

1 / REMARQUES GÉNÉRALES

Le sujet de l'épreuve de chimie de la session 2023 est constitué de deux problèmes indépendants :

- le premier, de chimie organique, traite de la synthèse supportée sur résine de l'épothilone A ;
- le second, de chimie inorganique, aborde l'étude de la structure et de la synthèse du cyanure de potassium ainsi que son utilisation dans le procédé d'extraction de l'or.

Les deux parties couvrent un large spectre des différents thèmes de chimie abordés au cours des deux années de préparation. En ce qui concerne le problème de chimie organique :

- nomenclature en chimie organique, stéréochimie, spectroscopies IR et RMN ^1H ;
- techniques expérimentales de chromatographie sur couche mince et de polarimétrie ;
- réactions d'oxydoréduction en chimie organique : réduction d'un ester, oxydation contrôlée d'un alcool primaire, coupure oxydante d'un alcène et réduction d'un aldéhyde ;
- réaction d'addition nucléophile sur un aldéhyde d'un organomagnésien, étude de la chimiosélectivité de celle d'un allylborane ;
- réactions d'estérification entre un alcool et un chlorure d'acide et entre un alcool et un acide carboxylique ;
- réactions de protection et de déprotection : formation d'éthers de silyle et de benzyle ;
- réaction de Williamson : activation nucléophile d'un alcool et transformation d'un alcool en iodoalcane ;
- synthèse énantiosélective à l'aide d'un auxiliaire chiral (SAMP) ;
- réaction d'aldolisation.

En ce qui concerne le problème de chimie inorganique, les thématiques abordées portent sur :

- l'étude cristallographique du cyanure de potassium ;
- l'étude des orbitales moléculaires de l'anion cyanure et confrontation du modèle orbitalaire avec celui de Lewis ;
- l'étude d'une solution tampon, de la stabilité des ions cyanure en milieu basique à partir de son diagramme E-pH ;
- l'étude cinétique de la transformation des ions cyanure en milieu aqueux désaéré avec suivi de leurs concentrations par titrage chimique ;
- la cyanuration de l'or et réduction du complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ par électrolyse.

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.

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 orbitalaires, 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. La chimie des solutions aqueuses a été le plus souvent source de difficultés (élaboration d'une solution tampon, montage expérimental pour réaliser une électrolyse). 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 et 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 ne numérotent pas les questions auxquelles ils répondent.

Beaucoup de candidats ne sont pas assez explicites dans leurs réponses. Certaines réponses attendues nécessitent plusieurs arguments au vu des données fournies. La plupart du temps, un seul est fourni.

Une rédaction de qualité nécessite l'emploi de termes scientifiques précis et adéquats. Globalement, les candidats n'ont pas le vocabulaire adéquat et restent flous dans leurs éléments de réponse. De nombreuses imprécisions et confusions (électrophilie/nucléophilie, par exemple) dans le langage sont relevées, des justifications ou des conclusions sont erronées, voire absentes, des montages faux (d'une cellule d'électrolyse/à 3 électrodes pour le tracé des courbes courant-potentiel/pile).

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.

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.

Enfin, certains candidats manquent de bon sens ou ne se relisent pas, certains arguments étant contradictoires. De nombreuses valeurs numériques de grandeurs physico-chimiques sont données avec une unité fautive (constante cinétique, énergie d'activation...).

Le jury encourage vivement les futurs candidats 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 par le jury.

Problème 1 : Synthèse de l'épothilone A

Q1. Certains noms de familles fonctionnelles fournis sont trop génériques : carbonyle pour cétone, hydroxyle pour alcool, carboxyle pour ester ou encore éther-oxyde pour époxyde.

Q2. La détermination du stéréodescripteur nécessite de réaliser une arborescence, au moins jusqu'au rang 3, pour le classement des groupes alkyles C6 et C8 selon les règles de Cahn Ingold et Prelog. Cette arborescence n'est cependant pas systématiquement faite. Un ordre de priorité basé sur le poids ou l'électronégativité des groupements est parfois avancé !

