

Chimie

Présentation du sujet

Le sujet de cette année, constitué de deux problèmes indépendants, traite de synthèses chimiques au laboratoire et dans l'industrie. Le premier problème s'intéresse à la synthèse industrielle d'éthanolamine et de son utilisation pour la capture et le relargage du dioxyde de carbone. Le second problème aborde la synthèse du (+/-)-Kempène-2, en détaillant plus particulièrement les étapes d'hydroboration nécessaires à cette synthèse.

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 (cristallographie, acido-basicité, titrage, cinétique en réacteur ouvert et en réacteur fermé, thermodynamique, réactivité en chimie organique, groupes caractéristiques alcène, carbonyle, dérivé halogéné, capacités numériques).

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, conduisant à l'analyse de protocoles de laboratoire. 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, 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 par le biais d'analyses de conditions industrielles et de protocoles de laboratoire.

Le sujet illustre aussi la manière dont la démarche de modélisation est mise en œuvre en chimie avec :

- l'utilisation des orbitales moléculaires pour analyser la réactivité d'espèces chimiques ;
- l'élaboration de mécanismes rendant compte des observations cinétiques ou stéréochimiques.

Les compétences évaluées dans cette épreuve sont :

- décrire la mise en œuvre de quelques techniques de laboratoire et analyser l'influence de paramètres mis en jeu lors de transformations physiques ou chimiques. Ainsi sont étudiés le rôle de la température et de la pression sur la synthèse de l'oxyde d'éthylène et sont analysés les paramètres permettant la capture et le relargage du dioxyde de carbone ;
- étudier l'influence de la structure chimique des réactifs et des conditions expérimentales utilisées dans une stratégie de synthèse. La réaction d'hydroboration est par exemple étudiée en détail afin d'en déduire la régiosélectivité et la stéréosélectivité de cette transformation. L'analyse de divers réactifs permettant de réaliser une réduction est également proposée aux candidats dans le cadre d'une synthèse multi-étapes ;

- confronter un modèle aux données expérimentales, notamment dans le cadre de la comparaison de deux modèles de réacteurs ouverts ;
- maîtriser le vocabulaire scientifique dans la description des phénomènes étudiés. Les qualificatifs adaptés doivent ainsi décrire ou justifier certaines propriétés.

Analyse globale des résultats

Éléments statistiques

- taux de réussite globale de 19 %¹ ;
- partie I sur l'analyse chimique, taux de réussite aux questions de 21 %² ;
- partie II sur la synthèse chimique, taux de réussite aux questions de 25 %³.

Remarques globales

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 deux questions (sur un total de 58) identifiées par une barre en marge représentent 9 % du barème total et elles ont été peu traitées par les candidats (34 % des candidats ont traité **Q7** et 40 % **Q17**).

Les questions proches du cours ou très guidées sont en général bien abordées. Les candidats ont davantage de difficulté à traiter les questions plus ouvertes, nécessitant la prise d'initiative et la mise en place d'une démarche de résolution rigoureuse. Les questions mettant en jeu un raisonnement mathématique poussé sont en général moins bien traitées, sauf dans quelques copies de très bon niveau.

La thermodynamique (étude d'équilibres, binaire, procédés continus) a été bien traitée. Les questions portant sur la rédaction d'un programme Python ont été largement abordées par les candidats, avec des pistes souvent correctes. En revanche, la partie abordant les solutions aqueuses (portant sur la capture et le relargage du dioxyde de carbone), qui mettait en jeu une exploitation soignée des documents fournis et des calculs successifs, a posé problème à une majorité de candidats.

En chimie organique, l'analyse de la régiosélectivité et des aspects stéréochimiques de la réaction d'hydroboration manquait en général d'approfondissement. Par ailleurs, les structures spatiales des molécules ne sont pas toujours détaillées par les candidats, malgré la demande explicite de l'énoncé. Les mécanismes réactionnels sont par contre majoritairement écrits de manière rigoureuse. En cinétique, le choix des conditions expérimentales, nécessitant le calcul de quantités de matière, a rarement été complètement justifié.

