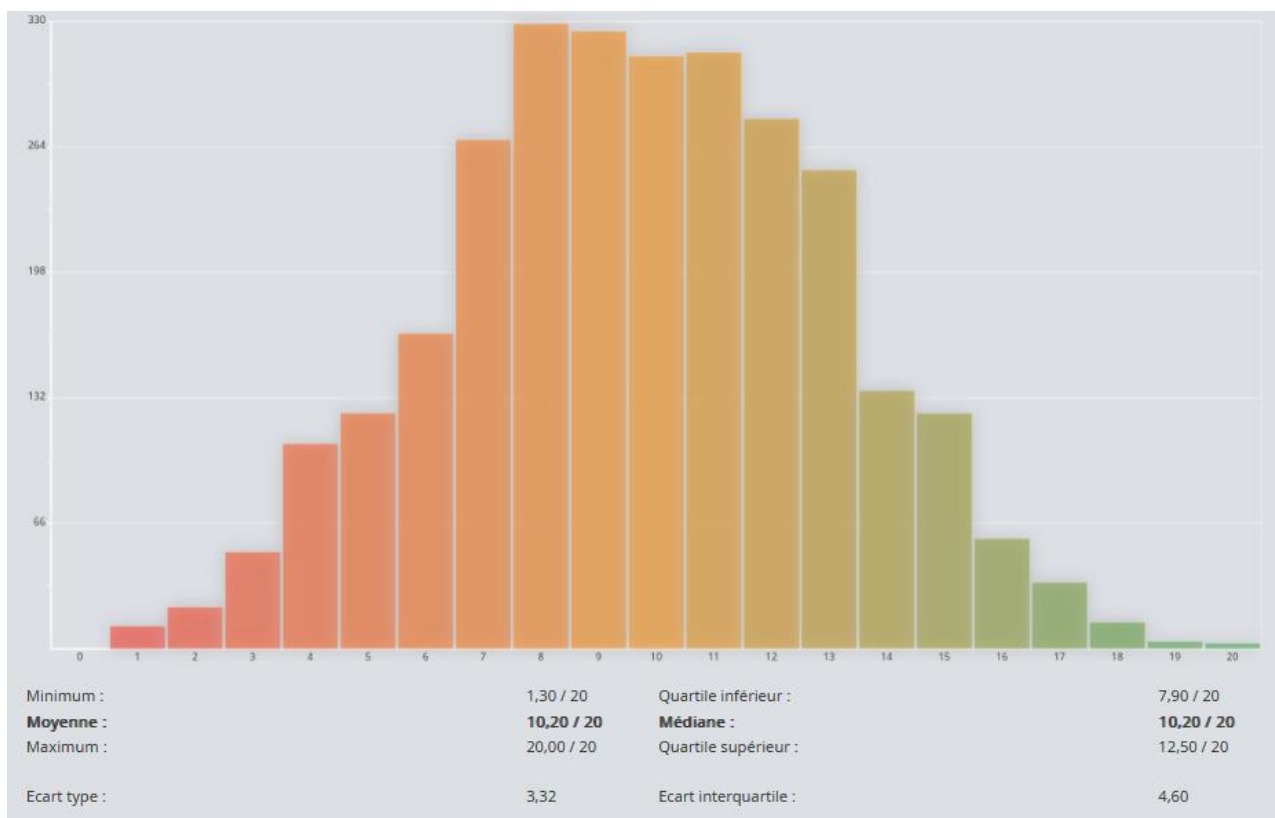


RAPPORT PHYSIQUE-CHIMIE RÉOLUTION DE PROBLÈME

Statistiques de l'épreuve



L'épreuve écrite de chimie du concours A-BCPST 2022 portait sur la chimie des alcènes. Le texte de 10 pages comportait deux parties indépendantes, chacune divisée en deux sous-parties, pour un total de 49 questions. La première partie traitait de la préparation de carburants à partir de réactifs biosourcés comme l'isobutène. De nombreuses questions de cours portant sur les réactions utilisées et sur des analyses de données RMN permettaient d'entrer progressivement dans le problème. La thermodynamique de la synthèse d'un des deux carburants était ensuite abordée. Elle menait à l'obtention des conditions les plus adaptées pour optimiser le rendement et la purification du carburant désiré. La deuxième partie, plus courte, étudiait la synthèse d'un composé ayant une potentielle activité molluscicide en donnant une large part aux questions traitant de la réactivité de la fonction alcène. Diverses notions y étaient évaluées, comme la régiosélectivité, l'acido-basicité, les groupements protecteurs, l'écriture des mécanismes réactionnels ainsi que la connaissance de certaines réactions de chimie organique telles la réaction de *Wittig*, la saponification, la méthylation d'un alcool, l'aldolisation ou encore la réduction de la fonction carbonyle.

Une partie importante du programme de BCPST était balayée dans ce problème. Outre les notions de chimie organique déjà citées, des thèmes tels que l'atomistique, l'étude des états

d'équilibres, la thermochimie, les mélanges binaires liquide-vapeur, la spectroscopie RMN étaient abordés. Cela permettait à un candidat de mettre à profit de nombreux éléments du programme de la formation de BPCST. Ce fut le cas pour trois candidats brillants pour lesquels le jury a décidé d'attribuer la note maximale et qu'il félicite vivement. Le jury confirme également ne pas avoir constaté de baisse de niveau malgré les conditions particulièrement difficiles des deux dernières années, et encourage vivement les candidats et leurs formateurs à poursuivre leurs efforts.

Commentaires généraux