Q3. On relève des confusions sur la dénomination Z et E. La justification de la configuration fait souvent appel à des concepts très divers et variés comme des « groupes dominants », des « groupes volumineux », ou encore des « groupes à la chaîne la plus longue », etc. Faut-il rappeler que les deux substituants de chaque atome de carbone doivent être classés selon les mêmes règles qu'à la question précédente ?

Q4. Le carbone C4 est souvent compté comme étant un centre stéréogène, probablement du fait qu'il porte deux groupements méthyles représentés en dehors du plan en convention de Cram, ainsi que les doubles liaisons de l'hétérocycle à cinq atomes. La double liaison C16–C17 est cependant souvent oubliée dans ce décompte. Une autre erreur fréquente est de n'envisager que deux stéréoisomères pour l'époxyde du macrocycle alors que quatre sont possibles.

Q5. La réduction d'un ester en alcool avec LiAlH_4 est le plus souvent maîtrisé même si certains candidats semblent s'inspirer de la transformation **17** \rightarrow **18** en proposant NaBH_4 ou proposent une saponification. Dans la seconde partie de la question, il n'est pas systématiquement dit que l'oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde doit être contrôlée pour éviter d'aller jusqu'à la formation d'un acide carboxylique. Certains candidats semblent, là aussi, s'inspirer de la transformation **14** \rightarrow **15** + **16** en parlant d'oxydation possible des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$.

Q6. L'attribution de la bande de vibration à $1\ 695\ \text{cm}^{-1}$ n'est pas systématiquement attribuée à une liaison mais plutôt à une famille fonctionnelle ! La mention de la conjugaison est de plus souvent absente. Peut-être les candidats ne comprennent-ils pas la signification de conjugaison ou n'ont pas conscience de son impact sur le nombre d'onde en IR, ce qui les conduits à rendre optionnelle sa mention

Q7. Il y a confusion entre la notion d'électrophilie et celle de nucléophilie. Le carbone C2 sur lequel la S_N a lieu n'est pas systématiquement identifié comme site électrophile. Pour le carbone C1, la plupart des candidats justifient son électrophilie avec l'écriture des formes mésomères limites faisant apparaître des charges sans invoquer la différence d'électronégativité entre C et O. Le type VSEPR est le plus souvent donné même si certains candidats semblent ne pas avoir correctement décompté les électrons (même problème pour l'écriture du schéma de Lewis de l'ion cyanure en **Q29**) et propose des types VSEPR avec absence de doublet non-liant ou bien avec trop de doublets non-liant. La nucléophilie de la triphénylphosphine est parfois justifiée avec les effets inductif et mésomère donneurs des groupes phényles, sans citer la présence du doublet non-liant porté par le phosphore !

Q8. Quelques erreurs sur la structure de l'organomagnésien **8** peuvent être relevées. Le mécanisme d' A_N et la représentation des flèches courbes sont bien maîtrisés. Beaucoup de candidats écrivent que le **fragment I** et son énantiomère sont chiraux et donc optiquement actifs sans s'interroger sur la non stéréosélectivité de l' A_N et l'obtention d'un mélange racémique, donc optiquement inactif ! Les candidats semblent ainsi avoir du mal à distinguer la propriété de chiralité inhérente aux deux énantiomères et la présence ou l'absence d'un pouvoir rotatoire, caractéristique macroscopique de l'échantillon de matière, mélange des deux énantiomères

Q9. Des erreurs ou des imprécisions pour l'attribution des signaux aux protons vinyliques H^i , H^j et H^k sont relevées. Curieusement dans de nombreuses copies, des signaux d'intégration 1 H ont été associés à plusieurs atomes d'hydrogène !

Q10. Question généralement bien traitée bien que, en ce qui concerne le mécanisme, certains candidats supposent que la pyridine déprotone un alcool en désaccord avec les données sur les pK_a des couples acido-basiques. Quelques candidats retournent les molécules sans changer l'orientation des atomes de carbone asymétriques ce qui conduit à écrire des stéréoisomères de la molécule attendue !