Partie « python »

Dans la question **Q11**, la principale difficulté résidait dans l'écriture des bilans dans les deux réacteurs ouverts (RPAC et piston) afin de retrouver les expressions des taux de conversion. Environ la moitié des

¹ Pourcentage correspondant au rapport des points récupérés en moyenne par les candidats sur tout le sujet sur les points attribués (120 pts)

² Pourcentage correspondant au rapport des points récupérés en moyenne par les candidats sur la partie I sur les points attribués pour cette partie (64 pts)

³ Pourcentage correspondant au rapport des points récupérés en moyenne par les candidats sur la partie II sur les points attribués pour cette partie (56 pts)

candidats a abordé cette question ; parmi ceux-ci un tiers a récupéré l'intégralité des points. Un autre tiers ne parvient pas à passer du bilan aux taux de conversion (en particulier dans le cas du RPAC). Quant au dernier tiers, le bilan n'est pas correct, soit par inhomogénéité des grandeurs mises en jeux, soit par une expression fautive de la vitesse de réaction (toujours dans le cas du RPAC). Le code python ne consistait qu'un `return` des expressions des taux de conversion.

La question **Q17**, quant à elle, demande plus de code avec d'une part une dérivation numérique, d'autre part la recherche d'un extremum. Environ 40 % des candidats ont abordé cette question et ceux-ci ont, en moyenne, récupéré la moitié des points. Les correcteurs s'apprêtaient à être très tolérants sur les petites erreurs de syntaxe mais celle-ci s'est avérée être très bonne dans quasiment toutes les copies.

Dans la question sur la dérivation numérique, très peu d'erreurs sont commises sur la gestion des indices à l'aide de la fonction `range()`. Par contre, bien peu de candidats, même dans les bonnes copies, ont respecté la consigne de retourner deux listes de même dimension. Dans la recherche du volume équivalent, compte tenu de la courbe de la dérivée donnée sur la figure 7, il fallait s'assurer que l'on cherche un minimum et non un maximum. À cette erreur près, l'algorithme était le plus souvent bien codé. L'utilisation des fonctions `min()` et/ou `max()` n'était pas interdite par l'énoncé mais de peu d'intérêt car on avait besoin de l'indice. Quelques candidats ont eu recours à un `return V[index(max(dPH))]` qui ne peut être accepté.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

I - Les solutions aqueuses d'éthanolamine pour capturer le dioxyde de carbone (21 %²)

I.A – Synthèse industrielle de l'éthanolamine (30 %⁴)

Cette partie, portant sur la synthèse de l'éthanolamine, aborde la thermodynamique chimique incluant les réacteurs ouverts ainsi que la cristallographie. Elle a été abordée par la quasi-totalité des candidats.

Q1. Cette question de définition de thermodynamique met en avant le manque de rigueur de beaucoup de candidats dans la justesse des définitions de cours.

Q2. Le jury regrette sur cette question les erreurs d'interprétation de la relation de Van't Hoff pour justifier des conditions expérimentales alors que le jury attendait une confrontation entre l'aspect thermodynamique et cinétique. Quant à l'influence de la pression, trop de candidats raisonnent encore à partir de la constante d'équilibre thermodynamique et non du quotient réactionnel (80 % des candidats ont traité cette 2^e question avec un pourcentage de réussite de 29 % sur **Q2**).

Q3. Si pour la plupart des candidats le lien entre le paramètre de la maille et le rayon n'a pas posé de problème, trop peu ont réussi à déterminer la surface et commenter le résultat.

Q4. La majorité des candidats ont réussi cette question (pratiquement tous les candidats ont traité cette question avec un pourcentage de réussite de 77 % sur **Q4**).

Q5. Cette question d'application directe des diagrammes binaires a été réussie pour la majorité des candidats (46 % de réussite) même si on relève parfois un manque d'identifications des axes ou une analyse manquante de la valeur du nombre de degrés de liberté.

