PC

CONCOURS COMMUN INP

RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE

1 / REMARQUES GÉNÉRALES

Le sujet de chimie, filière PC, du CCINP 2026 est constitué de deux problèmes indépendants :
- le premier, de chimie inorganique, traite de l'élaboration du MIL-53(Al) ;
- le second, de chimie organique, aborde la synthèse de squelettes du type 1,3-oxazine.

L'usage des calculatrices est **interdit**. Des aides de calcul, essentiellement pour le premier problème, sont néanmoins fournies pour faciliter les applications numériques. Celles-ci ont pu être menées sans encombre, un nombre conséquent de candidats n'ayant pas renoncé à les mener à terme.

Les deux parties tentent un large spectre des différents thèmes de chimie abordés au cours des deux années de CPGE de la filière scientifique. Pour le premier problème, sont rencontrées les thématiques suivantes :
- culture scientifique générale ;
- atomistique ;
- diagramme *E*-pH de l'aluminium ;
- diagramme de phase isobare liquide-vapeur avec homoazéotrope ;
- électrolyse ;
- titrage acido-basique ;
- cinétique et thermodynamique en réacteur parfaitement agité continu adiabatique ;
- diagramme énergétique d'orbitales moléculaires.

Pour le second problème, les notions suivantes sont abordées :
- stéréochimie ;
- estérification de Fischer ;
- formation d'éther oxyde benzylique ;
- spectroscopies IR et RMN ^{1}H ;
- analyse d'un protocole expérimental ;
- formation de succinimide et N-alkylation ;
- hydroboration suivie d'une hydrolyse oxydante ;
- addition de Michael.

Le sujet comporte à la fois :
- des questions de cours telles que :
  - le tracé de courbes d'analyse thermique isobare, la notion d'homoazéotropie ou de cellule d'électrolyse pour la partie inorganique ;
  - le caractère dextrogyre, l'addition de Michael pour la partie organique ;

- des questions d'application directe du cours telles que :
    - la configuration électronique, la construction du diagramme *E*-pH de l'aluminium et l'exploitation des frontières, l'utilisation du diagramme pour l'analyse de l'instabilité thermodynamique de l'aluminium en milieu acide, la nature et la composition des phases dans les différents domaines d'un diagramme de phase isobare liquide-vapeur avec homoazéotrope, les théorèmes de l'horizontale et des moments chimiques, l'analyse d'un distillat et du résidu de distillation pour la partie inorganique ;
    - la détermination de stéréodescripteur, l'estérification de Fischer, la synthèse de Williamson, l'hydroboration suivie d'une hydrolyse oxydante d'un alcène pour la partie organique ;
- des études nécessitant davantage de réflexion comme :
    - l'analyse thermodynamique et cinétique des réactions électrochimiques pouvant avoir lieu à la surface d'une électrode d'une cellule d'électrolyse, la construction du diagramme énergétique d'orbitales moléculaires de l'anion hydroxyde et l'analyse d'interactions orbitalaires pour la première partie ;
    - l'analyse des caractéristiques physico-chimiques d'un solvant (DMF), l'écriture d'un mécanisme analogue à celui de formation d'un acétal à partir d'un hémi-acétal pour la seconde partie.

Quelques questions ne sont pas guidées et proposent aux, candidats des tâches relativement complexes qui nécessitent :

- la lecture et l'appropriation de documents aux formats divers : protocoles expérimentaux, schémas de structures ou représentations orbitalaires, données numériques ;
- la mise en place d'une stratégie pour exploiter ces informations et répondre à diverses questions liées à leur analyse.

De nombreuses questions étaient indépendantes et aucune question réellement bloquante. Les candidats ont ainsi eu la possibilité de traiter un maximum de questions avec l'opportunité de « rebondir » sur d'autres parties du sujet. L'ensemble des candidats ont abordé les deux problèmes mais en privilégiant, pour certains, le problème de chimie organique.

Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse est apportée à chaque question. Toutefois, deux questions en particulier sont très mal traitées :

- la première concerne l'analyse des réactions électrochimiques dans une cellule d'électrolyse ;
- la seconde porte sur l'exploitation d'un titrage d'une solution d'acides sulfurique et téréphtalique en vue de la détermination du rendement de l'hydrolyse basique du PET.

