaz} et H_{gaz} , on peut décomposer l'enthalpie de réaction en termes de solvation, d'affinité électronique de A, d'énergie d'ionisation de H, et de l'énergie de liaison $D_{\text{A-H}}$. Il n'est toutefois pas justifié, alors que de nombreux candidats l'ont fait, de considérer par défaut que les enthalpies standard de solvation prennent des valeurs identiques pour tous les composés, H^+ , A^- comme AH . Invoquer H_2 dans le cycle thermodynamique n'est de plus pas pertinent dans le cadre de cette question. (37%)
10. Nous avons noté une grande confusion entre ln et log, ainsi qu'entre Ka et pKa. Afin d'aboutir à l'expression souhaitée, une hypothèse de compensation sur la dépendance en A (voire d'annulation) des enthalpies de solvation de H, A et AH doit être faite. Elle n'a été que peu invoquée. (6%)
11. On montre que $\Delta_r S^\circ$ est indépendant de A. Un amalgame entre variations thermiques et variations selon la nature de A a été parfois relevé. (1%)
12. On remarque que $\text{A}=\text{O}$ pour tous les oxoacides, ainsi $D_{\text{A-H}} = D_{\text{O-H}}$. On arrive donc à l'expression voulue. (8%)
13. Trois anions sont formés par déprotonations successives. L'écriture des formes mésomères de H_2PO_4^- permet d'invoquer la délocalisation de charge sur deux atomes d'oxygène, ainsi que sur P par hypervalence. (33%)
14. On en déduit N, par généralisation. Le lien avec la question précédente n'a pas toujours été fait. (31%)
15. La connaissance de l'expression du volume d'une sphère permet d'exprimer le rayon R_1 . Il convient de respecter une certaine cohérence avec la réponse apportée à la question précédente, contrairement à ce qui a été relevé dans de nombreuses copies. (19%)
16. On en déduit l'expression de W_1 . L'écriture de l'équation-bilan relative à l'affinité électronique permet de relier A_E , W_1 et l'énergie électrostatique de l'électron, qui a souvent été omise, A en étant dépourvu en tant qu'espèce neutre, contrairement à ce qu'ont

avancé de nombreux candidats. Les résultats précédents permettent alors de reformuler l'expression du pKa. (3%)

17. On extrait alors C et f(n). L'attribution des points a été généralement bien traitée. Une lecture graphique permet de déduire le pKa du couple $\text{HClO}_4/\text{HClO}_4^-$. (3%)

18. La transposition de la méthodologie précédente permet d'aboutir aux relations souhaitées. Une justification rigoureuse de chaque étape du calcul était néanmoins attendue. Elle n'a été apportée que par un petit nombre de candidats. (<1%)

19. (a) L'observation d'une droite permet de valider le modèle dans ce cas. Notons que le fait que les valeurs de pKa reportées sur la courbe soient compatibles avec celles du tableau dont elles sont extraites, ne constitue pas une validation du modèle. (10%) (b) S'agissant d'espèces présentant des valeurs de n identiques, leur comportement est similaire. (5%) (c) La valeur de n différent, on justifie la position de la courbe. (4%) (d) L'alignement de H_3PO_3 sur les courbes relatives à H_3PO_4 , H_2SO_3 et H_3AsO_4 permet de proposer une écriture de Lewis présentant une liaison P=O et, par déduction, une liaison P-H et deux liaisons P-OH. (4%) (e) L'acidité de Brønsted de l'acide borique ne provenant pas d'une simple rupture de liaison O-H, le modèle ne peut s'appliquer. (3%) (f) Comme dans le cas de H_3BO_3 , il n'y a pas de délocalisation de la charge négative de la base conjuguée de $\text{Si}(\text{OH})_4$ d'où l'estimation du pKa par analogie. (1%)

20. Les réponses apportées à cette question démontrent la méconnaissance de ce qu'est un système cristallographique. Des structures et cristaux (cristal NaCl, fluorine, blende, hexagonal compacte, cubique face centrée, etc.) sont souvent invoqués. (8%)

21. Les données fournies permettent de procéder à l'application numérique. (41%)

22. Si les expressions de la masse volumique et du volume poreux sont souvent correctes, les applications numériques sont très souvent des échecs. (5%)

23. L'expression de la surface exposée dans une maille a été parfois trouvée. La conversion de cette expression sous forme de surface spécifique a posé plus de problèmes. (0.5%)

