

1/ REMARQUES GÉNÉRALES

Le sujet de chimie 2022 est constitué de deux problèmes indépendants :

- le premier, de chimie générale, traite des différents aspects du dioxyde de carbone, de sa structure électronique à son stockage océanique et géologique ;
- le second, de chimie organique, traite de la synthèse d'analogues du péloruside A.

Les deux parties couvrent un large spectre des différents thèmes de chimie abordés au cours des deux années de préparation :

- architecture de la matière ;
- cinétique chimique (radioactivité du ^{14}C) ;
- thermodynamique (diagramme binaire solide-liquide, diagramme d'état (P,T) du corps pur) ;
- solution aqueuse (dissolution d'un gaz, influence du pH sur la solubilité) ;
- construction d'orbitales moléculaires à l'aide de la méthode des fragments et interprétation de la réactivité à l'aide des orbitales frontalières,
- groupes caractéristiques : ester, aldol, énone, alcène, carbonyle, dérivé halogéné... ;
- réactions telles que la métathèse, l'estérification, l'aldolisation-cétolisation, la formation d'époxyde et l'ouverture par ajout d'un organomagnésien, la synthèse de Williamson, l'hydrolyse d'un acétal, l'oxydation d'alcool primaire en aldéhyde et la catalyse homogène par les métaux de transition.

Le sujet comporte donc 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.

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.

Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chaque question. L'étude de la décroissance radioactive du ^{14}C , la chimie des solutions aqueuses ont été le plus souvent 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.

De nombreuses questions étaient indépendantes et aucune question réellement bloquante. Les candidats ont ainsi eu la possibilité de traiter un maximum de questions avec la possibilité de rebondir sur d'autres parties du sujet.

Pratiquement tous les candidats ont abordé les deux problèmes sans privilégier l'un par rapport à l'autre. À noter que certains candidats utilisent toujours des notions hors programme telles que le théorème de Gibbs pour le calcul de variance, loi de modération de Le Chatelier... et sont alors sanctionnés.

D'autres ne respectent pas les notations de l'énoncé, notamment en RMN où la numérotation des atomes imposée par l'énoncé. Cette dernière est trop souvent modifiée par le candidat ce qui complique la correction des copies.

Beaucoup de candidats ne sont pas assez explicites dans leurs réponses. De nombreuses imprécisions sont relevées, des justifications ou des conclusions sont erronées, voire absentes. La rédaction et la présentation des copies sont hétérogènes. Une encre lisible, une écriture claire et sans rature, des schémas précis et des représentations topologiques, incluant les doublets non-liants, sont autant d'atouts pour favoriser la communication en direction du correcteur. Une rédaction de qualité nécessite l'emploi de termes scientifiques précis et adéquats. Globalement, les candidats n'ont pas le vocabulaire approprié et restent flous dans leurs éléments de réponse. Beaucoup de candidats écrivent des mécanismes de réaction alors qu'il est seulement demandé le nom de la réaction. Ils perdent donc ainsi un temps précieux. De même, beaucoup de schémas de montage pour la synthèse d'un organomagnésien sont représentés alors qu'il paraissait plus rapide et efficace d'expliquer en quelques lignes les conditions opératoires. Enfin, certains candidats manquent de bon sens ou ne se relisent pas, certains arguments étant contradictoires.

Les futurs candidats sont vivement encouragés à prendre connaissance de l'ensemble du sujet, en particulier du contenu des annexes qui contiennent des informations importantes pour la résolution de certaines questions et de poursuivre leurs efforts d'assimilation des connaissances de cours.

2/ REMARQUES SPÉCIFIQUES

Dans ce paragraphe, nous reprenons le fil de l'épreuve pour indiquer aux candidats les erreurs et maladresses commises, ou au contraire les réponses attendues.

Problème 1 : Le dioxyde de carbone

Q1. De manière assez surprenante, cette question simple pose de nombreuses difficultés à certains candidats :

- mauvaise compréhension du symbolisme AX, en confondant nombre de masse, numéro atomique et nombre d'électrons ;
- manque de rigueur sur l'évocation des particules dans le noyau (présence d'électrons) ;
- manque de connaissance sur la non nécessité d'une égalité entre le nombre de protons et de neutrons.