Q11. Confusion entre la notion d'énantiomérisation et de diastéréoisomérisation. Certains candidats invoquent la possibilité de séparer physiquement **10a** et **10b** alors que la question posée porte sur la détermination, par analyse RMN, de la proportion du **fragment I** et de son énantiomère après les avoir transformés en diastéréoisomères.

Q12. La loi de Biot est généralement connue (malgré quelques confusions entre le pouvoir rotatoire d'une solution et le pouvoir rotatoire spécifique des composés chiraux contenus dans la solution), mais mal maîtrisée. Un grand nombre de candidat ne prennent pas en compte l'énantiomère minoritaire dans la détermination du pouvoir rotatoire spécifique du **fragment I**.

Q13. Confusion entre la notion de chimiosélectivité et celle de stéréosélectivité pour certains candidats, menant à une discussion sur la face la plus encombrée.

Q14. La comparaison de la réactivité de **13a** et **13b** nécessite de s'appuyer sur les différences d'électronégativité entre Si, O et Cl d'une part et sur le fait que le sulfonate est, par ailleurs, un bon nucléofuge. La seconde des deux analyses est le plus souvent fournie.

Q15. La détermination de la variation du nombre d'oxydation (no) du carbone pour les deux atomes engagés dans la double liaison $\text{C}=\text{C}$ n'est pas systématiquement réalisée ou pose de sérieuses difficultés. Confusion entre oxydation/réduction et augmentation/diminution du no, certains candidats justifiant l'adjectif « oxydant » par l'ajout simplement d'oxygène.

Q16. La stratégie de synthèse du **document 1** est souvent bien comprise, ce qui conduit les candidats à souvent proposer un système aldéhyde/dérivé iodé/SAMP. La stéréochimie en revanche est mal maîtrisée. De très nombreux candidats proposent ainsi une stratégie de synthèse conduisant à former l'énantiomère de **17**, sans sembler s'en préoccuper ! Certains envisage une synthèse magnésienne sans utiliser les informations fournies dans le **document 1**.

Q17. Le mécanisme simplifié de la réduction de l'aldéhyde **17** avec NaBH_4 est parfois écrit de façon fort surprenante !

Q18. L'attribution des tâches et la détermination du temps de fin de réaction ne posent pas de problèmes. En revanche, la justification des positions relatives des tâches par analyse de la polarité et de la proticité, aussi bien des composés **17** et **18**, que de l'éluant et de la phase stationnaire est souvent absente. Les candidats qui abordent cette partie de la question ne semblent pas maîtriser le fait que la silice soit un support polaire et protique (en raison vraisemblablement de la formule donnée pour la silice dans laquelle les atomes d'hydrogène sont absents).

Q19. Certains candidats ne perçoivent pas le problème de chimiosélectivité rencontré si la débenzylation est réalisée en premier et l'obtention alors d'un diol dont il sera alors difficile de différencier les deux fonctions alcools. Ils invoquent pour certains la formation, lors de la débenzylation, de bromure de benzyle, susceptible de réagir avec l'une des fonctions alcools non protégées alors que l'hydrogénolyse d'éthers de benzyle conduit à l'alcool déprotégé et à du toluène....

Q20. Il est possible que la notion d'équivalent ne soit pas maîtrisée lorsque les candidats proposent un diolate issu d'une double déprotonation (nécessitant deux équivalents de NaH) pour [22].

Q21. Question généralement bien traitée.

Q22. Il est surprenant de lire dans certaines copies que la transformation d'un alcool ROH en iodoalcane RI nécessite d'utiliser l'iodométhane ou l'iodure de méthylmagnésium !!! Une séquence réactionnelle utilisant HI est souvent utilisée ; elle a été comptée juste même si elle n'est pas la plus appropriée.