Q6. Le lien entre la fraction massique en eau et la masse en ammoniac a parfois posé problème ainsi que l'utilisation du diagramme binaire pour justifier du caractère exothermique de la dissolution (uniquement 68 % des candidats ont traité la question **Q6** mais avec un pourcentage de réussite de 47 % sur **Q6**).

⁴ Pourcentage correspondant au rapport des points récupérés en moyenne par les candidats sur la partie I.A sur les points attribués pour cette partie (35 pts)

Q7. Cette **question ouverte** a été abordée par très peu de candidats, uniquement 34 % des candidats l'ont traitée et avec seulement 8 % de réussite. Le jury attendait un raisonnement basé sur la relation de Van't Hoff appliquée à l'équilibre de vaporisation de l'ammoniac.

Q8. Question réussie dans la grande majorité des copies (86 % des candidats l'ont traitée et avec 70 % de réussite).

Q9. Cette question proche du cours portant sur l'étude thermique d'un réacteur chimique ouvert n'a pas été réussie par la moitié des candidats. Même si cette notion fait partie des nouveautés du programme il faut mieux maîtriser les notions de cours et travailler l'homogénéité des relations ((69 % des candidats l'ont traitée et avec (26 % de réussite).

Q10. La réponse à cette question d'analyse documentaire n'a pas posé de problème pour la plupart des candidats.

Q11. Là encore une question d'application directe du cours sur les réacteurs chimiques ouverts (57 % des candidats l'ont traitée et avec 41 % de réussite). Le jury regrette à nouveau une insuffisance de connaissance de cette partie du programme.

I.B – Étude de la capture et du relargage du dioxyde de carbone par une solution d'éthanolamine (12 %⁵)

La partie I.B est clairement la partie la moins abordée par les candidats sur l'ensemble du sujet.

Q13. Question globalement très bien traitée par les candidats, les flèches courbes et les doublets non liants sont présents dans l'écriture du mécanisme. L'amidure ne peut pas se former dans ces conditions.

Q14. Nombre de candidats confondent quantité de CO_2 et quantité d'air dans les calculs de pression, ou volume libre accessible pour les gaz et volume de l'enceinte.

Q15. L'expression littérale du quotient réactionnel est la plupart du temps correcte mais le passage à la valeur numérique pose problème notamment à cause du calcul des concentrations à l'équilibre.

Q16. L'exploitation de la loi de Van't Hoff ou de l'identité thermodynamique relative à l'enthalpie libre standard est assez souvent bien menée et aboutit à une régression linéaire pour laquelle la valeur de la pente n'est pas toujours bien exploitée et que trop rarement commentée.

Q18. La question très rarement abordée par les candidats et encore moins réussie... En effet il était demandé les équations des réactions de titrage et non celles expliquant la dissolution du dioxyde de carbone dans une solution basique.

Q19. L'exploitation des réactions de titrage n'a été que très partiellement traitée : le volume retenu pour l'équivalence est trop souvent celui de la courbe avant ajout de CO_2 ou bien celui la première équivalence pour la courbe avec ajout de CO_2 mais quasiment jamais celui entre la deuxième et la première équivalence...

Q20. La question est très rarement traitée et très mal comprise. Les candidats n'ont pas compris qu'il fallait comparer les courbes de titrage avant et après chauffage à reflux afin d'en déduire la quantité de CO_2 relarguée.

Q21. Le rôle du chauffage à reflux dans l'opération de relargage n'a quasiment jamais été évoqué et on observe fréquemment chez les candidats une confusion entre $\text{CO}_2(\text{aq})$ (souvent noté H_2CO_3) et $\text{CO}_2(\text{g})$.

Q23. Le tracé des branches anodiques et cathodiques du phénomène de corrosion du fer en milieu acide n'est globalement pas satisfaisant en particulier la position relative des potentiels d'équilibre pour les deux couples concernés ($E_{\text{éq}}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < E_{\text{éq}}(\text{H}^+/\text{H}_2)$).