En chimie organique, les mécanismes réactionnels sont globalement écrits de manière rigoureuse. Toutefois, dans certaines copies, les actes élémentaires ne sont pas correctement équilibrés, les flèches courbes ne partant pas systématiquement d'un doublet d'électrons. En revanche, des difficultés ont pu être mises en évidence dans la prise en compte ou la justification des conditions opératoires. Trop de réponses ne sont pas assez explicites. De nombreuses imprécisions de langage sont relevées. Des justifications ou des conclusions sont erronées, voire absentes ou contradictoires dans une même phrase ce qui rend la lecture et la notation de la copie problématique. Ainsi, la circulation des électrons imposée par la polarité du générateur dans une cellule d'électrolyse en contradiction avec le fonctionnement de l'électrode en tant qu'anode ou cathode, l'acide sulfurique devenant « une base forte », l'hydrure de sodium un « réducteur »….

Une rédaction de qualité nécessite l'emploi de termes scientifiques adéquats. Or, certains candidats restent flous dans leurs éléments de réponse. L'examinateur doit, par exemple, deviner un calcul de nombre d'oxydation, la lecture de la composition de la phase liquide et vapeur à une certaine température, l'application du théorème des moments, des points dont la dénomination n'est pas précisée.

La rédaction et la présentation des copies sont hétérogènes. Il peut être conseillé aux candidats d'utiliser les brouillons pour élaborer un début de raisonnement afin d'éviter de trop nombreuses ratures.
L'énoncé essaie d'être le plus explicite possible afin de guider au mieux les candidats dans leur réflexion. Ainsi demander en **Q7** « d'interpréter les éventuelles ruptures de pente » dans une courbe d'analyse thermique ne nécessite pas obligatoirement un calcul de variance ou en **Q29** de « préciser les conditions pour lesquelles un montage Dean-Stark permettrait d'optimiser sa formation (la formation d'un ester) » ne doit pas amener de réponses sur le rôle du Dean-Stark….
Nous conseillons aux futurs candidats de prendre connaissance de l'ensemble du sujet et de lire attentivement chacune des questions. Par ailleurs, le contenu des annexes avec des informations importantes doit être pris en compte pour la résolution de certaines questions.
Enfin, les examinateurs encouragent les futurs préparationnaires à poursuivre leurs efforts d'assimilation et de compréhension des connaissances de cours abordées au fil des deux années de préparation.

2 / REMARQUES SPÉCIFIQUES

PROBLEME 1 : Les MOFs
Partie I – L'aluminium métallique

I.1 – Atomistique

Q1. Culture scientifique

Le nom d'Alfred Nobel est très peu cité, contrairement à celui de Lavoisier ou de Pierre et Marie Curie dont l'énoncé fait référence. Il y a encore moins d'allusions à ses travaux sur la dynamite….

Q2. Configuration électronique de l'aluminium

Il est attendu dans cette question une analyse de la construction de la classification périodique pour ses 3 premières lignes afin de déterminer le numéro atomique ou la configuration de l'aluminium dans son état fondamental. Un nombre non négligeable de candidats propose une configuration de type « $3s^2\ 3d^1$ » en désaccord avec le remplissage des orbitales 3*d* à partir de la 4e période.

I.2 – Préparation du nitrate d'aluminium nonahydrate à partir de déchets d'aluminium

Q3. Diagramme *E*-pH de l'aluminium

L'attribution des domaines du diagramme *E*-pH à une espèce devrait se justifier avec le nombre d'oxydation de Al à déterminer dans les différentes espèces et l'identification des couples acido-basiques ou d'un diagramme de prédominance/d'existence selon le pH. Des erreurs d'attribution pourraient être ainsi facilement évitées….