Le jury a relevé cette année un nombre croissant de copies monochromes, aussi il invite les candidats à bien justifier leurs réponses d'une part de manière claire et concise, et d'autre part en mettant bien en valeur les réponses proposées, notamment avec des couleurs et des encadrés. De même, le respect de la numérotation et de l'ordre des questions, la qualité et la lisibilité de l'écriture sont des points à ne pas négliger. Le jury rappelle que la présentation est prise en compte dans l'appréciation globale de la copie.

Un nombre significatif de candidats semblent avoir des difficultés avec l'écriture des équations de réaction qu'ils confondent souvent avec le mécanisme de la réaction. Dans l'écriture d'une équation de réaction chimique, il faut ajuster les nombres stœchiométriques de façon à équilibrer les éléments et les charges. Ce n'est par exemple pas le cas lorsqu'un catalyseur (comme un proton) est ajouté seulement du côté des réactifs. Les candidats ont également tendance à confondre la représentation d'une étape d'une voie de synthèse (le substrat et le produit associé) et l'écriture d'une équation de réaction. Enfin, dans le cas où l'écriture des mécanismes réactionnels d'une réaction renversable est demandée, il est important de bien placer le symbole de double flèche « $\rightleftharpoons$ » entre les différentes étapes dudit mécanisme (principe de micro-réversibilité). De la même manière, la double demi-flèche « $\rightleftharpoons$ » doit être utilisée dans le cas d'un équilibre. Le jury souhaite attirer l'attention sur les écritures « simplifiées » des molécules organiques. Certains candidats ont tendance à remplacer une partie de la molécule par un groupement « R » sans le définir au préalable. Il est également important de bien vérifier les formules topologiques des molécules proposées dans la copie afin de ne pas oublier un carbone ou une double liaison ce qui rend la question fausse.

La notion de contrôle cinétique ou thermodynamique n'est pas non plus bien comprise. Une majorité de candidats annoncent d'emblée et sans justification qu'une réaction est sous contrôle thermodynamique, ceci sans avoir cherché à vérifier que les réactions étaient renversables. Si la première étape d'une réaction est cinétiquement déterminante, cela signifie qu'elle est contrôlée par la cinétique, donc que l'intermédiaire qui se forme majoritairement est celui qui se forme le plus rapidement. Lorsque le produit cinétique est le plus stable, il est aussi le produit thermodynamique, ce qui est souvent le cas en chimie organique.