⁵ Pourcentage correspondant au rapport des points récupérés en moyenne par les candidats ayant traité la partie I.B sur les points attribués pour cette partie (29 pts)

Q24. L'utilisation du diagramme potentiel-pH pour discuter du phénomène de corrosion en milieu basique n'est que très rarement employée. De même l'influence de la complexation des ions Fe(II) sur le pouvoir oxydant du couple (Fe(II)/Fe) n'est quasiment jamais évoquée.

II - Synthèse du (+/-)-Kempène-2 (25 %³)

II.A – Étude de la réaction d'hydroboration des alcènes (30 %⁶)

Cette partie aborde la réaction d'hydroboration à partir de résultats expérimentaux afin de mettre en évidence sa régiosélectivité et sa stéréospécificité. Une étude cinétique est également menée dans le but d'établir le mécanisme de cette réaction.

Q25. Cette question a été bien traitée par la majorité des candidats. Des confusions entre lacune électronique et doublet non liant sont toutefois parfois relevées et la géométrie est en conséquence erronée.

Q26 à Q28. Il s'agissait d'analyser les résultats expérimentaux en proposant une justification en s'appuyant sur l'encombrement des sites réactionnels ou les effets électroniques ; une simple paraphrase des résultats obtenus expérimentalement étant insuffisante.

Q29. Aucune justification n'était attendue, seul le nom de l'orbitale à considérer : HO.

Q30. Un certain nombre de candidats n'a pas repéré la non validité du modèle pour l'expérience 3 ; tout discours cohérent a été valorisé.

Q31. Très peu de candidats ont su écrire les quatre stéréoisomères de configuration attendus. En revanche, si ceux-ci étaient donnés, les relations entre eux n'ont pas posé problème, à part quelques relations de diastéréoisomérisie oubliées.

Q32. Seule la moitié des candidats a été en mesure de représenter la projection de Newman attendue.

Q34. Il s'agissait de s'appuyer sur les résultats expérimentaux de l'énoncé, un résultat de cours sans justification était insuffisant.

Q35. La stabilisation du borane par le THF était attendue.

Q36. La nomenclature pose problème à un certain nombre de candidats, et certains n'ont pas vu que c'était le dialkylborane qui était formé à l'issue de cette synthèse.

Q37. Seule la moitié des candidats a compris le rôle du 1-décène réagissant avec le disiamylborane pour stopper sa réaction avec le cyclopentène, il s'agissait d'une trempe.

Q38. Le calcul des quantités de matière des réactifs introduits a été très mal mené, une lecture attentive des deux protocoles était nécessaire pour arriver au fait que disiamylborane et cyclopentène étaient introduits dans les proportions stœchiométriques.

Q39. Après avoir fait l'hypothèse d'une réaction d'ordre global 2, le tracé de $1/C = f(t)$ et sa régression linéaire avec observation de points bien alignés étaient attendus. Des erreurs sur la dimension et sur l'unité de la constante de vitesse k ont été observées.

Q40. Le produit a été bien représenté par les deux tiers des candidats, tout résultat en accord avec la réponse à la question **Q36.**, même erroné, a été valorisé.

Q41. De nombreux candidats se sont appuyés uniquement sur la taille du cycle dans la réponse, sans tenir compte du résultat obtenu pour le cyclopentène : une justification en lien avec l'encombrement stérique autour de la double liaison $C = C$ était attendu.

⁶ Pourcentage correspondant au rapport des points récupérés en moyenne par les candidats sur la partie II.A sur les points attribués pour cette partie (28 pts)

Q42. Le mécanisme concerté faisant apparaître les flèches courbes devait être écrit sur un exemple permettant de mettre en évidence la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réaction. Abscisse et ordonnée devaient clairement être identifiées sur le profil énergétique.