Q23. À nouveau dans cette question, les pK_a ne sont pas correctement utilisées. L'emploi de deux équivalents de LDA n'a ainsi pas été compris par la majorité des candidats qui, au mieux, envisagent la formation d'un di-énolate de cétone et d'acide carboxylique sans envisager la déprotonation de l'acide carboxylique en sa base conjuguée (l'ion carboxylate) avec le premier équivalent de LDA. Le mécanisme de l'aldolisation est en revanche bien maîtrisé.

Q24. Il y a souvent une confusion entre les paramètres qui permettent d'optimiser le rendement nécessite en affectant la « thermodynamique » de la réaction et ceux qui vont influencer sur la cinétique, affectant le temps de réaction, sans éventuellement influencer sur le rendement. L'utilisation d'un appareil de Dean-Stark est souvent proposée.

Q25. L'utilisation du mCPBA comme agent d'époxydation est bien maîtrisée. Cependant, l'identification du sous-produit, résultant d'une double époxydation, en accord avec la formule brute, est mal perçue ; le plus souvent un diol ou un peroxyde sont proposés en désaccord avec la formule brute donnée !

Problème 2 : Le cyanure de potassium

Q26. Plusieurs candidats confondent les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques. La vérification de la stœchiométrie devient alors hasardeuse, certains candidats donnant un nombre différent de cations et d'anions.

Q27. La majorité des candidats confondent quantitatif (attente d'une valeur de solubilité ou de constante de dissolution) et qualitatif (analyse des interactions à l'origine de la dissolution du soluté dans l'eau – solvant).

Q28. L'attribution des surfaces d'isodensité des OM est généralement bien faite. Il y a en revanche confusion entre « anti-liant » et « non-liant ».

Q29. La configuration électronique de l'ion cyanure est trop souvent donnée avec des notations d'OA et non des OM. Le décompte des électrons, comme souligné dans la question **Q7** n'étant pas systématiquement réalisée, il y a des électrons en trop ou pas assez (structure radicalaire par exemple) dans la structure de Lewis de l'ion cyanure. La confrontation des modèles n'est pas faite avec le calcul de l'ordre de liaison.