La méconnaissance du postulat de *Hammond* a fréquemment conduit à des erreurs dans les dessins de profils réactionnels. Rappelons que dans la représentation d'un profil réactionnel, un intermédiaire réactionnel, en tant qu'espèce détectable et quelquefois isolable, correspond à un minimum d'énergie potentielle. Or, trop souvent dans les représentations proposées, l'intermédiaire réactionnel se confond avec l'état de transition, alors que l'état de transition correspond à un maximum d'énergie potentielle.

Au contraire des années précédentes, le jury a constaté avec plaisir que les candidats avaient lu attentivement le protocole opératoire proposé, celui décrivant la préparation du mélange d'alcènes à partir d'alcool *t*-butylique en milieu acide. De nombreuses bonnes réponses ont été données pour les questions portant sur le protocole utilisé. En particulier, une proportion importante des candidats ont proposé de suivre la réaction en effectuant une chromatographie sur couche mince, en décrivant avec moult détails la technique utilisée.

Commentaires détaillés sur l'épreuve

Première partie

Question 1 : La formulation de la question requiert pour réponse une équation de réaction et non une étape mécanistique, ce qui est pourtant proposé dans de nombreuses copies. L'équation de réaction doit être ajustée et traduire la conservation des éléments chimiques. La température de la réaction ainsi que la nature du catalyseur utilisé sont aussi attendues.

Question 2 : Les candidats confondent souvent les différentes sélectivités, régiosélectivité et stéréosélectivité notamment. Les réponses mentionnant le nom de la règle demandée ou la justification de cette règle sont bien entendu acceptées. Les règles de *Markovnikov* et de *Zaytsev* sont fréquemment inversées.

Question 3 : En général la question est bien traitée. Le jury regrette toutefois que l'oubli des lacunes électroniques au niveau des carbocations soit fréquent.

Question 4 : De trop nombreuses copies proposent des diagrammes où les états de transition sont confondus avec les intermédiaires réactionnels carbocationiques. La plupart des candidats oublient de répondre à la question concernant la sélectivité, et ne représentent que l'allure du profil réactionnel correspondant au carbocation le plus stable. Enfin, des croisements de courbes interdits par le postulat de Hammond sont observés dans quelques copies. L'utilisation du postulat de Hammond permet ici de dire que les états de transition et les carbocations de structures proches sont proches en énergie. Le carbocation qui se forme alors le plus vite (le tertiaire) est celui qui est le plus stable puisque c'est celui pour lequel l'état de transition (proche) a la plus petite énergie d'activation.

Question 5 : Le début de cette question est bien traité. La réaction demandée n'a pas lieu en milieu aqueux comme cela est trop souvent interprété.

Question 6 : Quelques candidats ont correctement indiqué l'obtention de l'éthanol par fermentation de liqueurs sucrées, ce qui justifie l'appellation de carburant biosourcé pour l'ETBE. Au contraire, la préparation de l'ETBM utilise le méthanol qui en plus d'être d'origine fossile est toxique.

Question 7 : La justification des données spectroscopiques de la RMN ne doit pas laisser d'ambiguïté sur l'attribution : certains candidats s'arrêtent à l'interprétation du déplacement chimique, ce qui ne suffit pas à identifier le signal. De nombreux candidats présentent toutefois leurs résultats de manière très concise et claire, par des tableaux et/ou des justifications sur la structure avec des couleurs bien nettes, ce qui est appréciable.

Question 8 : Si les étapes du mécanisme demandé sont assez bien écrites, la formation du carbocation le plus stable est rarement commentée.

Question 9 : Certains candidats répondent correctement à cette question, en reformant le carbocation évoqué dans la question précédente, puis en y opérant une nouvelle addition d'isobutène, aboutissant ainsi à un composé possédant 12 atomes de carbone.

Question 10 : Les remarques faites à la question 8 s'appliquent également à cette question qui conduit d'ailleurs à davantage de bonnes réponses.

Question 11 : Relativement peu de candidats donnent le type d'isomérisation demandé : constitution ou position. Les réponses les plus fréquentes sont régioisomères, isomères de conformation ou encore stéréoisomères.