Q4. Exploitation des frontières du diagramme *E*-pH de l'aluminium

La détermination du potentiel standard d'oxydoréduction du couple Al^{3+}/Al, à partir du diagramme, nécessite la maîtrise de la formule de Nernst et celle des conventions de frontière. Beaucoup de candidats identifient ainsi le potentiel de frontière du couple au potentiel standard d'oxydoréduction. Quelques erreurs dans l'application numérique sont également observées.
En ce qui concerne la détermination de la constante globale β_4 de formation du complexe $[Al(OH)_4]^-$, il est nécessaire d'associer cette constante à l'équation de formation du complexe à partir de Al^{3+} et d'utiliser les 2 frontières verticales du diagramme. La première permet d'en déduire le produit de solubilité K_s de $Al(OH)_3$, la seconde indirectement la constante β_4 recherchée. Certains candidats utilisent le potentiel standard d'oxydoréduction donné pour le couple $[Al(OH)_4]^-/Al$ et celui de Al^{3+}/Al précédemment déterminé pour en déduire la valeur de β_4. Leur réponse est valorisée bien que l'énoncé demande d'utiliser uniquement le diagramme.

Q5. Exploitation du diagramme *E*-pH de l'aluminium

L'équation de la réaction d'oxydation de l'aluminium en milieu acide pose quelques difficultés. Souvent, les espèces $Al(OH)_3$ ou $[Al(OH)_4]^-$ apparaissent dans les équations proposées en contradiction avec le diagramme *E*-pH.

L'expression de la constante d'équilibre est parachutée lorsqu'elle est donnée, le plus souvent sans aucune justification et éventuellement fausse. À noter que les candidats ne sont pas sanctionnés s'ils utilisent une valeur erronée du potentiel standard d'oxydoréduction du couple Al^{3+}/Al.

Q6. Analyse du diagramme isobare liquide-vapeur eau/acide nitrique

De nombreuses erreurs sont relevées dans la composition des phases pour les domaines II et III. Trop de candidats écrivent l'existence d'une phase liquide pure coexistant avec une phase gazeuse dans ces domaines. Les courbes d'ébullition et de rosée sont quant à elles généralement bien nommées.

Q7. Courbes d'analyse thermique isobare d'échauffement

Il peut y avoir dans certaines copies des erreurs dans l'allure des courbes (courbes de refroidissement représentées au lieu de courbes d'échauffement) et la représentation d'un segment horizontal à la composition de 0,30 en HNO_3. La rupture de pente se justifie en raison du fait que la vaporisation est endothermique (notion très peu mentionnée) alors que l'évolution de la température nécessite un calcul du nombre de degrés de liberté (justification demandée explicitement à la question suivante pour la composition de l'homoazéotrope). Beaucoup de candidats justifient, par un calcul de variance, cette rupture de pente avec comme conclusion : « la variance diminue, donc la pente aussi » !!! Les températures de rupture de pente sont quant à elles correctement déterminées.

Q8. Homoazéotrope

Le terme « azéotrope » est maîtrisé mais les caractéristiques de ce point un peu moins. Dans la suite de la question, un calcul de variance et la détermination du nombre de degrés de liberté sont nécessaires. Peu de candidats font apparaître la relation particulière concernant la composition de la phase liquide égale à celle de la vapeur lorsque le système est diphasé (en lien avec les caractéristiques physiques de l'azéotrope). La réponse est le plus souvent connue mais le raisonnement pour obtenir la valeur le plus souvent faux. Les paramètres intensifs facteurs d'équilibre peuvent être mal recensés, les relations entre ces paramètres redondantes (2 égalités de composition pour l'eau et pour l'acide nitrique en phase vapeur et liquide, oubli des 2 lois d'action de masse…) pour obtenir une variance réduite nulle.

Q9. Application des théorèmes de l'horizontale et des moments

Cette question nécessite de lire les compositions des phases liquide et vapeur avec le théorème de l'horizontal puis d'appliquer le théorème des moments pour déterminer la masse de liquide et de vapeur. Certains candidats confondent ces masses avec celles de l'une des espèces en phase liquide ou vapeur. D'autres vont au-delà de l'énoncé en calculant les masse de chacune des espèces dans chacune des phases alors que cette question n'est pas posée. Ils perdent ainsi du temps et donc des points ! Souvent, une formule et des simplifications numériques extrêmes sont proposées.

Q10. Détermination de la composition du distillat et du résidu de distillation

Il y a des erreurs dans l'utilisation du diagramme pour la détermination de ces compositions ou le principe d'une distillation. Beaucoup de candidats répondent que le distillat contient l'acide nitrique pur, plus volatil que l'eau. Rares sont les candidats à déterminer la masse de résidu de distillation, contenant l'acide nitrique et l'eau (donc la solution acide), le distillat ne contenant que de l'eau, à partir de la composition de l'azéotrope et de la masse initiale d'acide nitrique qui se retrouve dans le distillat.