24. Cette question de géométrie, consistant à soustraire les contributions au volume poreux et à la surface spécifique des croisements, n'a été que peu traitée. (0%)

25. Les interactions de van der Waals ont souvent été citées avec raison. (23%)

26. Quelques candidats ont abordé avec beaucoup de justesse la répartition des atomes d'argon dans le canal, en prenant en compte les diamètres respectifs de ces deux entités. (<1%)

27. Cette question, découlant de la précédente, faisant appel à des notions de géométrie, n'a été que très peu abordée, et jamais en intégralité. (0%)

28. La connaissance des dimensions moléculaires, grâce aux données de l'énoncé, et l'analyse de la dimension la plus petite pour chaque molécule, permet de calculer le diamètre minimal. Notons que très souvent, c'est le diamètre maximal qui a été calculé. (<1%)

29. C'est en effet bien le diamètre minimal qui est le seul limitant. Pour séparer l'ortho du para-xylène, une zéolithe présentant un diamètre de pores intermédiaires entre les diamètres minimaux de ces deux molécules est nécessaire. La ZSM-5 remplit cette condition. (2%)

30. L'espèce CH_3^+ , plus stable que CH_5^+ , est formée par libération de H_2 . (5%)

31. Les termes d'acylation et d'alkylation de Friedel-Crafts sont souvent confondus. Un mécanisme analogue peut être proposé, en considérant le proton de la zéolithe comme le catalyseur acide. Si le mécanisme en phase homogène semble généralement connu, sa transposition au cas de la zéolithe a posé quelques problèmes. (3%)

32. Une sélectivité sur la taille des produits peut être invoquée, en accord avec les conclusions de la question 29. (2%)

Deuxième problème

Le Rippertenol

Ce problème est constitué d'une seule partie, traitant un enchaînement rationnel d'étapes de synthèse. Certains ensembles de questions pouvaient néanmoins être abordés indépendamment.

33. Les 7 carbones asymétriques de la molécule ont souvent été identifiés. (80%)

34. Le stéréodescripteur () des centres stéréogènes a le plus souvent été identifié. (76%)

35. Les règles élémentaires de nomenclature sont souvent méconnues, notamment en ce qui concerne les groupes prioritaire et la numérotation des positions des fonctions secondaires. (46%)

36. L'époxydation conduit à 2 énantiomères obtenus en proportions égales (NB : on parle de mélange racémique et non de proportions racémiques). L'énantiomère (3*R*, 4*S*) est retenu pour la suite du problème. (53%)

37. Un mécanisme de type E1cb a souvent été proposé par les candidats ayant répondu à la question. (31%)

38. et 39. Une réaction de trans-estérification restitue une fonction alcool, comme le montre le spectre infra-rouge. (77 et 25%)

40. L'interprétation du spectre RMN ^1H a été souvent bien traitée, malgré quelques

inversions dans l'attribution des signaux intégrant pour un proton. (51%)

41. La comparaison des deux formes protonées possibles pouvait permettre de proposer une réponse adaptée, sur la base de la conservation de l'aromaticité. Dans un nombre non négligeable de copies, une réaction de déprotonation a été invoquée. (17%)

42. L'équation-bilan de la préparation du LDA n'est pas toujours équilibrée. (69%)

43. et 44. Une C-méthylation a lieu, mais la régiosélectivité a pu poser problème. (75 et 71%)

45. Si la nucléophilie du butyllithium a souvent été identifiée comme limitante, le caractère trop faible de NaOH n'a pas toujours été invoqué. (9%)

46. Une protection par formation d'acétal s'impose avant synthèse magnésienne, la fonction aldéhyde étant réactive avec un organomagnésien. Remarquons que la fonction à protéger est un aldéhyde et non une cétone, la confusion ayant été très fréquemment notée. (26%)

47. et 48. Ces questions de cours sont traitées de manière souvent décevante. Les connaissances sont généralement incomplètes ou erronées en ce qui concerne la nature des réactifs, la nécessité d'un solvant base de Lewis et aprotique, d'un milieu anhydre, d'une atmosphère inerte, les moyens pour accélérer l'initiation de la réaction. L'écriture propre et exhaustive des réactions parasite a été donnée dans quelques copies. Concernant le schéma du montage, on peut regretter le manque de soin caractérisant la majorité des représentations effectuées. Sans aller jusqu'à un degré de perfection nécessitant trop de temps, les candidats devraient prendre garde à produire un dessin clair et à généraliser l'usage de la règle. Par ailleurs, une confusion entre le montage de la synthèse avec celui d'une distillation fractionnée a été relevée dans certaines copies. (12 et 26%)