Seule la composition du noyau est attendue et non celle de l'atome.

Q2. La mise en équation de l'évolution temporelle de la population en ^{14}C est attendue dans cette question afin d'établir la loi portant sur l'activité. Certains candidats parachutent l'expression de la population $N(t)$ sans aucune justification et référence à la cinétique de décomposition d'ordre 1. La notion d'activité pose à certains quelques difficultés.

Q3. La définition de la période manque de précision. La référence à une « durée » ou à une « population » ayant diminué de moitié n'est pas explicite. Le plus souvent, le correcteur relève qu'il s'agit d'un « temps où la moitié de la particule ou du noyau de ^{14}C ont été décomposés ». Toutefois, l'expression de cette période ne pose pas de problème dès l'instant où la question précédente a été correctement traitée.

Q4. La détermination de l'âge des peintures rupestres est des plus laborieuses. L'application de la formule établie en **Q2**. n'a pas paru évidente, en partant de l'hypothèse que l'activité, à l'instant de la « mort » de l'objet, est prise égale à l'activité actuelle. Beaucoup démarrent un raisonnement sur l'écart relatif de $\Delta^{14}\text{C}$ alors que ces données sont simplement là pour discuter de la validité de l'hypothèse de départ et traiter la fin de la question sans aucun calcul supplémentaire. La détermination de l'âge des peintures est alors des plus fantaisistes. De nombreux candidats ne comprennent pas le graphique et la formule proposés. Cette hypothèse est contredite par la **figure 1**. En effet, l'allure de la courbe montre que le rapport isotopique n'est pas constant et donc que l'hypothèse, l'activité initiale égale à l'actuelle, doit être corrigée !

Q5. Globalement les candidats proposent de bonnes représentations conventionnelles des orbitales atomiques de valence. Quelques-uns confondent cependant cette représentation conventionnelle avec la représentation de niveaux d'énergie. Les nombres quantiques n et l sont souvent donnés mais pas le nombre quantique magnétique m . Ainsi les sous-couches sont décrites mais pas les OA. Le 4^e nombre quantique magnétique de spin m_s est parfois lui aussi donné alors qu'il ne quantifie pas les OA.

Q6. Le diagramme énergétique, l'allure conventionnelle des OM du dioxygène, leur caractère σ/π ou liant/anti-liant sont dans l'ensemble bien maîtrisés. Des erreurs dans les niveaux d'énergies peuvent toutefois être rencontrées.

Q7. De bonnes remarques sont proposées sur l'énergie des orbitales moléculaires de O₂ « étiré ». Cependant, elles ne sont généralement pas justifiées par le recouvrement qui diminue si les noyaux sont éloignés l'un de l'autre.

Q8. Les symétries par rapport aux différents plans sont bien analysées. Les interactions entre orbitales de fragments doivent être étudiées à la lumière de la première partie de la question, d'après le terme de la question « en déduire ». Ainsi l'analyse des écarts énergétiques n'est donc pas à réaliser ici.

Q9. Les candidats ne lisent pas tous l'énoncé avec suffisamment de rigueur et construisent un diagramme d'orbitales moléculaires avec des orbitales σ . À l'inverse, les orbitales de fragments donnant lieu à des orbitales non liantes sont souvent oubliées. Ce manque de précision dans la construction du diagramme est alors préjudiciable pour la discussion qui suit, concernant la comparaison des liaisons dans CO₂ et dans CO₂⁺. L'ordre ou indice de liaison est inchangé pour ces deux espèces.

Q10. Quand la réactivité du CO₂ en tant qu'électrophile vis-à-vis de l'eau nucléophile est évoquée, la question est alors correctement traitée. L'orbitale frontalière BV est alors correctement citée. Le mécanisme de type addition nucléophile est le plus souvent bien écrit.