Question 12 : La réaction d'hydrogénation est bien connue, mais le réactif dihydrogène n'est pas toujours mentionné.

Question 13 : La question ne pose pas de problème particulier.

Question 14 : Étonnement, de nombreuses pièces de verrerie, autre que l'ampoule à décanter, sont proposées pour effectuer l'extraction liquide-liquide .

Question 15 : C'est sans doute la question qui a conduit au plus grand nombre de réponses différentes. Le dégagement de dioxyde de carbone gazeux (correct) est souvent donné, mais l'explication de sa formation par neutralisation des protons de la solution par les ions hydrogénocarbonates beaucoup moins. De nombreuses copies évoquent le dégagement de dihydrogène (incorrect) sans toutefois proposer d'explication.

Question 16 : Le jury indique qu'une surpression dans une ampoule à décanter conduit rarement à son explosion, contrairement à ce que de très nombreux candidats suggèrent. La plupart d'entre eux font toutefois la proposition correcte de dégazer régulièrement l'ampoule en ouvrant son robinet.

Question 17 : La bonne réponse est la chromatographie sur couche mince (CCM). Il faut toutefois veiller à utiliser le bon vocabulaire pour décrire cette technique, la plaque de silice n'étant pas un papier, une lame ou une lamelle.

Question 18 : La question est peu traitée. L'intérêt d'utiliser le 2-méthylpropan-2-ol est de travailler à pression atmosphérique.

Question 19 : Il ne suffit pas de dire qu'il se forme les mêmes intermédiaires dans les nouvelles conditions. Il faut donner les étapes du mécanisme conduisant au mélange obtenu dans la première expérience, mais en partant du 2-méthylpropan-2-ol.

Question 20 : La règle de Zaitsev est ici bien appliquée.

Question 21 : A cette question difficile, seuls quelques candidats évoquent des contraintes stériques pour suggérer l'inversion de la stabilité entre les deux isomères.

Question 22 : Le jury rappelle que lorsque la loi de Hess est utilisée, il convient de la nommer explicitement. Des candidats confondent encore endothermicité et exothermicité.

Question 23 : La question est généralement bien traitée.

Question 24 : L'utilisation de l'approximation d'*Ellingham* permet de dire que l'enthalpie de la réaction de la synthèse du 2-éthoxy-2-méthylpropane à 67 °C est peu différente de celle calculée à 25 °C.

Question 25 : De nombreuses bonnes réponses résultent de l'application de la loi de *van't Hoff*.

Question 26 : Les candidats oublient pour cette question que tous les réactifs sont liquides dans les conditions utilisées, alors qu'ils répondent souvent le contraire à la question 23. Cela les conduit à

invoquer à tort le principe de *Le Chatelier*, puisqu'en phase condensée la pression n'a pas d'influence sur le déroulé de la réaction.

Question 27 : Pour des espèces en phase condensée, l'expression de l'activité en fonction des fractions molaires n'est pas toujours bien écrite. Le jury a relevé de nombreuses erreurs dans le calcul de la quantité totale de matière, et ce malgré une écriture correcte du tableau d'avancement.

Questions 28 à 30 : Bien que le taux de conversion soit précisément défini dans l'énoncé de la question 28, la presque totalité des candidats se trompent en exprimant ce taux en fonction de l'avancement. Par suite, seuls quelques-uns répondent correctement aux questions 29 et 30.

Question 31 : Les quelques candidats qui commentent les courbes de la figure 3 en donnant une interprétation satisfaisante au-delà de 67 °C, en invoquant l'exothermicité de la réaction et l'augmentation du rendement avec l'excès d'éthanol. Par contre, avant 67 °C, l'évolution des courbes n'est pas celle attendue pour des questions de cinétique, ce que très peu de candidats savent interpréter.

Question 32 : De nombreux diagrammes binaires isobares avec une non miscibilité à l'état liquide sont proposés à tort. Un diagramme légendé est ici attendu avec les valeurs remarquables des températures d'ébullition, de la fraction massique en éthanol de l'azéotrope, ainsi que la composition des différents domaines.