- Q30.** Une des deux caractéristiques d'une solution tampon (pH de la solution qui n'évolue pas par dilution ou par ajout modéré d'acide ou de base) manque le plus souvent.
- Q31.** Cette question sur la préparation d'une solution tampon est rarement abordée. Pour les candidats qui ont traité cette question, la préparation d'une solution tampon correspond le plus souvent à une solution équimolaire d'acide et de sa base conjuguée !
- Q32.** Cette question est le plus souvent traitée mais la masse molaire du potassium n'est pas prise en compte dans la détermination de la quantité de matière correspondante à 1 kg de cyanure de potassium. La valeur du volume de solution est alors fautive. **Q33.** La détermination des pKa à l'aide de la lecture des frontières verticale du diagramme ne pose pas de réelles difficultés.
- Q34.** Cette question conduit à des raisonnements aberrants, certains candidats exprimant leur constante d'équilibre à partir de la valeur du pH et non à partir de la constante d'acidité précédemment déterminée et de celle de l'autoprotolyse de l'eau ! D'autres réponses (à partir du diagramme de prédominance ou du calcul du rapport des concentrations en acide cyanhydrique et ion cyanure) sont possibles et acceptées.
- Q35.** Question peu traitée. Certains candidats évoquent la transformation des ions cyanure selon une réaction acido-basique et non d'oxydoréduction comme attendu. Le calcul de la constante d'équilibre de la réaction correspondante est laborieux.
- Q36.** Beaucoup de réponses farfelues à cette question : ajout d'eau pour immerger les électrodes, dilution (mais sans plus de justification quant au pourquoi), étalonnage du voltmètre ! alors que le blocage cinétique par trempe ou/et refroidissement est attendu lorsqu'en cinétique, le suivi de concentration est réalisé par titrage chimique.
- Q37.** Le montage de potentiométrie (millivoltmètre relié à une électrode d'argent, indication de la concentration en ions Ag(I), et une électrode de référence) n'est manifestement pas bien maîtrisé.
- Q38.** L'équation de la réaction de précipitation des ions cyanure avec les ions argent Ag⁺, support du titrage, fait parfois intervenir des ions spectateurs. La détermination de la constante d'équilibre correspondante est parfois encore réalisée avec des valeurs de concentrations en ces ions.
- Q39.** La détermination des coordonnées du point expérimental correspondant à l'une des courbes de titrage pour laquelle le volume équivalent mesuré est de 9,62 mL est parfois donnée à partir d'une lecture du graphe de la **figure 10** et non par détermination de la concentration restante en ions cyanure à partir de ce volume équivalent.
- Q40.** La pH-métrie est trop souvent citée comme autre méthode physique de suivi du titrage. Lorsque la conductimétrie est abordée, les ions spectateurs ne sont pas pris en compte pour prévoir l'évolution de la courbe expérimentale et la détermination du volume équivalent à la rupture de pente des segments de $\sigma^{\text{corrigée}}(V)$.
- Q41.** La détermination de l'ordre partiel par rapport aux ions cyanure pose un problème à certains candidats qui utilisent la méthode « différentielle » et non « intégrale » pour justifier leur réponse. Trop souvent, l'unité de la constante cinétique est manquante ou fautive (s⁻¹).
- Q42.** Le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhénius est souvent oublié (l'inhomogénéité de la formule donnée ne posant manifestement pas de problème aux candidats). La loi est parfois confondue avec la relation de Van't Hoff. De trop nombreux ne réalisent pas une régression linéaire pour la détermination de l'énergie d'activation, se contentant de ne prendre que 2 points expérimentaux au hasard. L'unité de l'énergie d'activation est le plus souvent donnée en J (Joule) et non en J·mol⁻¹.
- Q43.** Comme à la question **Q15**, le calcul du nombre d'oxydation de l'or dans le complexe pose un problème à certains candidats alors qu'un raisonnement, basé sur la nature de la liaison, supposée ionique, entre Au^{z+} et 2 CN⁻, pourraient leur permettre, à partir de la charge globale du complexe, une détermination aisée.
- Q44.** Réaction d'oxydoréduction est le plus souvent confondue avec addition oxydante rencontrée dans certains cycles catalytiques de la chimie organométallique.
- Q45.** Des erreurs (de signe notamment ou d'inhomogénéité encore) sont relevées dans certaines réponses concernant la relation de Van't Hoff. Lorsque la relation est correcte, on note parfois des erreurs de raisonnement quant au rôle de la température.

- Q46.** Une cellule d'électrolyse est souvent confondue avec une pile présentant un pont salin et dont les bornes seraient reliées à un millivoltmètre. Il en va également de même avec la polarité des électrodes différente selon le fonctionnement récepteur – cellule d'électrolyse/générateur – pile.
- Q47.** On relève parfois des équations de réactions dans lesquelles il n'y a pas d'électrons échangés à la surface des électrodes. Une confusion des termes « anode/cathode » est également rencontrée dans certaines copies.
- Q48.** Le tracé de l'allure des courbes, dans le but de justifier la tension appliquée lors de l'électrolyse, ne s'appuie pas systématiquement sur un calcul de potentiel d'oxydoréduction à pH = 14, les potentiels standard étant fournis à pH = 0, puis une prise en compte des surpotentiels cathodique ou anodique.
- Q49.** Le plus souvent, l'utilisation de laine d'acier afin d'augmenter la surface de contact entre l'électrode et la solution et faciliter ainsi le transfert des électrons est généralement bien perçue. Il en est de même quant au choix, pour l'anode, du plomb plutôt que l'acier afin d'avoir le surpotentiel anodique le plus faible et ainsi appliquée une tension faible lors de l'électrolyse.
- Q50.** Souvent, lorsque cette dernière question est traitée, le rendement faradique n'est soit pas pris en compte, soit mal pris en compte pour le calcul de la durée de l'électrolyse correspondante à l'obtention de 1,0 g d'or.