I.3 – Obtention de sels d'aluminium par électrolyse

Q11. Cellule d'électrolyse

De nombreuses incohérences sont relevées dans certains schémas proposés. La circulation des ions dans l'électrolyte et son rôle ne sont pas précisés. Certains candidats rajoutent dans leur schéma une électrode de référence, un milliampèremètre et un millivoltmètre confondant la cellule d'électrolyse avec le montage utilisé pour le tracé expérimental des courbes courant-potentiel.

L'augmentation de la solubilité de l'acide téréphtalique en milieu basique est le plus souvent correctement perçue, la justification, à nouveau, beaucoup moins claire à la lecture des copies. Le double rôle de la soude est mal perçu : elle augmente la solubilité de l'acide téréphtalique et sert d'électrolyte.

Q12. Équations des réactions électrochimiques

L'écriture correcte des équations électrochimiques nécessite de prendre en compte le milieu basique et le pH de l'électrolyte. Ainsi, d'après **Q3** (qui semble bien loin de cette question), Al (+III) est sous forme de complexe $[Al(OH)_4]^-$ et de cation Al^{3+} ou de $Al(OH)_3$. La réduction ou l'oxydation de l'eau ne peuvent pas mettre en jeu des ions hydrogène dans ce milieu.

Beaucoup de candidats omettent de préciser s'il s'agit des réactions électrochimiques ayant lieu à l'anode ou à la cathode. Par ailleurs, l'utilisation du symbole « = » au lieu d'une flèche « ⇀ » afin de distinguer l'espèce transformée de celle formée rend problématique la lecture des copies.

Q13. Détermination des potentiels d'oxydoréduction

La détermination des potentiels d'oxydoréduction, afin d'identifier les réactions électrochimiques pouvant avoir lieu lors de l'électrolyse du seul point de vue thermodynamique, nécessite l'utilisation de la formule de Nernst associée à l'écriture des ½ équations redox équilibrées, entre autres, avec des ions hydrogène (contrairement à ce qui a été fait à la question précédente). En effet, les potentiels standard d'oxydoréduction des couples redox de l'eau et de l'aluminium sont donnés à pH = 0. Beaucoup de candidats se trompent donc pour le couple $[Al(OH)_4]^-/Al$, un peu moins pour les couples de l'eau. D'autres se contentent d'analyser les potentiels standard sans prendre en compte la valeur du pH ou de rechercher une réaction d'oxydoréduction thermodynamiquement favorable…

Q14. Courbes courant-potentiel

Le tracé correct des courbes *i-E* est conditionné aux réponses données à la question précédente et la prise en compte des surpotentiels seuils. Il y a très peu de bonnes réponses complètes. L'équation de l'électrolyse est le plus souvent devinée à partir du texte d'introduction et non sur un raisonnement s'appuyant sur l'exploitation du diagramme *i-E* attendu.

Q15. Rendement faradique

L'écart entre valeur calculée et valeur réelle a bien fait penser à la résistance interne de la cellule mais la notion de chute ohmique a très souvent été remplacée par celle de perte par effet Joule. Rares sont les candidats à maîtriser que les surpotentiels fournis sont les surpotentiels seuils et non à l'intensité fixée. Par conséquent, peu de candidats discutent de cet aspect. Le calcul de la valeur du rendement faradique est le plus souvent correctement réalisé lorsqu'il est abordé (mais que très rarement). Celui de l'énergie massique est moins problématique…

Partie II – L'acide téréphtalique

II.1 – Présentation de l'acide téréphtalique et du PET

Q16. Groupe fonctionnel et monomères

La dénomination des groupes fonctionnels a la plupart du temps été bien maîtrisée contrairement aux structures des monomères à l'origine de la formation de macromolécules de PET.