Q11. De nombreux candidats ne font pas de distinction entre interaction et réaction, ce qui les conduit à parler d'« interactions intermoléculaires acido-basiques ». La polarité et la proticité des deux entités ne sont pas identifiées de concert. Ainsi H₂CO₃ est, comme l'eau, une molécule polaire et protique. En effet, bien que la géométrie soit trigonale plane, la polarité de la liaison C=O contrebalance celle des liaisons C-O. D'où les interactions attractives intermoléculaires de Van der Waals et par liaison H à l'origine de la solvatation de H₂CO₃.

Q12. Quelques confusions entre μ et μ° sont relevées. Des candidats ne prennent pas en compte le potentiel chimique de l'eau (qui joue aussi le rôle de solvant), probablement par habitude de ne pas prendre en compte son activité. Il est également relevé une confusion entre potentiel chimique μ et potentiel d'oxydoréduction E .

Q13. Lorsque cette question est traitée, les expressions des potentiels chimiques sont correctes. Toutefois, l'isolement de la solubilité dans l'équation établie en **Q12**. peut parfois être très mal réalisé alors qu'il ne présente *a priori* aucune difficulté.

Q14. Il s'agit d'une question en rapport direct avec les méthodes d'optimisation thermodynamique des réactions chimiques. Un calcul d'enthalpie standard de réaction est attendu ainsi qu'une discussion, à partir de la relation de Van't Hoff, du signe de l'affinité chimique après perturbation de la température.

Q15. Que de confusions pour la notion de « relargage » en lien direct avec les compétences expérimentales ! Cette notion est assez mal expliquée, voire mal maîtrisée par :

- manque de compréhension du phénomène étudié ;
- confusion entre l'espèce chimique qui constitue le solvant de la phase et le composé dissout dans cette phase ;
- confusion entre solubilité et miscibilité.

Beaucoup de discussions tournent autour de la séparation des phases, mais ne parlent pas de la diminution de la solubilité des espèces en phase aqueuse. C'est pourtant cet intérêt qui est mis en œuvre dans la seconde partie de la question où il faut analyser l'évolution de la fraction molaire en H_2CO_3 en fonction de la concentration en sel.

Q16. La notion de déplacement d'état d'équilibre de dissolution par réaction chimique est assez mal maîtrisée. Quelques candidats confondent cet équilibre avec l'équilibre acido-basique, les conduisant à conclure que la diminution de pH favorisait la formation de $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ et donc la solubilisation de $\text{CO}_{2(\text{g})}$!

Q17. Lorsque la prédominance de l'anion hydrogénocarbonate est remarquée, l'équation de dissolution est alors correctement proposée. La détermination de la constante d'équilibre et de la valeur de la solubilité posent en revanche plus de difficultés. Il serait pourtant simple d'appliquer pour le calcul de la constante thermodynamique K_r d'une réaction, dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réactions dont on connaît les $K_{r,i}^\circ$, que le pK_r vérifie cette même combinaison linéaire...

Q18. Cette question a été globalement bien traitée même si des erreurs pour certains domaines sont notées. Le fluide supercritique est la zone la moins souvent évoquée.

Q19. La lecture du diagramme d'état est correcte. En revanche, l'analyse critique des masses volumiques similaires de l'eau et du CO_2 liquide est bien souvent dénuée de sens. De nombreux candidats se contentent de préciser qu'une masse volumique d'une tonne par m^3 représente une grande capacité de stockage. Cela démontre qu'il n'y a pas de réelle compréhension de la grandeur analysée. Sans mise en perspective avec la valeur de la masse volumique de l'eau, la conclusion attendue, à savoir que cette solution de stockage n'est pas appropriée, est rarement énoncée.

Q20. De nombreux candidats perçoivent que le CO_2 est bien adsorbé par le charbon. La substitution du méthane ou du diazote par le CO_2 est cependant peu évoquée.

Q21. De nouveau la lecture du diagramme est correctement réalisée. L'écart de volume, à l'aide de la loi des gaz parfaits ou de l'expression du calcul d'une masse volumique, est très peu correctement mené à son terme.