II.B – Synthèse du (+/-)-Kempène-2 à partir de la 2,6-diméthylbenzoquinone (22 %⁷)

Q43. La question a été bien traitée par une grande majorité de candidats (89 % des candidats ont traité cette question et avec un taux de réussite de 85 %). La réaction de Diels-Alder et le réactif adapté sont bien identifiés.

Q44. Nombre de candidats confondent stéréoisomères et régioisomères. Les réponses données montrent parfois une méconnaissance de l'approche suprafaciale caractéristique de la réaction de Diels-Alder. Ces candidats ont par conséquent représenté quatre stéréoisomères au lieu des deux attendus.

Q45. Cette synthèse multi-étapes a très peu été abordée par les candidats. Pour les étapes concernées, on attend un choix de réducteur adapté à partir du tableau 9. Le choix d'une base lors de la protection d'une fonction alcool sous forme d'un éther benzylique est rarement correct. On rappelle que la soude ne permet pas une déprotonation quantitative d'une fonction alcool aliphatique. Des candidats ont proposé cette étape par catalyse acide : le produit attendu ne peut être obtenu dans ces conditions. Enfin, un organomagnésien ne peut posséder sur sa chaîne carbonée une double liaison carbonyle. Toute proposition correcte, même partielle, a été valorisée.

Q46. La grande majorité des copies mentionne la protection d'une des fonctions cétone sous forme OBn. Il est rappelé que c'est la fonction alcool issue de la réduction de la cétone par le L-sélectride qui l'est.

Q48. Très peu de copies font référence à la notion de catalyseur par transfert de phase. La plupart du temps, l'ion tétrabutylammonium est présenté comme une base, montrant une méconnaissance des couples acide/base relatifs aux amines.

Q49. Lorsqu'elle est abordée, la question est bien traitée par une majorité de candidats, même si le terme « spatial » est parfois laissé de côté. Il s'agissait de mettre en lumière la caractéristique syn de l'hydroboration. La régiosélectivité de l'hydroboration est globalement comprise par les candidats mais la stéréospecificité potentielle de cette réaction n'a pas toujours été assimilée.

Q50. Cette question illustre de nouveau la régiosélectivité de l'addition des boranes sur un alcène dissymétrique. Une comparaison entre l'encombrement des doubles liaisons C = C d'une part, et des boranes d'autre part était attendue.

Q51. L'analyse de la régiosélectivité par le contrôle orbitalaire a été bien traitée par la majorité des candidats (53 % des candidats seulement ont traité cette question mais avec un taux de réussite de 55 %).

Q52. La notion d'activation électrophile était attendue, le terme « catalyseur » étant insuffisant.

Q55. Le mécanisme de condensation entre l'énolate et l'aldéhyde est en général bien écrit (seulement 32 % des candidats ont traité cette question mais avec un taux de réussite de 44 %). La régiosélectivité pouvait être justifiée par la plus grande électrophilie de l'aldéhyde ou la taille du cycle formé.

Q56. L'étape d'activation électrophile du carbone de la liaison C = O en milieu acide est souvent maîtrisée ainsi que l'addition nucléophile de l'alcool sur le carbone activé. Des difficultés apparaissent pour les étapes de prototropie et de déshydratation. La déshydratation en milieu acide passe par la formation d'un carbocation stabilisé.

Q57. L'ester attendu est correctement représenté par les candidats, peu nombreux à avoir abordé la question. Il est important de nouveau de représenter la formule topologique complète.

⁷ Pourcentage correspondant au rapport des points récupérés en moyenne par les candidats ayant traité la partie II.B sur les points attribués pour cette partie (28 pts)

Q58. La valeur numérique obtenue doit être justifiée par le produit des rendements des différentes étapes. Le seul commentaire sur la faiblesse de la valeur calculée était insuffisant. Des erreurs sur ce calcul : certains candidats font la somme et d'autres font une moyenne des rendements.

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.

Lorsque les questions ne sont pas guidées, le jury valorise toute tentative de résolution argumentée et cohérente, même si elle n'aboutit pas.

En termes de communication enfin, la présentation des copies est globalement satisfaisante.