Q17. Titrage

La plupart des candidats représentent le diagramme de prédominance des formes acido-basiques de l'acide téréphtalique. Toutefois, rares sont les candidats qui l'exploitent pour prévoir les équations des réactions supports du titrage. Ainsi, de très nombreux candidats assimilent les 2 volumes équivalents au titrage successif des 2 acidités de l'acide téréphtalique en contradiction avec les valeurs de pH relevées et l'écart de pK_a inférieur à 4 pour ces deux acidités. Beaucoup de candidats interprètent l'évolution de la conductivité par la diminution ou l'augmentation d'espèces ioniques mais, là aussi sans pour autant exploiter.

Q18. Rendement de l'hydrolyse du PET

La détermination du rendement de la réaction d'hydrolyse du PET correctement menées ne se rencontre que dans de très rares copies, le traitement de cette question étant conditionné à la précédente.

Q19. Concentration en sortie du RPAC

Certaines erreurs sont relevées dans la définition du taux de conversion et donc de son utilisation. Un nombre non négligeable de candidats aborde dès cette question, la question de cinétique qui suit. Des concentrations en sortie en Al^{3+} de 0,8 mol/L sont données au lieu de 0,2 mol/L attendue.

Q20. Cinétique dans un RPAC

La démonstration de l'expression du temps de passage est connue même si certains candidats parachutent une formule, malheureusement le plus souvent fausse.

Q21. Bilan thermique dans un RPAC adiabatique

Très peu de candidats établissement la formule à partir d'un bilan énergétique mettant en jeu les flux molaires et les enthalpies molaires. Le plus souvent, il faut se contenter d'une formule établie dans le cas du réacteur fermée.

Q22. Représentation des OM

C'est une question généralement bien abordée. Toutefois, la majorité des candidats ne précisent pas avec les critères énergétique et de symétrie que l'interaction est possible. Le caractère liant, non-liant des OM est le plus souvent donné. Dans certaines copies, les orbitales atomiques de l'aluminium n'apparaissent pas au centre du fragment L4 mais le plus souvent juxtaposées au fragment.

Q23. Diagramme énergétique des OM du ligand hydroxo

Le plus souvent, le diagramme ressemble à celui du dioxygène, ce qui dénote là encore un manque de discernement et des réponses apprises par cœur. Certains candidats ne prennent pas en compte l'orbitale 2s de l'oxygène pour la construction des OM.

Q24. Orbitales frontalières

Cette question est correctement traitée lorsque les 2 précédentes l'ont été. Elle nécessite d'identifier dans un premier temps les orbitales frontalières HO et BV du complexe et du ligand et donc pour cela un décompte correct des électrons de valence. Puis, de façon qualitative en l'absence de valeur énergétique, d'identifier une interaction entre la BV du complexe (électrophile) et la HO du ligand (nucléophile) afin de schématiser l'interaction possible.

Q25. Ligand pontant

La présence de 2 OM HO dégénérées était susceptible d'interpréter le caractère pontant du ligand. Ce résultat n'est pas perçu par les candidats.

PROBLÈME 2 : Synthèse de 1,3–oxazines

Partie I – Formation d'un succinimide à partir de l'acide (+)-tartrique

I.1 – Étude stéréochimique de l'acide (+)-tartrique

Q26. Stéréochimie et nomenclature

Le stéréodescripteur des deux centres stéréogènes est le plus souvent correctement déterminé, le classement des 4 substituants selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog un peu moins. En revanche, la nomenclature et l'identification des fonctions prioritaires posent problème à grand nombre de candidats.

Q27. Stéréoisomères de l'acide tartrique

Peu de candidats remarquent l'existence d'un composé *méso* achiral ou alors ce n'est pas le bon stéréoisomère qui est identifié comme étant achiral. De nombreuses erreurs sont donc relevées dans le nombre de stéréoisomères de configuration de l'acide tartrique.

Q28. Activité optique

La mention « + » est clairement explicitée, beaucoup de candidats précisant que son énantiomère est donc lévogyre. Très peu remarquent que le composé *méso* achiral ne présente pas d'activité optique.