49. L'énoncé indique qu'une addition a lieu en 1,4. Une addition en 1,2, ou de manière surprenante en 1,3, a été fréquemment invoquée. La protection de la fonction aldéhyde en acétal permet d'obtenir 9. (61%)

50. La vibration discutée a souvent été assimilée à une vibration de liaison C=C ou C-C, alors qu'il s'agit de commenter l'évolution de la vibration C=O suite à la conversion de l'énone en cétone. Certains candidats ont, avec justesse, démontré une augmentation de la fréquence de vibration C=O grâce à l'écriture de formes mésomères et en invoquant un modèle « ressort » de la liaison chimique. (11%)

51. Le traitement acide permet de neutraliser l'énolate formé. HCl/H₂O aurait déprotégé l'acétal. (20%)

52. Il s'agit du produit de déprotection de la fonction acétal. (46%)

53. Rappelons que la réaction de retro-acétalisation est renversable. (28%)

- 54.** Les candidats les plus attentifs ont remarqué que la réaction d'aldolisation, suivie d'une crotonisation, avait lieu ici en milieu acide et non basique. La régiosélectivité s'explique par la formation ultérieure d'un cycle à 5 et non 7 chaînons. La déshydratation clôturant la séquence aboutit à la formation de l'énone conjuguée, ce qui justifie sa régiosélectivité. (1%)
- 55.** La présence d'APTS induit la tautomérie céto-énolique. Assez fréquemment, l'APTS a été proposé comme base réalisant une déprotonation. La 4-chlorobutan-2-one présente un groupe partant (Cl^-) permettant la substitution par l'énol donnant lieu à 11. (2%)
- 56. et 57.** La réaction a lieu en milieu basique. La formation de l'énolate, suivie d'une condensation aldolique intra-moléculaire, puis d'une neutralisation de l'énolate en enol, conduit à 12. (31 et 15%)
- 58.** La réaction de la triéthylamine sur le méthanesulfonyle produit un sulfolène, sur lequel réagit alors l'alcool. (1%)
- 59.** Le groupe partant, CH_3SO_3^- , est un bon libérable stabilisé par mésomérie, base conjuguée d'un acide fort. (31%)
- 60.** La réaction précédente, suivie d'une élimination, permettent d'obtenir 13. (10%)
- 61.** Un mécanisme de type E1cb pouvait être proposé. L'écriture soignée du profil et de la loi cinétique correspondante n'a pas été fréquemment rencontrée. (0.1%)
- 62.** La règle d'Alder a souvent été confondue avec la règle de l'endo. (19%)
- 63.** Le caractère négatif de beta a souvent été omis, ce qui a induit des erreurs dans l'identification des orbitales frontières de 15 et 16. (57%)
- 64.** De nombreux candidats ont considéré d'office l'interaction entre les atomes caractérisés par les coefficients maximaux (en valeur absolue) sur l'une des orbitales, indépendamment de la nature et de l'énergie des orbitales impliquées. Rappelons qu'il faut dans un premier temps identifier l'interaction dominante en calculant les deux écarts HO-BV possibles. La régiosélectivité de la réaction peut ainsi être rationalisée. (20%)
- 65.** Contrairement à ce qu'avancent certains candidats, la demande inverse ne signifie pas que l'on obtient l'inverse de ce que l'on a prévu... mais que l'interaction dominante expliquant la régiosélectivité est celle existant entre la HO du diène et la BV du diénophile. (28%)
- 66.** Une approche du diénophile par la face arrière du diène permet de justifier la structure du produit obtenu. (2%)
- 67.** La réaction de l'iodométhane avec la triphénylphosphine, suivie de l'action d'une base forte, permet d'aboutir à l'ylure visé. (39%)

68. On déduit la structure de 17 par analogie avec la réaction de Wittig. (47%)

69. Une déprotection de la fonction acétal se produit alors. (40%)

70. On peut proposer une hydrogénation catalytique à l'aide de H_2 et d'un catalyseur métallique. De nombreuses propositions pertinentes ont été relevées. (32%)

Ces remarques nombreuses constituent des encouragements à tous les candidats à plus de rigueur, en particulier concernant le socle de connaissances exigible de tout candidat à ce concours. Nous tenons toutefois à féliciter les meilleurs candidats qui ont su faire preuve d'efficacité dans le traitement d'un grand nombre de question.