Q22. La détermination de la charge des ions polyatomiques peut poser des problèmes à de nombreux candidats. Les formes mésomères sont souvent correctes. La conclusion sur la comparaison des longueurs des liaisons SiO est toutefois parfois fantaisiste ou trop succincte.

Q23. Le diagramme solide-liquide, avec miscibilité nulle à l'état solide, est souvent correctement tracé. En revanche, les candidats manquent bien souvent de précisions sur le nombre et la nature des phases. Par exemple :

- dans la zone des deux solides non miscibles, l'écriture « A + B » ou « A et B » ne permet pas de savoir si le candidat considère que les deux espèces forment une ou deux phases ;
- dans la zone des deux liquides miscibles, l'écriture « liquide » ou « L » ne permet pas de savoir si le candidat considère la présence d'une ou de deux espèces à l'état liquide.

Q24. La courbe d'analyse thermique pour une fraction massique de 60 % en diopside est correctement tracée. En revanche, pour 20 % en diopside, le segment horizontal est souvent omis. La justification *a minima* de la pente nulle pour ce dernier segment par un calcul de variance correct est très peu trouvée.

Q25. Question peu traitée par les candidats, mais assez correctement réalisée si elle est abordée. Toutefois, de nombreuses erreurs calculatoires, de conversion d'unités sont relevées.

Problème 2 : Synthèse d'analogues du péloruside A

Q26. L'estérification est correctement identifiée. En revanche, l'aldolisation est souvent confondue avec une réduction de l'aldéhyde ou une addition nucléophile d'un organomagnésien. Ceci conduit parfois à proposer un **fragment 1** irréaliste, présentant une fonction magnésienne, un carbonyle et un alcool.

Q27. Lorsque **Q26.** est correctement traitée, la structure proposée pour l'« épingle » est le plus souvent juste.

Q28. Les conditions opératoires optimales d'une estérification et les différents modes d'activation sont bien connues.

Q29. De bonnes discussions de stratégie de synthèse sont proposées et acceptables, dès lors où une réflexion est engagée sur l'enchaînement des réactions.

Q30. Parfois, le bromure de vinylmagnésium ou le bromure de 3-buténylmagnésium sont proposés au lieu du bromure d'allylmagnésium. Quelques candidats proposent d'ajouter, par l'ampoule de coulée, des ions Mg^{2+} , du R-Mg, ou encore du Mg solide. Mais dans l'ensemble, les conditions de formation d'un organomagnésien sont maîtrisées.

Q31. Une partie non négligeable des candidats proposent un mécanisme de type addition nucléophile-élimination au lieu d'une substitution nucléophile. Il est alors évident que les mécanismes élémentaires classiques ne sont pas proposés après analyse des fonctions présentes mais par comparaison des fonctions avant et après réaction. Une justification de la bonne nucléofugacité de l'anion phénolate, stabilisé par mésomérie, est souvent proposée.

Q32. Question bien traitée dans l'ensemble, justifications des multiplicités incluses. En revanche, la présentation des résultats peut être améliorée. Un tableau d'attribution, indiquant les valeurs de déplacements chimiques, l'attribution basée sur la numérotation des atomes de carbone proposée dans l'**énoncé** (et non une nouvelle numérotation), la multiplicité, le nombre et l'identification des protons couplant afin de justifier la multiplicité et enfin l'intensité relative, serait une bonne solution de présentation. À noter que quelques candidats attribuent un déplacement chimique d'un spectre de RMN¹H à des atomes de carbone et non à des atomes d'hydrogène.

Q33. La structure de l'époxyde **6** est généralement trouvée. De temps en temps, une fonction alcène ou alcool est proposée. Le rôle du carbonate est souvent incompris. Le plus souvent, il déprotonne le *m*-CPBA et non l'acide carboxylique formé, limitant ainsi l'hydrolyse de l'époxyde formé.

Q34. La première partie de la question concernant la verrerie est généralement correcte, même si le terme « lavage » de l'énoncé est relié au lavage d'un solide à l'aide d'un Büchner. Cependant, le rôle du lavage avec une solution réductrice afin d'éliminer le *m*-CPBA en excès et du papier iodo-amidoné permettant de contrôler si cette élimination a été effectivement réalisée sont peu compris. La plupart des candidats se contentent d'écrire que les lavages permettent de « laver » et d'éliminer les « impuretés » mais sans plus de précision.