I.2 – Transformation de l'acide (+)-tartrique

Q29. Estérification de Fischer

Les conditions opératoires pour réaliser l'estérification de Fischer sont généralement maîtrisées. Toutefois, certaines incohérences peuvent être relevées comme l'utilisation d'eau comme solvant et la nécessité de l'éliminer avec le Dean-Stark ou encore des oublis tels que la nécessité d'opérer en présence d'un catalyseur acide. Certains candidats proposent également l'utilisation de soude et de chloroéthane… Le Dean-Stark remplit son rôle si un solvant, non miscible à l'eau et moins dense que l'eau, est utilisé. Il faut également s'assurer que la température de l'hétéroazéotrope eau – solvant est inférieure à celle des réactifs et plus particulièrement celle de l'éthanol qui est le plus volatil. La réponse donnée le plus souvent par les candidats portent sur l'intérêt du Dean-Stark et non sur son fonctionnement…

Q30. Formation d'éther benzylique

La fonction éther-oxyde est le plus souvent confondue avec la fonction ester. Les conditions de la synthèse de Williamson sont généralement maîtrisées. Cependant, le rôle de NaH conduit à des erreurs. Il peut être perçu comme un réducteur, voire un acide. L'activation de la nucléophilie de l'alcool lors de sa transformation en alcoolate est peu mentionnée. Le mécanisme demandé est le plus souvent correctement écrit malgré les incohérences précédentes.

Q31. Rôle du DMF

Le DMF est le plus souvent confondu avec une base, un acide, un catalyseur… Les candidats qui identifient son implication en tant que solvant ne justifient pas ses principales propriétés physico-

chimiques. La plupart se contentent d'affirmer qu'il s'agit d'un solvant polaire car de moment dipolaire non-nul mais sans essayer d'interpréter cette propriété avec l'écriture d'un schéma de Lewis, de formes mésomères limites…. La nécessité de ce type de solvant dans la synthèse de Williamson et des conditions opératoires proposées est mal perçue.

Q32. Mécanisme de type S_N

Le mécanisme est le plus souvent bien écrit, soit de type S_N2, soit de type S_N1 avec une justification de la stabilité du carbocation benzylique. L'activité optique conservée est bien perçue mais certains candidats l'attribuent à un mécanisme de type S_N2 et donc une transformation stéréosélective et non, au fait que les centres stéréogènes ne sont pas affectés lors de la formation des éthers benzyliques.

Q33. Analyse du spectre RMN ^1H

Les différents signaux sont correctement attribués, leur multiplicité pas forcément justifiée. Beaucoup de termes impropres à la notion de couplage sont relevés (protons « voisins », protons « interagissant »…). À noter que l'énoncé n'imposait pas de numérotation. Aux candidats alors d'en proposer une pour faciliter la correction et la lecture de la copie. La plus simple s'appuie sur une représentation de la molécule dont le spectre est à analyser et sur un « étiquetage » des atomes de carbone ou des protons avec une lettre en regroupant les protons magnétiquement équivalents.

I.3 – Formation du succinimide 4

Q34. Saponification

Le terme de « saponification » n'est globalement pas connu de tous les candidats, la réaction elle-même n'étant pas identifiée au vu de la structure proposée pour **2** (anhydre, le plus souvent, et non un diacide carboxylique).

Q35. Mélange hydro-alcoolique

Comme pour le DMF, le mélange eau-éthanol, en tant que solvant, n'est pas clairement perçu, l'intérêt d'un tel mélange étant de dissoudre dans l'eau un composé ionique, la lithine monohydrate, et dans l'éthanol le composé **1**. L'eau et l'éthanol étant miscibles, les 2 réactifs sont alors dans une même phase. Beaucoup de candidats pensent que la présence d'éthanol permet un déplacement d'état d'équilibre ! De même, il ne vient pas à l'esprit des candidats que l'élimination de l'éthanol facilite l'extraction de la phase aqueuse du diacide carboxylique **2**. Beaucoup de candidats pensent qu'il s'agit d'éviter une estérification…

Q36. Acidification et extraction

Le rôle de l'acidification en vue de l'obtention du diacide est généralement bien compris ainsi que la multiplication des extractions en vue d'augmenter la quantité de produit récupérée par déplacement de l'équilibre de partage. À noter que dans certaines copies, l'extraction est confondue avec un lavage !!!

Q37. Lavage

Le relargage est souvent bien explicité. Cependant, l'objectif recherché est de limiter la solubilité du diacide **2** en phase aqueuse lors du lavage avec la solution saturée en NaCl et d'éviter ainsi son transfert vers la phase aqueuse. Ce transfert serait facilité avec de l'eau. De nombreux candidats pensent qu'il n'y a pas du tout d'eau dans la saumure !!!! Le choix d'éviter le lavage à l'eau est généralement justifié par un risque de réaction parasite et non par un entraînement du diacide formé dans l'eau...