Question 33 : Cette dernière question de la partie 1 n'est que très peu abordée. Afin de purifier le biocarburant (ETBE), la composition initiale de la charge de distillation doit avoir une fraction massique en éthanol plus petite que 0,2 (valeur de l'azéotrope). La distillation de l'azéotrope permet dans ce cas d'enrichir en ETBE la fraction restante, de sorte qu'elle est quasi pure en fin de distillation.

Deuxième partie

Question 34 : Les étapes de mécanisme correspondant à des réactions acido-basiques sont souvent présentées sans flèches mécanistiques. Le jury rappelle que les étapes des mécanismes doivent être ajustées avec les sous-produits, et toutes les flèches de mouvements électroniques doivent être indiquées, mêmes celles des réactions acido-basiques. Curieusement, de nombreux candidats déprotonent d'abord l'alcyne avec le carbonate, alors qu'au vu des pKa donnés cet échange est peu favorable. Le point concernant la régiosélectivité de l'attaque est généralement passé sous silence.

Question 35 : Le rôle de base de l'organolithien est la plupart du temps oublié, alors qu'il est bien indiqué dans la question qu'il s'agit d'une base très forte. Le jury attend donc aussi une déprotonation au niveau de l'alcyne vrai. Certains candidats n'hésitent pas à proposer une activation de la fonction carbonyle par addition d'un proton alors que le milieu est très basique.

Question 36 : Il y a beaucoup trop de copies dans lesquelles les candidats raisonnent sur des molécules planes. Il est impossible après avoir établi l'ordre de préséance des groupements d'après les règles de CIP d'attribuer la configuration absolue des centres stéréogènes de la molécule. Un des centres est en outre fréquemment oublié.

Question 37 : Invoquer la stabilité du carbocation tertiaire formé n'est pas ici une explication suffisante. Le jury attend l'écriture d'une forme mésomère obtenue par basculement d'un doublet de la double liaison voisine.

Question 38 : Cette question difficile est omise par la plupart des candidats.

Question 39 : Seule l'équation de la réaction de formation de l'acétal est demandée, et non son mécanisme, qui de ce fait ne rapporte aucun point.

Question 40 : Raisonner par analogie n'exclut pas de donner un minimum d'explications pour justifier l'écriture de la fonction cétone protégée par l'éthane-1,2-dithiol, notamment de comparer la formule brute de la structure proposée avec celle fournie dans l'énoncé. L'argument faisant appel à l'encombrement stérique est souvent invoqué, mais il faut bien penser à indiquer précisément de quel encombrement il s'agit.

Questions 41 à 43 : Ces questions sont bien traitées, la donnée de la structure de la cétone finale facilitant largement l'écriture correcte de la protection de la fonction alcool par le groupe *t*-butyle. Il faut par contre veiller à ne pas oublier un des groupements méthyles du squelette tricyclique.

Question 44 : Les candidats qui répondent à cette question ne proposent pas toujours la bonne structure d'ylure pour effectuer la réaction de *Wittig* demandée, un atome de carbone ou une charge étant fréquemment oubliés.

Question 45 : Cette question n'a pas posé de difficulté à ceux qui l'ont abordée.

Question 46 : Peu de réponses sont données et rares sont celles qui aboutissent. La structure exacte de l'alcool demandé, avec le bon nombre d'atomes de carbone, n'est rencontrée que dans un nombre restreint de copies.

Question 47 : Le jury n'accepte pas la réponse "la pyridine capte un proton pour éviter la formation de HCl" lorsque aucun détail n'est donné sur la réaction qui se produit.

Question 48 : Cette réaction n'inspire qu'un nombre limité de candidats. Il s'agit de la réaction inverse de formation d'un éther à partir d'un alcool et d'un alcène en milieu acide, réaction de formation déjà vue en première partie.

Question 49 : Cette dernière question permet à de nombreux candidats de reconnaître une saponification suivie d'une neutralisation du carboxylate formé pour obtenir finalement l'acide damsinique demandé.