Q35. Le mécanisme de type SN₂ et la régiosélectivité sont très souvent évoqués lorsque la question **Q33.** est correctement traitée.

Q36. Lorsqu'une synthèse de Williamson intramoléculaire est identifiée, les conditions opératoires sont correctes. Quelques autres stratégies de synthèse très longues et complexes mais acceptables sont proposées.

- Q37.** Question très bien traitée (en rapport avec la bonne maîtrise de la réaction de préparation des organomagnésiens). Toutefois, l'équation bilan de la réaction de Würtz peut être mal écrite : $2RMgX$ proposé au lieu de $RX + RMgX$ ou $2RX + Mg$.
- Q38.** Question bien traitée. Les candidats parviennent à mobiliser leurs connaissances sur les propriétés des énantiomères ou des diastéréoisomères.
- Q39.** Question bien traitée mais certains candidats confondent les stéréodescripteurs *R* et *S*.
- Q40.** Question très peu traitée ou bien mal traitée contrairement à **Q38**, plus générale. Les candidats proposent une réactivité différente des deux énantiomères de **7** vis-à-vis de l'acide (*R*)-acétylmandélique et souhaitent quantifier le rapport ester/alcool **7**. En revanche, ils ne pensent pas au fait que les spectres de RMN 1H de deux diastéréoisomères sont potentiellement différents. Ils n'ont pas en effet identifié la relation entre ces stéréoisomères !
- Q41.** La justification du site basique de la DMAP présente des problèmes. Si l'identification de l'atome d'azote le plus nucléophile ne pose pas de problème, la justification correcte n'a quasiment jamais été donnée. Le mécanisme est quant à lui souvent correct.
- Q42.** Les étapes du mécanisme de type addition – élimination sont clairement nommées. En revanche, il manque le plus souvent l'étape acido-basique. La comparaison des électrophilies de l'ion acylium et de l'acide carboxylique n'est pas correctement menée.
- Q43.** L'équation bilan de la transformation est souvent donnée, mais l'imidazole agissant en tant que base est parfois oublié.
- Q44.** Malgré quelques bonnes analyses des données spectrales, le mécanisme de la rétro-acétalisation n'est que trop rarement correctement écrit. Très peu de candidats comprennent que l'acétal est hydrolysé. Les quelques candidats, ayant attribué la bande de vibration à 1725 cm^{-1} en IR à une liaison C=O, envisagent la déprotection de l'éther silylé puis l'oxydation de l'alcool généré en cétone. Dans certains cas, cela n'est pas en accord avec le signal triplet à 9,71 ppm en RMN 1H pourtant bien analysé...
- Q45.** Le nom de la réaction est correct. Toutefois, la structure de **10** est souvent confondue avec du méthanol ou un dérivé halogéné lié à un alcool.
- Q46.** Le mécanisme de cette cyclisation dont le début s'apparente à celui de la réaction d'hémi-acétalisation suivie d'une déshydratation, pour conduire la formation d'un système conjugué n'est quasiment jamais proposé. L'interprétation de la réactivité à l'aide des orbitales frontalières est, en revanche, mieux traitée.
- Q47.** Cette question est généralement bien traitée. Les conditions opératoires d'oxydation ménagée et de condensation aldolique sont bien maîtrisées.
- Q48.** La notion de catalyseur dans un cycle catalytique ne semble pas très bien maîtrisée. Ainsi, des espèces comme H_2O ou Cl^- sont proposées comme espèce catalytique. Les processus élémentaires sont le plus souvent correctement nommés.
- Q49.** Une certaine tolérance a été appliquée sur cette question à condition qu'un catalyseur ne soit pas présent dans l'équation de réaction.
- Q50.** Question très peu traitée et quasiment jamais réussie. La structure de l'isomère n'est pas clairement identifiée ainsi que l'étape dans le cycle catalytique conduisant à sa formation.