Q38. Structure de l'anhydride et insaturations

Le calcul du nombre d'insaturations n'est pas connu ou alors la formule proposée pour l'anhydride **2bis** ne tient pas compte de cette valeur. Par ailleurs, le groupe fonctionnel « anhydride » ne semble pas faire partie des connaissances d'une majorité des candidats. Des erreurs de stéréochimie au niveau de la représentation spatiale de **2bis** sont parfois relevées.

Q39. Formation du succinimide

La question est généralement bien traitée mais la présence d'eau ne semble pas alerter les candidats quant à l'hydrolyse de l'anhydride.

Q40. Méthoxybenzylamine

Question bien traitée, les candidats maîtrisent les différents pictogrammes. Toutefois, si la toxicité est souvent mise en avant, le fait que le composé soit liquide et donc plus facile à manipuler que NH_3 gazeux n'a pas été très souvent mentionné.

Partie II – Formation de 1,3-oxazines

II.1 – Tentative de transformation du succinimide 4 en composé 7

Q41. Choix de la base

La dualité basicité/nucléophilie n'est pas évidente pour la plupart des candidats. La plupart ne s'appuient que sur les valeurs de pK_a pour le choix de la base. La nature de la base est donc rarement correcte car les étudiants commettent des erreurs d'appréciation sur la valeur du pK_a du succinimide (confondu avec celui d'une simple amine) et se questionnent peu sur les réactions parasites que certaines espèces de la liste, en tant que nucléophiles, peuvent induire.

Q42. Anion du succinimide

L'anion **4bis** issu du succinimide est bien représenté ainsi que ses formes mésomères limites.

Q43. Choix de l'électrophile

Là encore, la dualité anion/nucléophile n'est pas bien maîtrisée puisqu'un nombre non négligeable de candidats proposent le bromure de propénylmagnésium à opposer à l'anion **4bis**.

Q44. Analyse infrarouge

Question généralement correctement traitée. Toutefois, certains candidats attribuent une vibration de liaison à un groupe fonctionnel pouvant présenter plusieurs liaisons et non à une liaison interatomique…

Q45. Mécanismes

Les mécanismes d'addition nucléophile sont généralement bien écrits. Toutefois, pour le second mécanisme, quelques candidats proposent un mécanisme de type S_N.

II.2 – Formation du précurseur de l'oxa-Michael

Q46. Imidazole

Peu de problèmes pour identifier le site basique de l'imidazole, un peu plus pour justifier ce caractère. Son rôle, de façon surprenante, n'est pas évident pour la majorité des candidats. Beaucoup imaginent qu'il active la nucléophile de l'alcool en le transformant en alcoolate.

Q47. 9-BBN

L'encombrement stérique du 9-BBN est bien perçue. Toutefois, la notion de régiosélectivité est confondue avec celle de stéréosélectivité ou de chimiosélectivité.

Q48. Séquence réactionnelle

Les conditions opératoires de la séquence, oxydation ménagée suivie d'une condensation aldolique sont connues et les données correctement utilisées. À regretter, l'absence de chauffage pour la crotonisation, aussi bien en milieu acide que basique, pour nombre de candidats.

II.3 – Réaction de formation de 1,3-oxazine selon une oxa-Michael

Q49. Addition de Michael

Le mécanisme de l'addition de Michael est bien écrit. Cependant, la plupart des erreurs résident dans les structures de la buténone ou la régiosélectivité de la déprotonation de la cyclopenta-1,3-dione.

Q50. Diastéréoisomère

La structure du stéréoisomère de **12** est correctement représentée. Toutefois, la relation de stéréoisomérie n'est pas évidente pour tous les candidats. En revanche, la conséquence sur la séparation physique l'est.

3 / CONCLUSION

De nombreuses questions sont très proches du cours. D'autres, par leur formulation, ont pu dérouter nombre de candidats. Nous insistons, à nouveau, sur la nécessité d'acquérir des connaissances solides afin d'élaborer un raisonnement ne relevant pas du « petit bonheur la chance »…